



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

v3 70973

UNIVERSITE DE METZ

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR

MENTION CHIMIE, CHIMIE-PHYSIQUE

PAR

MOHAMED DARIF

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHASE PLASTIQUE DES CHARBONS

Soutenue le 8 juillet 1991
devant la commission d'examen

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1991 0225
Cote	S/M3 91/11
Loc	Magasin

Examineurs :

Mme D.CAGNIANT	: Professeur Emérite Université de METZ
(rapporteur)	
MM	
G. FURDIN	: Professeur, Université de NANCY1
J. F. GENY	: Ingénieur au Centre de Pyrolyse de MARIENAU
J. N. ROUZAUD	: Chargé de Recherches CRMD-CNRS ORLEANS
(rapporteur)	
J. V. WEBER	: Maître de conférence, Université de METZ
(Directeur de thèse)	

Laboratoire de Chimie Organique

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Organique de METZ dirigé par Monsieur J. V. WEBER. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa gentillesse, sa confiance, ses conseils et pour le temps qu'il m'a consacré à l'élaboration et à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé grâce à l'apport financier du GS "Pyrolyse" (CNRS). Qu'il me soit permis de remercier ici son directeur Monsieur J. N. ROUZAUD pour sa confiance, sa collaboration, ses critiques amicales, ses encouragements, son assistance lors de mes séjours à Orléans et qui a mis à ma disposition la technique de la Microscopie électronique à transmission; je le remercie de sa présence dans ce jury.

Je remercie vivement Madame le Professeur D. CAGNIANT de sa collaboration de ses critiques et de ses conseils. Je la remercie de sa présence dans ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur G. FURDIN de l'Université de NANCY I pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Monsieur E. YAX Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM), partenaire industriel du GS "Pyrolyse", trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses critiques, ses encouragements et sa confiance. J'adresse également mes remerciements à Messieurs J. F. GENY et J. M. DUCHENE Ingénieurs du CPM pour leurs sympathies, les fructueuses discussions que nous avons eues et l'attention qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J. F. GENY pour avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier d'adresser mes sincères remerciements à tous les ingénieurs, secrétaires et techniciens du CPM.

Je remercie Monsieur le Professeur D. PAQUER Directeur du Laboratoire de Chimie Organique de m'avoir accepté dans son laboratoire. Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du Laboratoire, Professeurs, Maîtres de conférences et techniciens.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur M. SCHNEIDER Maître de conférences de son aide en informatique au cours de ce travail. Je remercie enfin M^{lle} Michèle CURCI pour son aide à la correction de ce mémoire.

Que mes camarades chercheurs trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur sympathie et amitié.

Le progrès ne vaut que s'il
est partagé par tous
Pub. T.V

Que **ma mère, mon frère Abdeljalil, ma sœur, ma belle sœur et mon neveu** trouvent dans ce mémoire l'aboutissement d'un sacrifice qui m'a éloigné d'eux. Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à mon **frère Abdellah et sa famille** pour l'aide qu'ils m'ont accordée au cours de mon DEA.

A **Melle LAUMOND Nathalie**, mes remerciements pour sa patience et son soutien moral tout au long de ces derniers mois.

AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude de la phase plastique des charbons et l'effet des additifs hydrocarbonés sur cette phase (en co-pyrolyse).

Il rentre dans le cadre de l'un des thèmes principaux de recherches du laboratoire de chimie organique consacré à la valorisation du charbon.

La réalisation de ce travail a été rendue possible grâce au soutien du GS "Pyrolyse des charbons", aux collaborations avec CRMD-CNRS d'ORLEANS (Dr. J .N. ROUZAUD), le Professeur Emérite Mme D. CAGNIANT (Université de METZ) et le Centre de Pyrolyse de Marienau (Mr. J. M. DUCHENE et Dr. J. F. GENY).

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1- Le charbon	1
2- Les utilisations des charbons	3
3- La phase plastique des charbons	5
Références Bibliographiques	6

BIBLIOGRAPHIE

I. <i>INTRODUCTION</i>	7
II. <i>ASPECT PHYSIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE</i>	
II.1. Deux techniques classiques de caractérisation de la phase plastique	8
- La plastométrie	8
- Le dilatomètre	12
II.2. Fusion des charbons et thermoplasticité	14
II.3. Rôle physique des volatils dans la phase plastique	16
- Le gonflement	16
- La poussée	17
- La contraction	18
II.4. Effets de paramètres physiques sur les propriétés de la phase plastique	
- Effet de la pression externe	18
- Effet de la loi de chauffe	20
II.5. Phase plastique et composition macérales des charbons	21
II.6. Aspect physique conclusion	22
III. <i>ASPECT CHIMIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE</i>	
III.1. Théorie du métaplaste	23
III.2. Structure macromoléculaire des charbons et pyrolyse	26
III.3. Modèle biphasique et extraction	28
IV. <i>ETUDE CINETIQUE</i>	31

V.	LA COPYROLYSE	33
V.1.	La modulation des propriétés physico-chimiques de la phase plastique	34
V.2.	Accroissement du rendement en co-produits	38
V.3.	Amélioration des conditions de cokéfaction.	38
VI.	DOMAINE DE TEMPERATURE: 350-500°C ET PROCEDES DE VALORISATION DES CHARBONS	
VI.1.	La liquéfaction (et hydroliquéfaction)	39
VI.2.	Combustion - Gaséification	40
VII	METHODES D'INVESTIGATION PHYSICO-CHIMIQUES DES PROPRIETES DE LA PHASE PLASTIQUE	
VII.1.	Les microscopies optique et électronique	41
VII.2.	Méthodes réologiques (plastométrie)	41
VII.3.	Méthodes dilatométriques	41
VII.4.	Résonance magnétique nucléaire	42
VII.5.	Spectroscopie Infra-Rouge par Transformé de Fourier	43
VII.6.	Spectroscopie E. S. R.	44
VII.7.	Les méthodes thermiques d'analyses	45
	Conclusion	46
	Références bibliographiques	47

Annexe bibliographique

NOMBRES DONNEURS ET ACCEPTEURS D'HYDROGENE

1-	Significations et mesures des Da et Aa	53
2-	Variations de Da et Aa en fonction du rang des charbons	54
3-	Applications aux réactions de carbonisation	55
4-	Relation entre Da-Aa et texture optique des cokes de copyrolyse charbon-brai	56
5-	Da-Aa dissolution de mesophase dans les brais	58
	Références bibliographiques	59

CARACTERISATION DES ADDITIFS

I	<i>INTRODUCTION</i>	60
II	<i>CARACTERISATIONS DES ADDITIFS-METHODES UTILISEES</i>	
	II.1. Origine des produits	63
	II.2. Méthodes spectroscopiques et chromatographiques	
	- Spectroscopie Infra-Rouge (IR)	64
	- Résonance magnétique nucléaire (RMN)	65
	+ RMN 1H	
	+ RMN C13	
	- Etude chromatographique	68
	+ Fractionnement SAPA	
	+ Fractionnement par extrographie	
	- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
	II.3. Propriétés physico-chimiques	
	- Nombre donneur d'hydrogène (Da)	70
	- Masse moyenne en nombre (Mn)	70
	- Pourcentage d'insoluble dans le toluène (%IT).....	70
	- Indice d'hydroxyle (IOH)	72
III	<i>CLASSEMENT DES ADDITIFS</i>	
	III.1. Groupement des variables initiales dans les facteurs	74
	III.2. Examen du nuage des individus	76
	III.3. Quelques corrélations entre les propriétés chimiques, ...	77
	spectroscopiques,physico-chimiques et chromatographiques	
	Conclusion	79
	Références bibliographiques	80

CARACTERISATION DE BRAIS CHARBONNIERS SELON LEURS ORIGINES PAR L'ETUDE DE LEURS COURBES DE POTENTIEL REDOX

Introduction	82
Résultats et discussion	82
Conclusion	85
Partie expérimentale	86
Références bibliographiques	87

COPYROLYSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COPYROLYSE: CORRELATION ENTRE LES DONNES ANALYTIQUES DES ADDITIFS ET LA TEXTURE OPTIQUE DU COKE RESULTANT

Abstract	88
Introduction	88
Partie expérimentale	89
Co-carbonisation et examen des cokes	90
Données analytiques sur les additifs	91
Résultats et discussion	
<i>Partie I.</i> Classification des additifs selon leur activité en copyrolyse ..	92
<i>Partie II.</i> Corrélation des propriétés physico-chimiques et textures. .	95
optique des semi-cokes	
Conclusion	96
Références bibliographiques	97

INTERACTION ENTRE CHARBONS ET ADDITIFS BITUMINEUX A L'EVIDENCE DE LA PLASTOMETRIE GIESELER

Abstract	98
Introduction	98
Partie expérimentale	99
Discussion	
1- Effet fluidifiant des additifs.....	101
2- Relations fluidité-textures optiques des semi-cokes et cokes de.....	103
copyrolyse	
Conclusions	108
Références bibliographiques	109

ETUDES RHEOLOGIQUES

I.	INTRODUCTION	111
II.	REPETABILITE	
	II.1. Partie expérimentale	113
	II.2. Résultats	114
III.	ETUDE DE LA REVERSIBILITE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE LA PHASE PLASTIQUE	
	III.1. Partie expérimentale	114
IV.	ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA FLUIDITE DE MELANGES BRAI-CHARBONS EN ISOTHERME	
	IV.1. Partie expérimentale	116
	IV.2. Résultats	118
	IV.3. Evolution des D_a et A_a des mélanges	124
	IV.4. Discussion-Conclusion	130
	Références bibliographiques	133

EXTRACTION A LA N-METHYL-2-PYRROLYDINONE

I.	EXTRACTION A LA NMP	
	- Expériences et résultats	134
	- Solubilité dans le THF des extraits à la NMP	140
II.	FLUIDITE - EXTRACTION	141
	- Résultats et discussion	144
	Conclusion	151

III. COMPORTEMENT THERMIQUE DES CHARBONS ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)	
-Introduction	153
+ Analyse microtexturale	
+ Analyse des cokes	
- Expériences et résultats	156
- Pyrolyse des extraits et résidus à la NMP	158
- Copyrolyse Me+Rütgers	162
Conclusion	166
Références bibliographiques	167

QUELQUES APPLICATIONS AU FOUR 400KG

Expériences et résultats	169
--------------------------------	-----

CONCLUSION GENERALE	175
----------------------------------	-----

ANNEXE

Annexe 1

Partie expérimentale

- Préparation de l'échantillon	179
- Loi de chauffe	179
- Mesure des Da (ou de Aa)	180
- Principe du calcul de Da et Aa	180
Répétabilité des résultats (et comparaison des méthodes)	182
Etude cinétique de l'évolution de Da et Aa en fonction du temps lors d'un traitement thermique isotherme à 400°C	184
Discussion	186
Relation avec la co-pyrolyse	187
Références bibliographiques	190

Annexe 2

Variables étudiés en ACP	191
--------------------------------	-----

Liste des tableaux	192
---------------------------------	-----

Liste des figures	195
--------------------------------	-----

INTRODUCTION

1. Le charbon

Le charbon peut être défini comme une masse stratifiée compacte de débris végétaux qui a été modifiée chimiquement et physiquement par des agents naturels, complétée par des petites quantités de matière minérale (1,2). La houillification est le processus par lequel ces restes fossiles de plantes, sédimentés et compactés, se transforment progressivement en charbon. Le charbon est un matériau complexe et hétérogène composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'un peu de soufre, d'azote et de minéraux. Les constituants du charbon, identifiables par une simple analyse visuelle à l'aide d'un microscope métallographique se nomment les macéraux. Ils ne présentent pas de formes cristallines caractéristiques et n'ont pas de composition chimique constante. On connaît trois groupes de macéraux: l'exinite, la vitrinite et l'inertinite. Les différents macéraux sont rassemblés dans le tableau. I.1 ci dessous.

Groupe macéral	macéral	submacérale
VITRINITE	Télinite Collinite Vitrodétrinite	Télinite 1 Télinite 2 Télocollinite Gélocollonite Desmocollinite Corpocollinite
EXINITE (Liptinite)	Sporinite Cutinite Résinite Alginite Subérinite Fluorinite Bituminite Exudutinite Liptodétrinite	
INERTINITE	Fusinite Semi-fusinite Micrinite Macrinite Sclérotinite Inertodétrinite	Pyro-fusinite Dégrado-fusinite Fungosclérotinite

Tableau. I. 1. Classification des macéraux (3)

Les différents macéraux sont classés selon:

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

Un certain nombre de paramètres caractéristiques évoluent de manière continue et monotone au cours de la fossilisation. On peut citer notamment: les teneurs en carbone, hydrogène, oxygène, le pouvoir réflecteur de la vitrinite, la teneur en matières volatiles, le degré d'aromaticité et le pouvoir calorifique, d'où la notion de degré de houillification ou rang d'un charbon. Industriellement, les paramètres de rang couramment utilisés pour caractériser un charbon sont le pouvoir réflecteur de la vitrinite et le taux de matières volatiles. On tend de plus en plus à abandonner le second paramètre, car il s'agit d'une mesure globale qui est liée au type de charbon et qui ne fait pas la différence entre un charbon pur et un mélange. La figure. I. 1 ci dessous représente la variation du rapport O/C en fonction du rapport H/C des 3 types de kérogènes et des charbons.

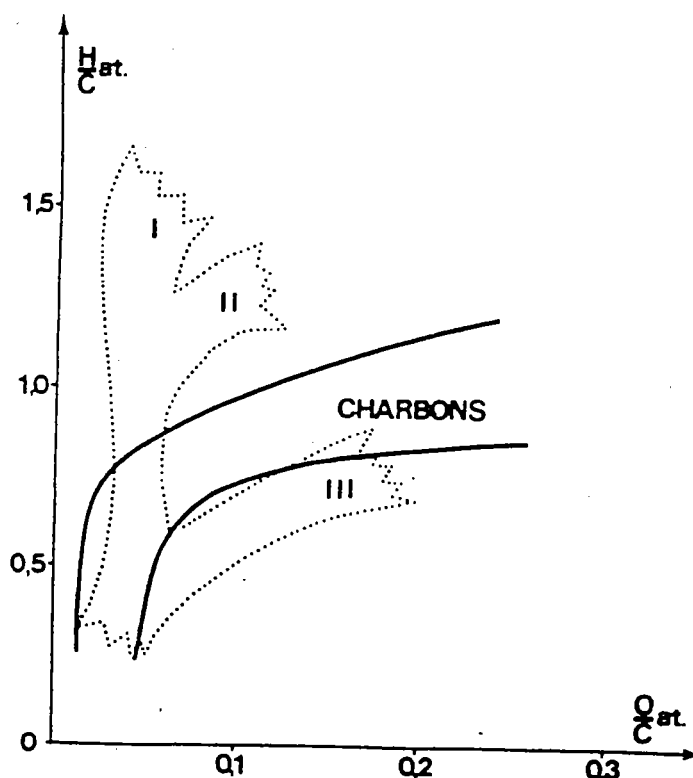


Figure. I. 1. Diagramme de Van Krevelen des kérogènes et des charbons (1)

2. Les utilisations du charbon

Les réserves de charbon, la plus abondante des ressources énergétiques naturelles, représentent environ 240 années de consommation contre 50 et 40 pour le pétrole et le gaz naturel respectivement (4,5). Il est le mieux réparti géographiquement des combustibles fossiles. Il couvre actuellement le tiers de la consommation mondiale d'énergie primaire (6). Si environ 85% du charbon produit sert à la production d'énergie primaire (électricité, vapeur, chauffage industriel, urbain et domestique), le reste est carbonisé, essentiellement en coke métallurgique, avec co-production de bases carbochimiques (gaz, benzol, goudrons) (7). Rappelons aussi que les brais charbonniers, résidus de la distillation des goudrons, sont parmi les matières premières des matériaux carbonés: graphite, composites carbone-carbone et fibres de carbone (8).

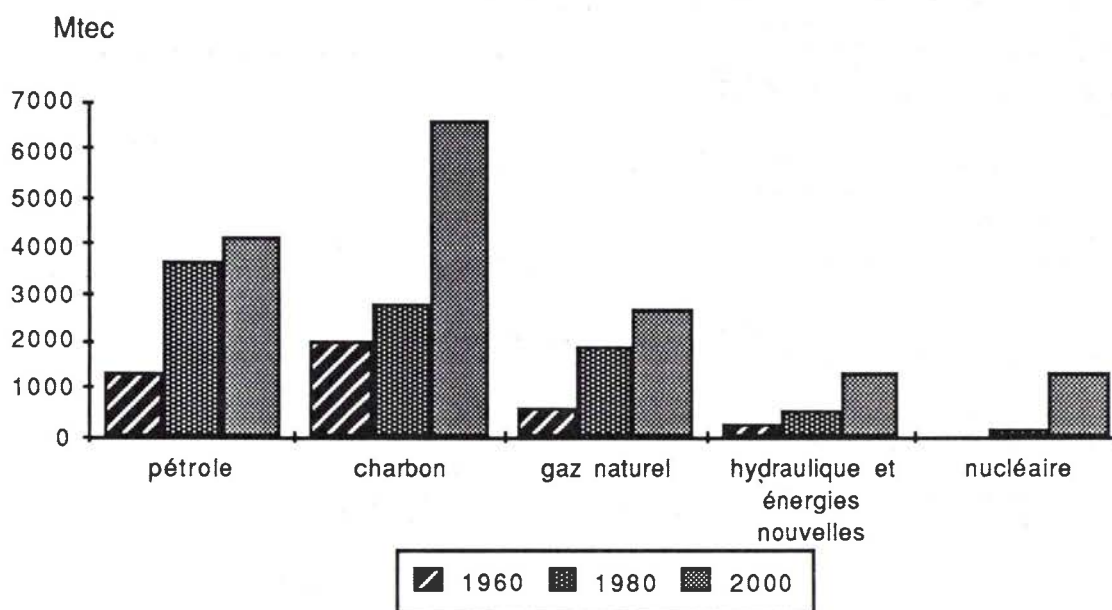


Figure. I. 2. Evolution de la consommation mondiale d'énergie par source entre: 1960 et 2000, en millions de tonnes équivalent charbon (Mtec) (9)

On peut considérer que les charbons cokéfiant se situent dans la fourchette de pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) 0,8 - 1,7 %, ce qui correspond à des teneurs en carbone comprises entre 82 et 90 %. Ces charbons utilisables pour la production de coke métallurgique passent tous par une "phase" de fusion entre 350 et 500°C appelée "**phase plastique**" lorsqu'on les chauffe à l'abri de l'air. Les propriétés des cokes obtenus dépendent pour une large part des propriétés physico-chimiques de cette phase plastique.

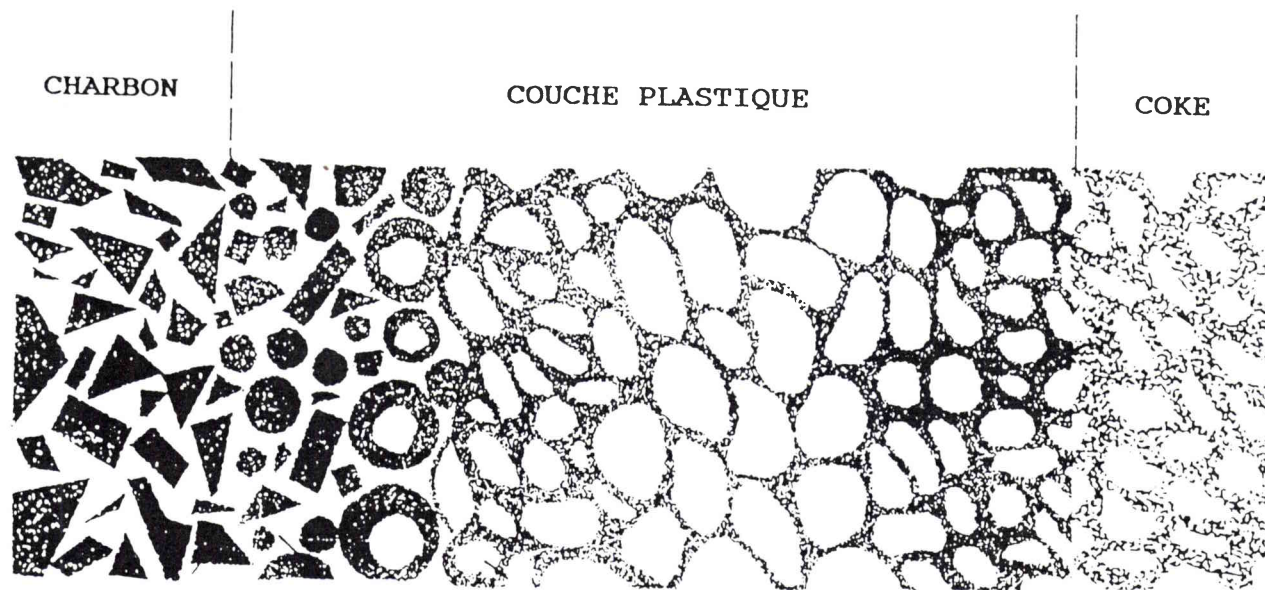


Figure. I. 3. Morphologie de la couche plastique

3. La phase plastique des charbons

Les propriétés physico-chimiques de la phase plastique jouent un rôle important sur les caractéristiques des cokes ou semi-cokes résultants, en particulier leur texture (10). Parmi ces propriétés, la fluidité de la phase plastique des charbons est une propriété physique essentielle pour l'obtention de cokes ou semi-cokes à texture optique anisotrope (10). Ceci s'explique d'une part par la nécessité d'une viscosité suffisante pour permettre le réarrangement des unités structurales de base (USB) du charbon (11,12) et d'autre part pour favoriser les transferts de masse et de chaleur dans le milieu. La croissance du coût des charbons cokéfiant conduit actuellement à l'élaboration de pâtes à coke complexes, mélanges de charbons non cokéfiants, cokéfiants et résidus hydrocarbonés nommés dans la suite additifs bitumineux. Dans ce cas, ces additifs sont utilisés comme fluidifiants dans la phase plastique. Plusieurs mécanismes sont actuellement discutés pour expliquer les transformations charbons - phase plastique - semi-coke durant la pyrolyse (10,15). Si le rôle des additifs dans le processus de cokéfaction est connu depuis longtemps (13), les relations entre les propriétés des additifs et leur réactivité dans la phase plastique sont encore mal précisées (14). Il était dès lors utile de faire la synthèse entre des connaissances affirmées sur la phase plastique, l'émergence de concepts nouveaux concernant la réactivité chimique des additifs vis à vis des charbons, par exemple, et les techniques d'analyses modernes des additifs.

Le plan de l'exposé que nous avons adopté est le suivant:

- I) Etude bibliographique
- II) Caractérisation des additifs utilisés en copyrolyse
- III) Copyrolyse
 - relation fluidité /anisotropie des cokes et semi-cokes
 - relation fluidité / composition chimique de la phase plastique
- IV) Etudes rhéologiques isothermes
- V) Extraction des charbons par la NMP/relation avec la phase plastique-Comportement thermique MET
- VI) Application au Four 400 Kg
- VII) Conclusion

Références bibliographiques

1. D. W. VAN KREVELEN, Coal Elsevier, Amsterdam (1961).
2. W. FRANCIS, Coal, Arnold, London (1961).
3. Cokiers de l'Utilisation du charbon, vol.12, "Aspects fondamentaux de la Science du charbon, CODETEC, CERCHARD, Edition Techniq, (1989).
4. F. BENDER, Erdöl und Kohle, 34 (4), 155, (1981).
5. P. CHICHE, Entropie, 5, 113, (1983).
6. G. LANDRIEU, Revue de l'Energie, 414, 903, (1989).
7. E. YAX, "Prospective en copyrolyse et hydropyrolyse industrielle des charbons", Colloque de Metz, 18 - 19 Mars (1985).
8. C. RICHNER, Mémoire CNAM, Université de Metz (1986).
9. Encyclopedia Universalis, Ed. P. F. BAUMERGER, France .S. A., vol 5, 375, (1989).
10. H. MARSH et R. MENENDEZ, Fuel Process. Techn, 20, 269, (1988).
11. J. N. ROUZAUD, D. VOGT et A. OBERLIN, Fuel Process. Techn, 20, 143, (1988).
12. J. W. LARSEN, Fuel Process. Techn, 20, 13, (1988).
13. M. HIGUCHI, M. IZUKA, K. KURODA, N. KAKAYAMA et H. SAITO, "Coke quality required for operation of large blastfurnace, Coal, Coke and the blastfurnace", The Metals Society, London, (1978).
14. O. ABEL, R. ROSSE, K. BRATEK, H. LORSON et H. H. OELLERT, Erdöl und Khole, 41, (1988), 211.
15. J. N. ROUZAUD, Coal Characterisation for conversion process 1989, Elsevier, Ed. W. PRINS, K. A. NATER, H. A. G. CHERMIN et J. A. MOULIJN, Amsterdam, 55, (1990).

LA PHASE PLASTIQUE DES CHARBONS

BIBLIOGRAPHIE

I- INTRODUCTION.

Un charbon chauffé entre 350 et 500°C sous atmosphère inerte subit une série de transformations physiques et chimiques. Le charbon se ramollit et devient plus ou moins plastique dans un premier temps, puis se dépolymérise avec évolution de matières volatiles et après un intervalle de temps variable, dépendant de la nature du charbon et de la loi de chauffe, se resolidifie en un solide (le semi-coke) (1). Cet état de fluidité dans lequel coexistent une phase liquide, une phase gazeuse et une phase solide (inerte et minéraux) est appelé phase plastique (2). La fluidité des charbons est liée notamment au rang des charbons (voir figure I. 4). Certains charbons de haut rang (Matières Volatiles < 16%) et de bas rang (Matières Volatiles > 40%) ne présentent pratiquement plus de phase plastique (3).

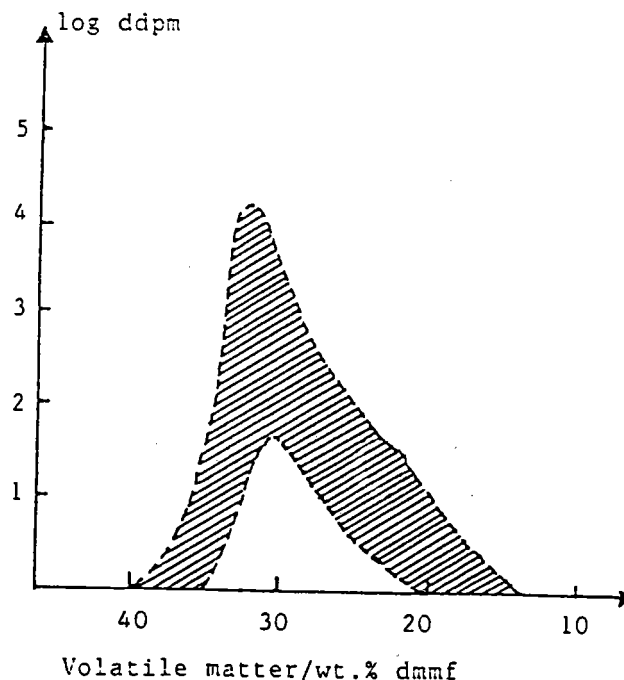


Figure. I. 4. Variation de la fluidité maximale en fonction du pourcentage de matière volatile des charbons (4)

Les propriétés physiques et chimiques de la phase plastique jouent un rôle très important dans les différentes utilisations des charbons (cokéfaction, combustion, liquéfaction et gazéification). Rappelons par exemple que la porosité et la texture des cokes, et donc leurs propriétés physiques et chimiques, sont liées à la fluidité de la phase plastique du charbon ou du mélange de charbons parent (4). Ceci a conduit à une définition de charbons à cokes (métallurgiques) en fonction de leur fluidité et de leur rang (5).

Les mécanismes physiques et chimiques intervenant dans la phase plastique sont complexes, ceci explique que la compréhension du phénomène n'est pas encore complète. Dans la présente partie bibliographique, nous traiterons donc de la phase plastique successivement sous son aspect physique et sous son aspect chimique. Il est cependant illusoire de dissocier ces deux aspects du phénomène. C'est pourquoi nous ferons, lorsqu'il le sera nécessaire, la synthèse entre deux aspects. Nous décrirons ensuite des méthodes physico-chimiques récentes d'investigation de la phase plastique (dont certaines prometteuses). Enfin nous terminerons en décrivant le rôle de certains additifs bitumineux sur la phase plastique des charbons. C'est le domaine de la co-pyrolyse.

II- ASPECT PHYSIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE.

Les grandeurs physiques mesurables dans la phase plastique sont peu nombreuses, par contre différents tests ont été imaginés qui permettent de caractériser la phase plastique par des coefficients numériques. Citons: la rhéologie du milieu, les propriétés de transfert de masse (perméabilité, coefficients de diffusion), la dilatation et la contraction du milieu, etc...

Nous décrirons tout d'abord deux techniques globales classiques, relativement rapides permettant de suivre et de prévoir l'évolution des propriétés rhéologiques et de gonflement des charbons durant la cokéfaction: la plastométrie et la dilatométrie.

II.1- Deux techniques classiques de caractérisation de la phase plastique

La Plastométrie

Il y a plusieurs types de plastomètres: soit à couple constant (GIESELER) soit à couple variable (Plastomètre Davis, Plastomètre Brabender) qui sont en principe des viscosimètres adaptés à la mesure des viscosités élevées que présentent généralement les charbons à l'état " fondu". Le plastomètre Gieseler a été imaginé par Gieseler, une variante en a été proposée à l'ASTM (American Society for Testing and Materials) (6,7). L'analyse plastométrique Gieseler est une méthode qui permet d'étudier la résistance opposée à la rotation d'un équipement mobile, placé au sein d'une masse de charbon soumise à une loi de chauffe déterminée. Le Plastomètre Gieseler possède un creuset métallique permettant de chauffer à

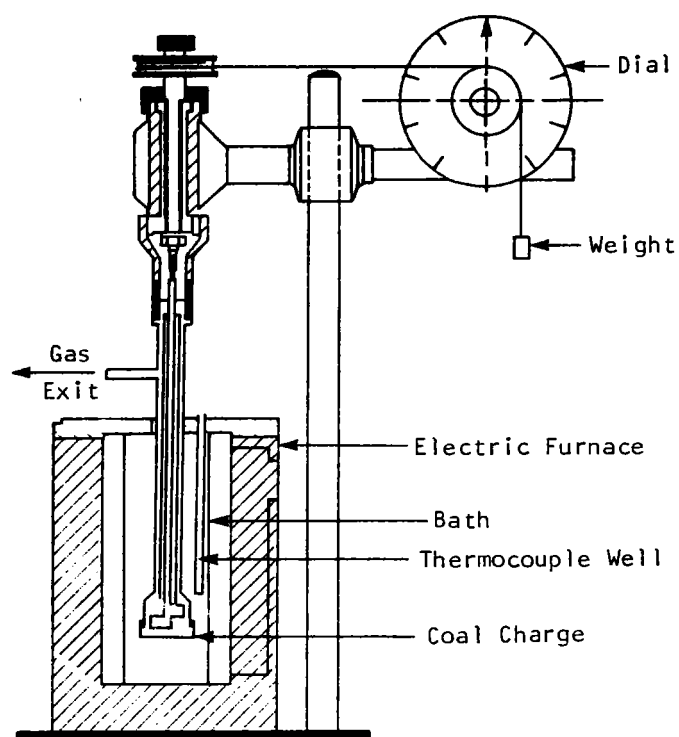


Figure. I. 5. Schéma simplifié du Plastomètre Gieseler.

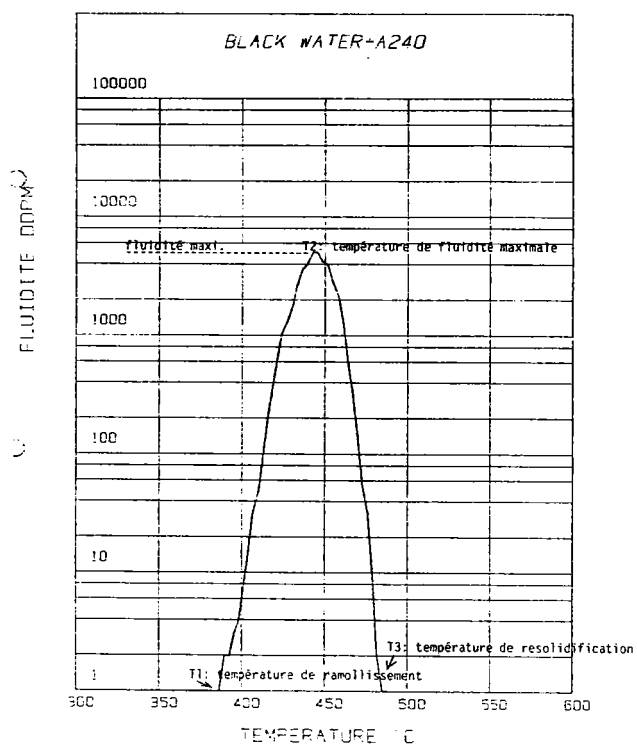


Figure. I. 6. Courbe caractéristique du Plastomètre Gieseler.

l'abri de l'air (*) environ 5 g de charbon pulvérisé à une granulométrie $< 0,5$ mm. Dans le charbon se trouve un petit agitateur muni de pales qui est sollicité par un couple constant faible, de 10^{-5} Nm, produit par un poids attaché à un fil autour de l'axe. Ce couple est assez faible pour ne pas faire tourner l'agitateur quand le charbon est dans l'état solide.

L'essai standard se fait en chauffant le charbon à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 300 et 600°C (le plastomètre est représenté sur la page ci-contre). Quand on atteint une certaine température et le plus souvent comprise entre 350 et 400°C (Température de fusion T_1), l'agitateur commence à tourner très lentement et la mesure (de sa vitesse de rotation) est effectuée par une cellule photoélectrique reliée à un ordinateur. La vitesse de rotation de l'agitateur augmente au fur et à mesure que la température croît et atteint un maximum pour une température de l'ordre de 450 à 480°C (température de maximum de fluidité T_2). Elle décroît ensuite assez rapidement et l'agitateur s'arrête définitivement bloqué dans le semi-coke, le plus souvent avant 500°C (température de resolidification T_3). Aucun traitement thermique ultérieur n'est capable de provoquer à nouveau une rotation. La courbe de la fluidité mesurée est généralement donnée dans un échelle semi-logarithmique en dial division par minute (ddpm) en fonction de la température. Cette courbe qui est souvent asymétrique fournit les informations suivantes: (voir la figure. I. 6. sur la page ci-contre).

- Fluidité maximum (ddpm);
- T_1 : température de ramollissement;
- T_2 : température de maximum de fluidité;
- T_3 : température de resolidification.

Certaines études de plastométrie non standard sont menées en isotherme (8). Dans ce cas les avantages sont:

- des pentes de cokéfaction et de fusion des courbes isothermes linéaires;
- la mesure de la durée de vie de la phase plastique en isotherme;
- l'estimation de l'énergie d'activation du maximum de fluidité.

(Nous développerons ces points dans le chapitre IV)

La mesure de la viscosité réelle de la phase plastique n'est pas réalisée par plastométrie. Cependant les différentes mesures plastométriques permettent, avec une reproductibilité certes limitée, de suivre l'évolution de la rhéologie du milieu polyphasique complexe (liquide, solide, gaz) qu'est la phase plastique.

(*) Certains auteurs n'excluent cependant pas la possibilité de l'oxydation des mélanges dans la phase plastique durant l'analyse plastométrique (8 ,9).

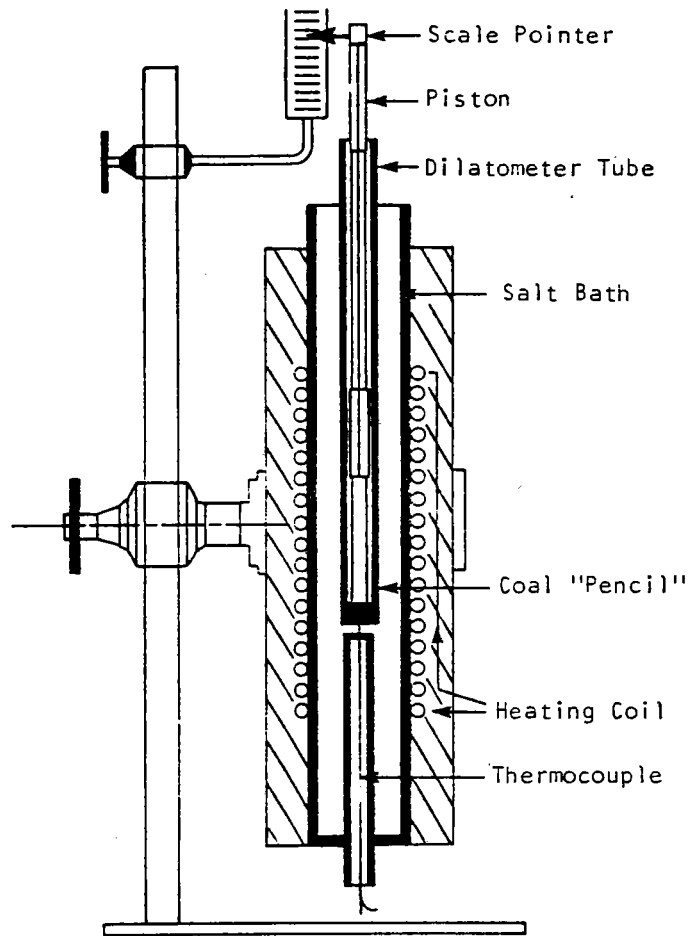


Figure. I. 7. Schéma simplifié du dilatomètre Audibert - Arnu

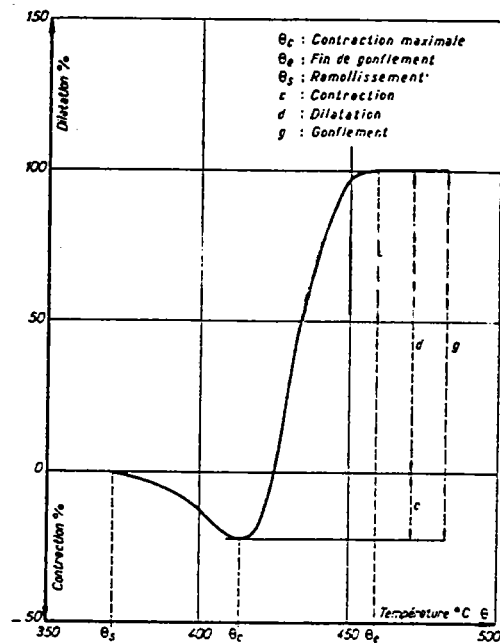


Figure. I.8. Courbe caractéristique du dilatomètre Audibert - Arnu.

Notons aussi que certaines relations cohérentes entre elles, ont été déterminées entre fluidité (F) mesurée par plastométrie et viscosité (η) apparente mesurée par rhéométrie. Selon W. Lloyd (9)

$$\ln (\eta \text{ en poise}) = 16,2789 - 0,96787 \ln F \text{ (ddpm)}$$

De cette relation, il découle que la fluidité entre 1 et 25.000 ddpm correspond à une viscosité apparente entre 12.000.000 et 700 poises respectivement.

Toujours dans le but de déterminer une relation entre fluidité et viscosité, d'autres auteurs proposent la relation suivante:

$$\log F \text{ (ddpm)} = 6,26 - 1,010 \log (\text{Pa. s}) \quad 1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ Pa.s}$$

Il s'ensuit la correspondance:

$$1 \text{ ddpm} = 0,91 \text{ centipoises} .$$

$$25000 \text{ ddpm} = 49 \text{ centipoises} .$$

Les valeurs calculées à partir de données de fluidité en centipoises sont rapportées respectivement par Stephens (10) et Van Krevelen (1). L'accord est très satisfaisant, l'équivalence simplifiée suivante proposée par Stephens (10).

$$1 \text{ ddpm} = 10^6 \text{ Psi.}$$

Rappelons que l'unité légale de la viscosité est la poise.

Une autre propriété capitale des charbons, au cours de la pyrolyse, est la dilatation et la contraction

Le Dilatomètre

Dans les mesures au dilatomètre, on place le piston sur le charbon dont on suit les déplacements au moyen d'un dispositif approprié, amplificateur ou non. Il faut distinguer deux étapes:

- 1- Le comportement du charbon au cours du ramollissement et de la fusion;
- 2- L'évolution du semi-coke au delà de la température de resolidification (contraction).

Il y a plusieurs types de dilatomètres, soit ceux qui permettent d'étudier seulement le premier phénomène (Dilatomètre Audibert-Arnu, le dilatomètre Sheffield, le dilatomètre Hoffman), soit ceux qui permettent d'étudier aussi le second phénomène (le dilatomètre Chevenard-Journier, le dilatomètre du Cerchar). Le dilatomètre Audibert-Arnu (qui a été normalisé sur le plan international (11,12)) est constitué par un tube fermé à une extrémité, de 8 mm de diamètre dans lequel coulisse librement un piston. Le charbon est placé dans le tube.

Au cours du chauffage, le gonflement du charbon peut être suivi par le déplacement du piston. Afin de pouvoir mieux saisir les phases initiales de la fusion, le charbon pulvérisé n'est pas introduit en vrac mais comprimé au préalable sous forme d'un petit cylindre d'environ 60 mm de longueur et 6 mm de diamètre. La faible plasticité que possèdent les charbons à froid permet au charbon comprimé d'avoir une certaine cohésion si la compression est énergique. On observe alors, dans une première phase, l'affaissement du charbon comprimé qui est dû au ramollissement des grains qui s'agglutinent les uns aux autres et se tassent sous le poids du piston. La libération des matières volatiles balance ensuite cet effet et provoque une augmentation du volume initial. L'amplitude de la contraction, celle de la dilatation et les températures auxquelles les phénomènes ont lieu caractérisent les charbons et permettent leur classification.

La superposition pour un charbon des résultats obtenus par plastométrie et dilatométrie (figure. I. 9) montre que le début de ramollissement coïncide approximativement avec le début de rotation au Plastomètre et la fin du gonflement avec l'arrêt de la rotation (13). Cette coïncidence n'est pas rigoureuse puisque le ramollissement et la solidification sont des phénomènes progressifs.

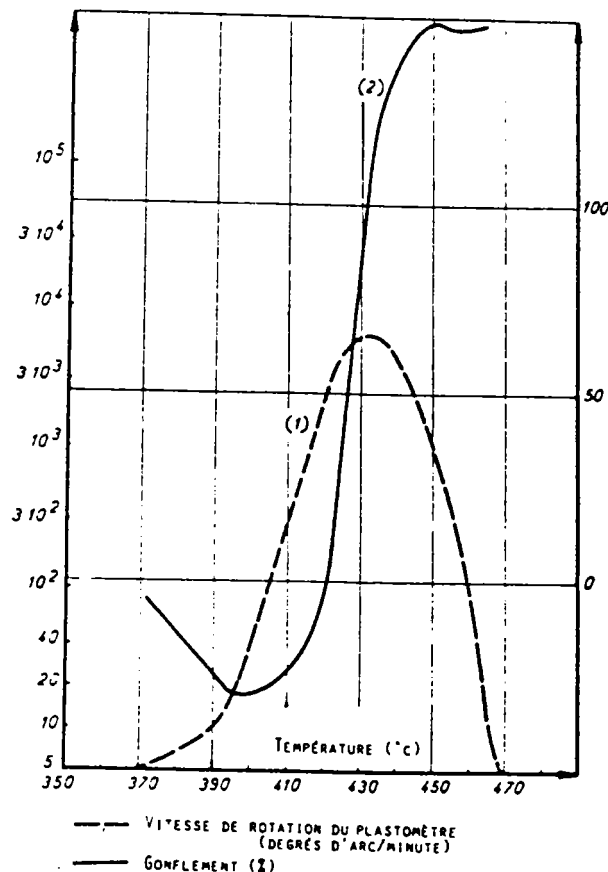


Figure. I. 9. Relation entre la plasticité (courbe 1) et le gonflement (courbe 2) d'un charbon (13)

Dans le domaine de la phase plastique, l'aspect physique du phénomène semble avoir lieu dans la zone proche de la fusion (début du ramollissement).

II.2- Fusion des charbons et thermoplasticité

Partant des constatations de la quasi invariance de la température de ramollissement vis-à-vis du rang des charbons et de la variation des températures de maximum de fluidité, de resolidification en fonction du rang du charbon (14), comme le montre la figure. I. 10 ci-dessous, Waters et al.(14) ont fait l'hypothèse que le ramollissement serait un processus physique, de fusion classique par rupture de liaisons faibles, séparé du processus de décomposition chimique.

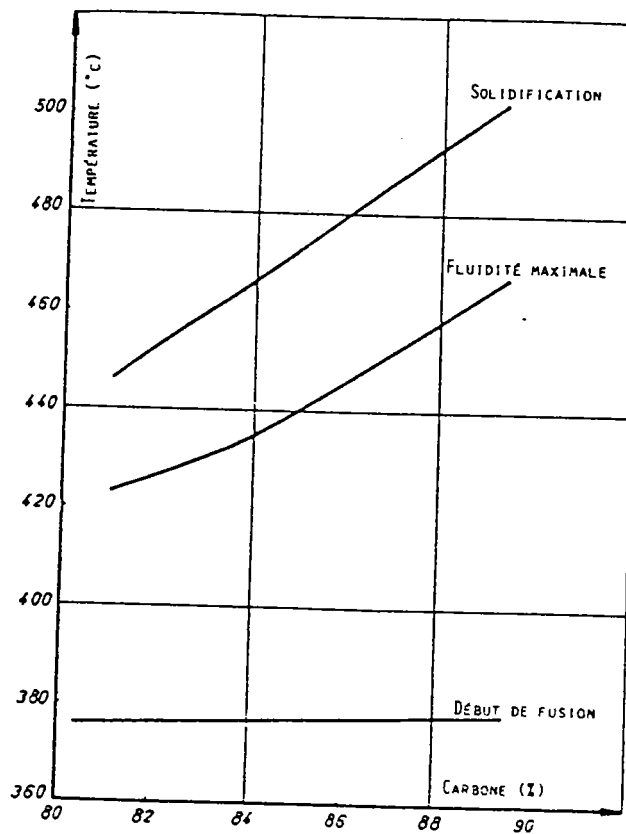
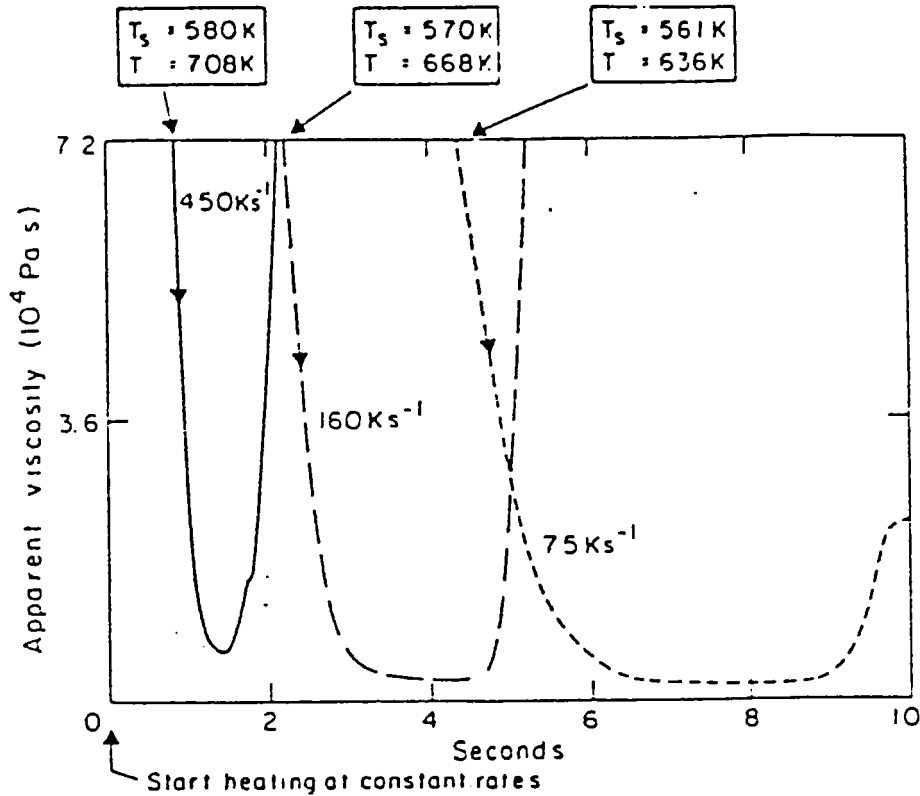


Figure. I. 10. Evolution des températures caractéristiques des charbons en fonction du pourcentage de carbone (13,15)

La répétition de cycles fusion/refroidissement dans le premier stade de la phase plastique affecte peu le comportement ultérieur des charbons (comme la fluidité maximale par exemple).

De tels résultats, d'après ces auteurs, impliquent la réversibilité du début de la fusion et donc la **thermoplasticité** du charbon, à ce stade de sa transformation (14). Ceci est confirmé dans des travaux plus récents montrant qu'il y a un effet mineur de la loi de chauffe sur la température de ramollissement du charbon tandis que pour la température de resolidification, l'effet est marqué (15, 16, 17, 18).



Avec:

T_s : Température de ramollissement

T : Température de resolidification

Figure.I. 11. Effet de lois de chauffe très rapides sur les caractéristiques de la phase plastique (17)

En résumé on peut retenir que (14):

- 1) **Le ramollissement réversible lors des cycles de chauffage** tant que l'avancement des réactions de pyrolyse (très lentes en dessous de 370 - 380°C) reste faible;
- 2) **La température de début de ramollissement dépend peu de la constitution chimique** dans le domaine de 20 à 38 % de matières volatiles, alors que toutes les autres températures caractéristiques de la pyrolyse croissent avec le rang;

3) La température de début de ramollissement dépend peu de la vitesse de chauffe alors que tout phénomène lié à la pyrolyse évolue suivant une loi logarithmique en fonction de cette vitesse.

Ces observations conduisent à attribuer le début du ramollissement à un ***phénomène purement physique***, de type thermoplasticité.

II.3- Rôle physique des matières volatiles dans la phase plastique

Nous avons vu précédemment qu'après la fusion initiale des charbons (phénomène physique) les réactions de dépolymérisation conduisent à la formation d'une phase " liquide" et d'une phase gazeuse. Les propriétés physiques (et chimiques) de la phase plastique vont être en partie influencées par la phase gazeuse. De plus, les propriétés physiques des solides dans le four à coke (coke, semi-coke et charbons) vont aussi jouer un rôle sur les transferts gazeux (notamment la perméabilité des solides). Un phénomène aussi important que la poussée dans les fours à coke est directement relié à la formation et à l'évolution des gaz durant la phase plastique.

Notons cependant que le départ des produits volatils (gaz et goudrons) peut influencer directement la composition de la phase plastique. En effet, la rétention des goudrons (par augmentation de la pression, par exemple) peut augmenter la proportion de métaplaste. Voilà par exemple l'influence d'un effet physique (perméabilité des solides) sur la composition chimique du métaplaste.

Rappelons que la température est l'un des paramètres important sur la composition des volatils issus de la pyrolyse des charbons (19). Les volatils sont formés par décomposition des produits issus du charbon puis par une série de réactions secondaires en phase vapeur. Nous reviendrons dans la suite sur ces points. Une des premières conséquences de la formation des volatils est le gonflement.

Le Gonflement

Le gonflement peut s'interpréter directement par l'observation microscopiques:

1. la germination et la croissance de bulles de formes plus ou moins sphéroïdales à l'intérieur des grains de charbon et surtout les plus gros, est une conséquence de la formation de composés volatils qui n'ont pas d'issue pour se dégager;
2. le contour extérieur des grains qui se déforment sous l'action des forces de pression interne.

Les grains se dilatent donc. Subsistent entre eux des vides plus ou moins importants, appelés "pores intergranulaires" permettant le drainage des gaz de pyrolyse. Ces pores sont de forme moins régulière que les cavités intragranulaires que constituent les bulles de gaz à l'intérieur d'un grain plastique.

Si le charbon est peu plastique à la vitesse de chauffe utilisée, les grains sont peu gonflés par des bulles et donc faiblement agglutinés les uns aux autres sauf si la pression aux interfaces est élevée, ce qui est le cas des 3/4 gras. Après resolidification, le coke est peu cohérent et le gonflement d'ensemble restera faible ou nul.

L'évolution est différente si le charbon est plastique. Les grains sont plus gonflants ce qui entrainera la fermeture des pores intragranulaires. Les gaz de pyrolyse ne peuvent plus s'échapper librement et la pression augmente dans les pores intragranulaires en provoquant un gonflement d'ensemble de la masse de charbon (19). Des études récentes ont tenté de préciser les mécanismes des transferts de masse liquide et solide (20, 21, 22, 23). Anthony et al (24, 25) et Russel (26) considèrent que la pyrolyse des particules de charbon par dévolatilisation rapide comporte la formation de deux types de volatils précurseurs, **réactifs et non réactifs**. Les volatils non réactifs sont ceux qui sont éjectés de façon explosive et les volatils réactifs sont ceux libérés à partir d'une particule par des mécanismes d'évaporation et de diffusion.

Une des autres conséquences importantes de la formation des volatils est la poussée.

La Poussée

Au cours de la carbonisation, la poussée est supposée découler d'un gonflement du charbon sous l'action de la pression développée par les matières volatiles enfermées dans la couche plastique (27). Deux voies ont été préférentiellement suivies pour étudier ce phénomène: mesurer directement l'expansion volumique d'un échantillon (test Koppers) ou mesurer la pression apparaissant dans une charge carbonisée à volume constant (test Nedelmann).

Les mesures de températures et de pression de gaz dans un four à paroi mobile ont permis de faire les constatations suivantes:

1. Pour une température au cœur de la charge inférieure à 350°C, il se forme deux couches plastiques, parallèles aux piédroits du four. Durant cette période, il subsiste, dans la partie centrale du four, une certaine quantité de charbon non encore ramolli;
2. Pour une température au cœur supérieure à 350°C, un autre effet apparaît. Les deux couches plastiques se rencontrent dans le plan médian et forment une couche plastique unique, mais de largeur double. Les gaz ont donc, en moyenne, une épaisseur double à traverser, d'où une plus grande perte de charge et une montée brusque de la pression qui est d'ailleurs accentuée par la vaporisation de goudrons produits pendant la phase précédente et recondensés

dans la partie médiane, ce qui entraîne le phénomène de la poussée.

Rappelons que la densité de chargement joue un rôle très important. Cet effet a été signalé par de nombreux auteurs (28, 29, 30).

En résumé les volatils issus de la dépolymérisation du réseau macromoléculaire (et / ou de la phase moléculaire) et qui sont les gaz primaires et ceux formés par réactions secondaires influent de manière directe sur la phase plastique:

- en modifiant la quantité de la phase fluide (dans ce cas l'effet de la pression est considérable);

- en effectuant des transferts de masse et d'énergie, soit vers le cœur du four, soit vers le coke.

Nous avons signalé qu'une partie des goudrons va imprégner le charbon. Dans ce cas, on parlera d'autoadjuvage du charbon. Il y aura donc, dans ce cas, modification de la phase plastique des charbons par les goudrons de ces charbons.

Rappelons cependant qu'il semble admis que la majeure partie des volatils (de 75 à 90% des matières volatiles totales) (31) sort par le côté chaud, traverse la couche de coke et chemine le long du piédroit. La perméabilité des cokes est donc, dans ce cas, une des propriétés essentielles pour le cheminement des matières volatiles.

La Contraction

Dans la phase finale de la carbonisation, le (semi-) coke se contracte, ce qui provoque sa fissuration et entraîne le retrait. Les charbons dits "poussants" présentent généralement un retrait assez faible. La contraction des semi - cokes au dessus de la resolidification est naturellement une conséquence de départ des matières volatiles résiduelles. Des études récentes (27) ont donné des corrélations entre la contraction et le taux de matières volatiles, entre la contraction et la poussée. Les figures.I.12 et I.13 ci-contre illustrent ces corrélations (27).

II.4- Effets de paramètres physiques sur les propriétés de la phase plastique

Effet de la pression externe

Il est connu que les charbons fusibles sont plus sensibles à la pression externe que les charbons non fusibles (19). Peters et al ont montré que le pourcentage des volatiles diminue avec la croissance de la pression dans la pyrolyse de charbons bitumineux (32, 33). L'effet

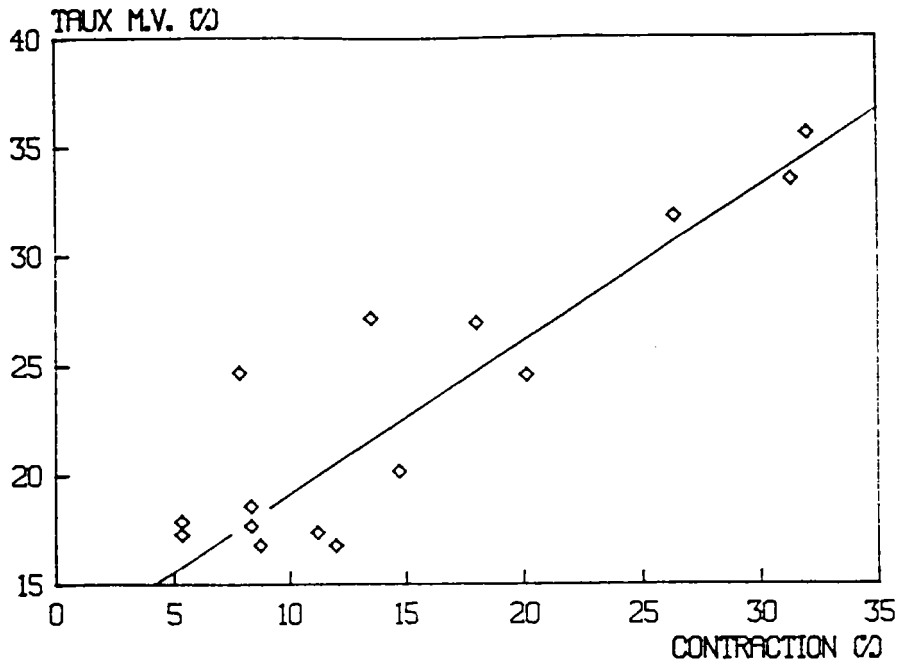


Figure. I. 12. Corrélation entre la contraction finale et le taux de matières volatiles .

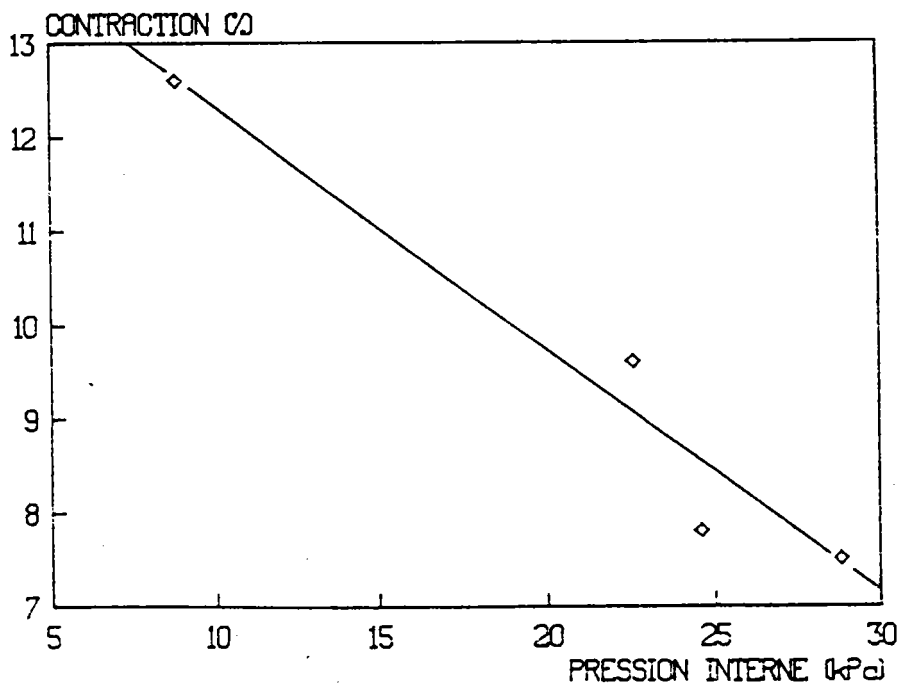


Figure. I. 13. Corrélation entre contraction et poussée .

de la pression est évidemment de réduire la volatilisation des goudrons et d'augmenter ainsi la quantité du métaplaste. Une forte augmentation de pression conduit aussi à des craquages secondaires, ce qui donne un rendement en coke supérieure.

Effet de la loi de chauffe

Les propriétés associées à la pyrolyse des charbons telles que le gonflement, la pression et la perméabilité aux gaz dépendent de la viscosité (ou plasticité) du charbon. Si la viscosité change, les propriétés associées avec elle changeront aussi (34). Quand la vitesse de chauffe croît, la zone de plasticité s'étend vers les hautes températures et la plasticité elle-même augmente très vite (13). Par une augmentation de la loi de chauffe, l'équilibre entre la température et le degré de décomposition des matériaux organiques du charbon ne pourra être atteint, ce qui conduit à un retard des réactions de polycondensation et de la décomposition des résidus, donc à un enrichissement en produits liquides dans la masse plastique tel que le stade du maximum de fluidité est atteint à plus haute température. La plasticité est fonction de la loi de chauffe et le facteur de proportionnalité dépend du charbon (35), la dilatation elle aussi augmente avec la loi de chauffe (36,1). La figure ci dessous illustre l'effet de la vitesse de chauffe sur la fluidité.

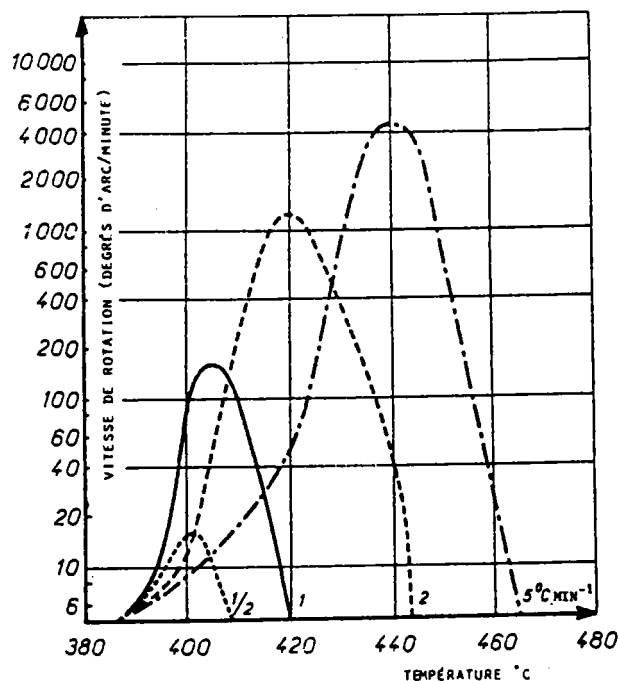


Figure. I. 14. Plasticité d'un charbon gras en fonction de la vitesse de chauffe (1)

11.5- Phase plastique et composition macérale des charbons

Les propriétés physiques et chimiques d'un charbon dépendent non seulement de son rang, mais aussi de sa composition macérale. La composition chimique des macéraux n'est pas constante. Cependant nous essayerons, par la suite, de décrire schématiquement le rôle de chaque macéral sur la phase plastique.

L'inertinite ne fond pas en général. Par contre, la vitrinite et l'exinite sont responsables de la fluidité des charbons. Leur comportement varie selon leur composition chimique, reliée en partie au rang du charbon. Pour des charbons de pourcentage en carbone compris entre 80 et 91%, l'exinite induit une fluidité plus importante que la vitrinite. Pour des charbons de rang inférieur (70 à 80% de carbone), les exinites et vitrinites présentent des propriétés fluidifiantes moindres (1). En général, la vitrinite étant le macéral majoritaire dans les charbons, c'est donc ce macéral qui imposera ses propriétés rhéologiques durant la phase plastique. De plus, les propriétés des coques varieront selon l'état de division des constituants des charbons et ceci peut jouer un rôle sur l'agglutination par exemple.

A notre connaissance, l'étude générale systématique du rôle des macéraux sur la phase plastique n'a pas encore été réalisée. Très récemment, Lloyd et Yates (8) ont par exemple étudié, par plastométrie Gieseler, plus de 40 charbons bitumineux (% C compris entre 63,32 et 81,75) de composition macérale variée et ont montré que seul le pouvoir réflecteur de la vitrinite peut conduire, dans le domaine étudié, à une prévision de la fluidité ou des paramètres (T° de ramollissement et de resolidification par exemple) de la phase plastique.

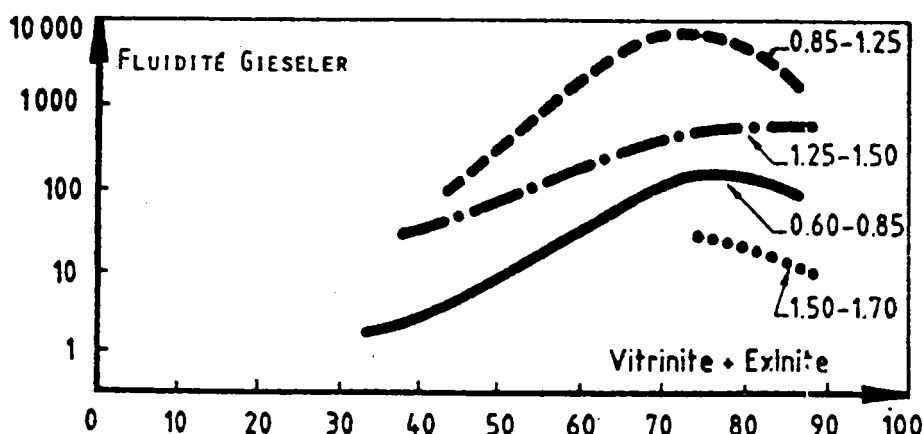


Figure. I. 15. Courbes donnant la variation de Vitrinite + Exinite en fonction de la fluidité pour différents charbons définis par le pouvoir réflecteur moyen de leurs vitrinites (31).

II.6- Aspect physique: conclusions

Pour synthétiser les modèles actuels, nous décrirons schématiquement la phase plastique par:

- ***une fusion réversible*** (thermoplasticité des charbons) dans le premier stade de la phase plastique et aux environs de la température de fusion qui correspond à une rupture des liaisons faibles. Ce stade ***dépend peu de la composition des charbons***.

- ***une évolution des volatiles liée à une augmentation de la phase fluide*** (stade de gonflement). Dans ce domaine, le rang des charbons est déterminant.

Dans cette étape, les propriétés physiques et chimique interagissent de façon complexe, la fluidité résultante de ces interactions pouvant, servir de grandeur caractéristique.

- ***une solidification*** entraînée par une accélération des réactions de recondensation, liée à la composition des charbons.

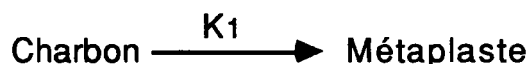
III- ASPECT CHIMIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE.

Plusieurs auteurs présentent des théories complémentaires pour expliquer et modéliser la chimie complexe de la phase plastique. Il nous semble utile de rappeler ces différentes approches et d'en dégager les points communs.

III.1- Théorie du métaplaste

La théorie colloïdale du métaplaste a été introduite par D. Fitzgerald et D. W. Van Krevelen en 1959 (1,37). Cette théorie donne une description des résultats expérimentaux et une meilleure compréhension de la phase plastique. Van Krevelen a émis l'hypothèse que la formation du coke peut être décrite par trois réactions consécutives:

- La première réaction est une réaction de dépolymérisation conduisant à la formation d'une phase intermédiaire instable thermiquement nommée "**métaplaste**". Cette phase est responsable de la plasticité.



- La deuxième réaction est un processus de craquage du métaplaste qui se décompose en des gaz ou vapeurs. Cette réaction est accompagnée par un processus de recondensation et se termine avec la formation de semi-coke.



- la troisième réaction est une réaction de dégazage secondaire dans laquelle, par l'évolution à haute température d'hydrogène et de méthane, la densité du semi-cokes est augmentée et le coke formé.



Neavel (38) et S. Oh (18) ont montré la préexistence d'une fraction précurseur du métaplaste dans les charbons. Cette fraction est extractible par les solvants et est responsable de la fusion. Oberlin et Rouzaud (39) ont estimé la quantité potentielle de métaplaste par la quantité de résine β d'un charbon. Rappelons que la résine β est la fraction de charbon soluble dans l'huile d'anthracène bouillante et insoluble dans le toluène.

(les résines α étant la fraction insoluble dans l'huile d'anthracène et les résines γ la fraction soluble dans le toluène). Cette méthode présente l'intérêt (vis à vis des techniques classiques d'extraction) d'estimer à haute température les quantités de résines α , β , γ , (39). La figure. I. 16. donne la variation du pourcentage des résines en fonction du rang.

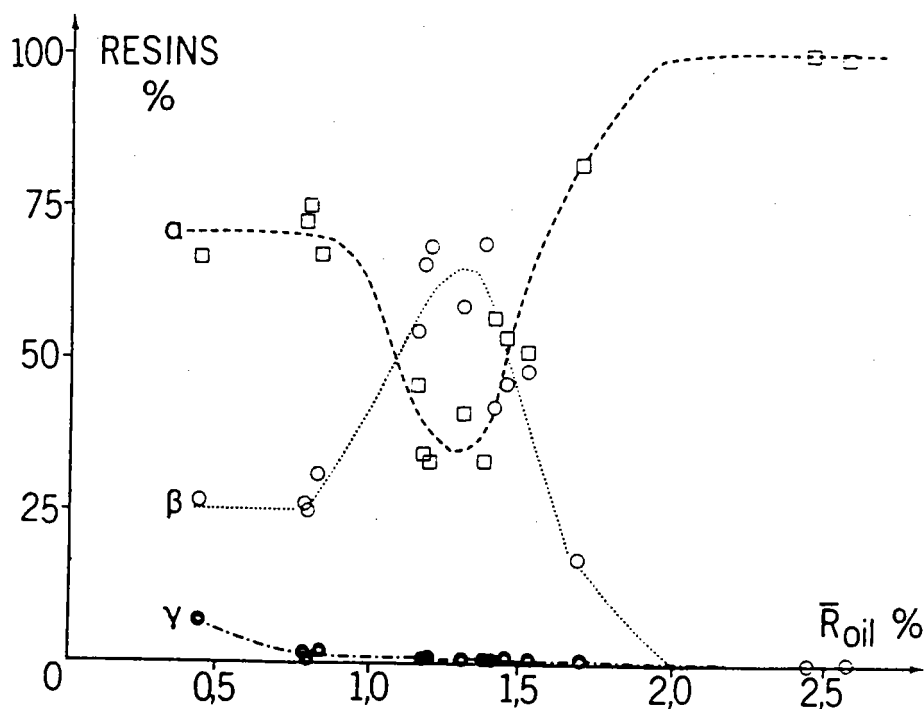


Figure. I. 16. Variation du pourcentage des résines ($\square \alpha$, $\circ \beta$, $\bullet \gamma$) en fonction du pouvoir réflecteur de la vitrinite (39)

Nous remarquons que la formation du métaplaste passe par un maximum pour les bons charbons à coke. Le maximum de plasticité est situé vers 30 et 34% de matières volatiles. Il est montré que lorsque le rang croît par rapport à ce maximum, la formation du métaplaste décroît. Si le rang décroît, la formation du métaplaste reste d'abord très importante, cependant à cause des teneurs croissantes en groupes hydroxyles, les réactions de recondensation se produisent de plus en plus tôt. Cela a deux conséquences (31):

- 1- La dépolymérisation des charbons est défavorisée.
- 2- Le métaplaste, de moins en moins stable thermiquement, disparaît à des températures de plus en plus basses pour se transformer en semi-coke.

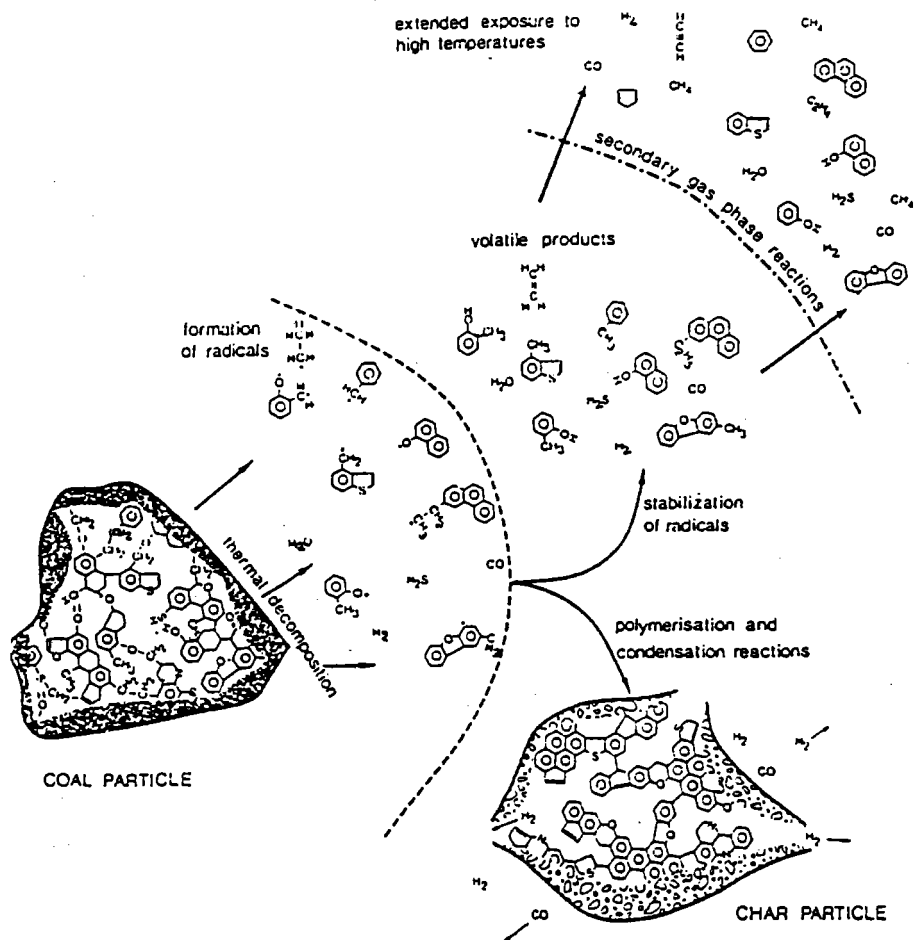


Figure. I. 17. Réactions et processus, se produisant dans la pyrolyse d'une particule de charbon (41).

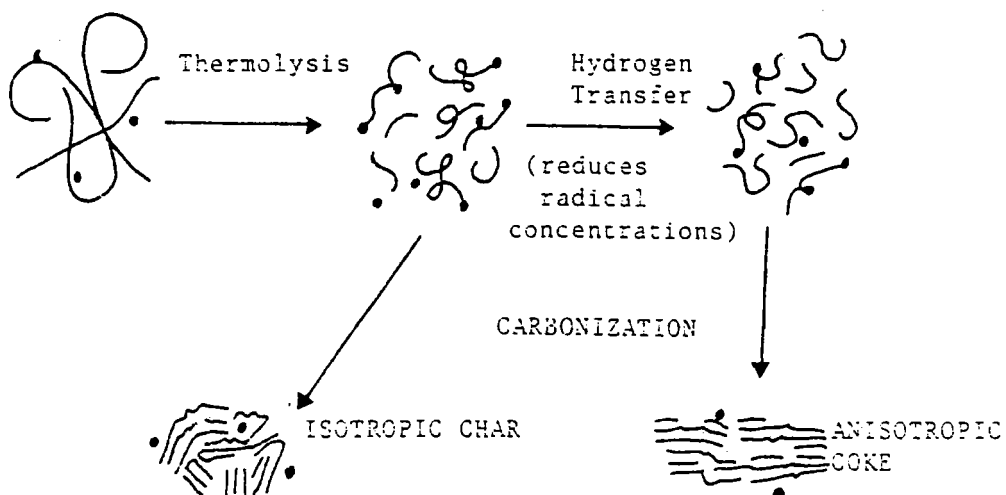


Figure. I. 18. Chimie radicalaire dans la phase plastique (4).

S. Oh (18) a montré qu'à haute température ou au bout d'un temps assez long, l'épuisement du métaplaste est dû au transport, décomposition et à la polymérisation qui cause la resolidification du charbon et que le temps de vie du métaplaste reflète une compétition entre la génération du métaplaste et l'épuisement du processus, qui peut en général impliquer les phénomènes physiques et chimiques.

III. 2- Structure macromoléculaire des charbons et pyrolyse

Les réactions, qui se produisent durant la pyrolyse du charbon sont illustrées dans la figure I.17. Plus récemment, Larsen a fait le point sur le comportement des charbons durant la pyrolyse (40). L'auteur suggère que lors de la montée en température, la relation fluidité - dépolymérisation n'est pas due uniquement à des ruptures de liaisons covalentes (principalement des ponts éthers) mais surtout à une destruction des liaisons faibles du type liaison hydrogène et interactions aromatique-aromatique. Il est extrêmement difficile de fixer la part de chacun de ces effets sur la fluidité du milieu et le devenir du réseau pseudopolymérique. Il y a sans doute compétition ou complémentarité entre ces mécanismes. Marsh (4) a une approche différente, mais complémentaire, des deux précédemment décrites. Selon lui, la phase plastique se forme par rupture radicalaire de liaisons covalentes et régulation des recombinaisons pontantes par le milieu. La figure. I.18 schématise ces mécanismes de la pyrolyse.

Le rôle du milieu suspensif est double:

A - être un solvant, régulant la viscosité et autorisant (ou non) la réorientation des structures aromatiques de base et les transferts de masse. Les figures. I. 19. donnant l'évolution des textures optiques des cokes en fonction de la fluidité illustrent ce propos.

B - Assurer une stabilisation des radicaux formés par échange et transfert d'hydrogène. Ceci a abouti au concept de pouvoir donneur d'hydrogène (développé en annexe bibliographique).

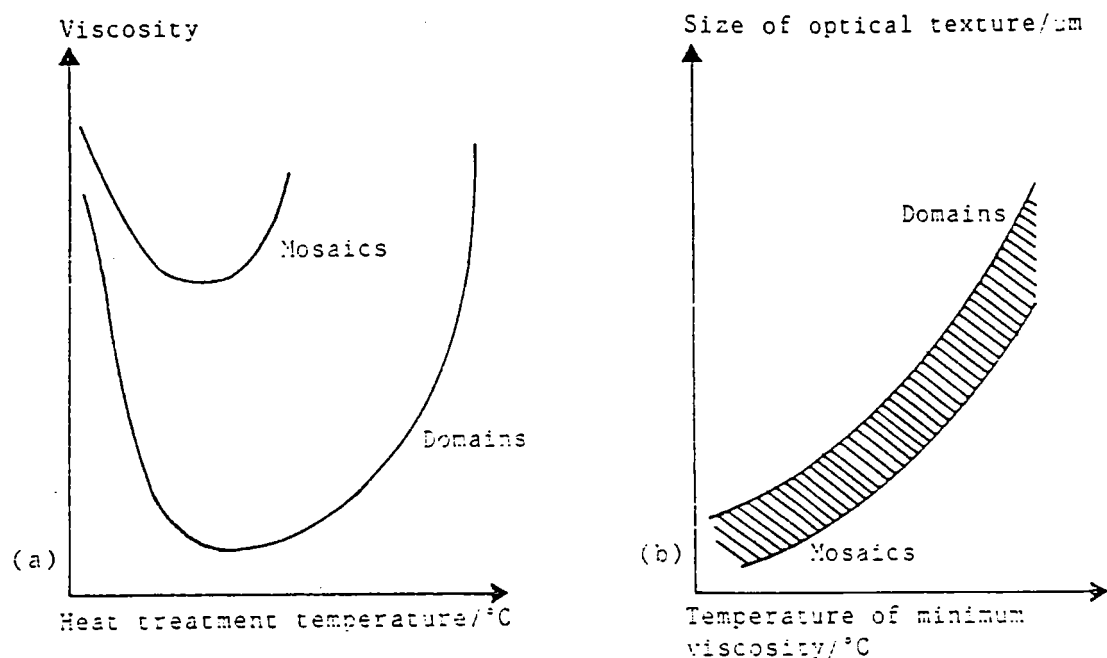


Figure. I. 19 . Evolution de la texture optique des cokes avec la viscosité (4).

(a): variation de la viscosité avec le traitement thermique

(b): variation de la texture optique des cokes avec la température du minimum de viscosité.

Si la stabilité de la phase plastique est suffisante, on peut assister à la formation de mésophase. La mésophase est une phase de type "cristal liquide" de masse moléculaire constante (900 amu) (42) démixant et coalescant en fonction de temps dans le milieu fluide. La mésophase est observable en microscopie optique.

III.3- Modèle biphasique et extraction

La conception actuelle de la structure des charbons fait intervenir un système à deux composants: les charbons seraient formés de molécules de faible poids moléculaire piégées dans une matrice tridimensionnelle composée d'unités aromatiques ou semi-aromatiques liées entre elles par des ponts oxygénés (éthers), sulfurés ou des chaînes aliphatiques (43)

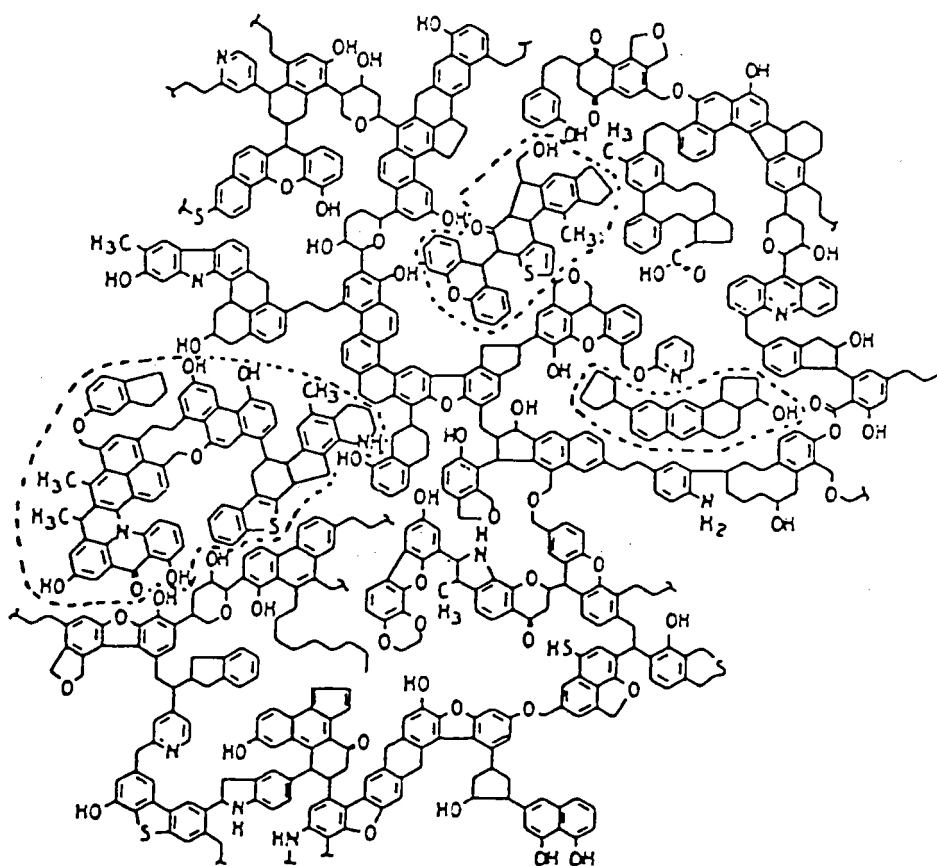


Figure. I. 20. Modèle de Schinn du réseau macromoléculaire (43)

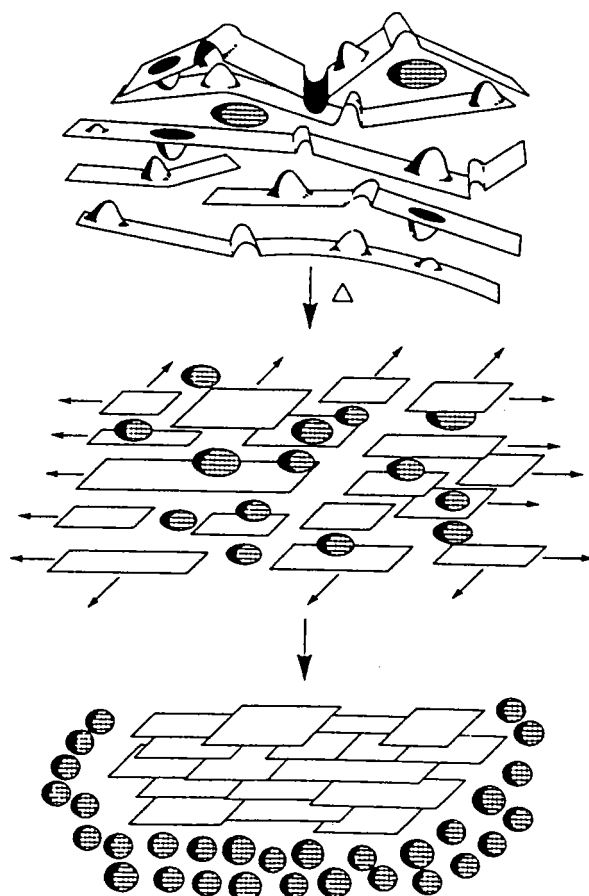


Figure . I. 21. Schéma illustrant le modèle biphasique selon C. L. SPIRO (44)

La plasticité de certains charbons serait due à la présence de substances de faibles masses moléculaires "bitumes", extractibles par les solvants. L'élimination de ces dernières par extraction, laisse un résidu dépourvu de toute propriété plastique (45). Ces "bitumes" serviraient de véhicule initial qui solvaterait les micelles au fur et à mesure de l'affaiblissement de leur cohésion sous l'action de la température (début de la fusion du charbon) (45). A ce rôle s'ajouterait celui de H donneur compte tenu de leur teneur élevée en hydrogène semi-aromatique (38). Pour Neavel (38), le développement de la fluidité est un processus identique à celui intervenant dans l'hydrogénolyse. La phase mobile jouerait le rôle de stabilisateur des radicaux qui se forment dans la matrice macromoléculaire. Hiroyuki et al (46) montrent que la plasticité augmente avec l'augmentation du rendement de l'extrait au mélange CS 2-Pyridine et que l'extrait joue le rôle d'un solvant et d'un agent donneur d'hydrogène. S'il est admis que la fraction extraite est enrichie en hydrogène comparativement au résidu, ses propriétés en tant que donneur d'hydrogène sont discutées (Ouchi et al (47), Larsen (48), Chen et al (49)). Pour la stabilisation des radicaux, elles ne sembleraient

d'ailleurs pas nécessairement requises. Grint et al (50) ont montré que l'ont pouvait réactiver la fluidité d'un résidu d'extraction en l'adjuvant avec le décacyclène, composé non donneur. Le décacyclène, en stabilisant les radicaux par délocalisation, limiterait leur recondensation. Clemens et al (51) ont montré que le décacyclène restaurait la fluidité d'un charbon de bas rang préalablement oxydé (dans ce cas le rôle H-transfert du décacyclène est montré). H. Seki et al (52) ont étudié trois charbons bitumineux et ont constaté que la fluidité des résidus à la CS₂-NMP diminue dans le même sens que le taux d'extraits.

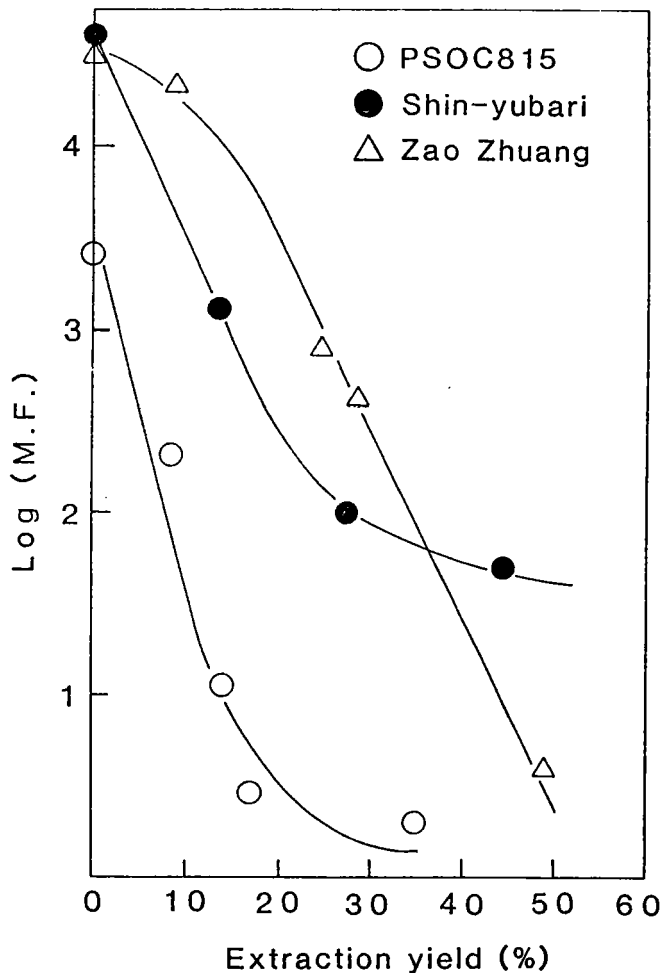


Figure. I. 22. courbe donnant la fluidité des résidus en fonction de taux d'extrait de charbon (52)

Pierrons et Rees (53) ont étudié trois charbons bitumineux de même rang et de plasticité différente et ont trouvé une relation entre le maximum de fluidité et le pourcentage d'extrait à la pyridine. Ils ont montré que la plasticité diminue rapidement quand l'extrait à la pyridine est éliminé et que les résidus sont non plastiques. La plasticité est retardée quand l'extrait est mélangé au résidu du charbon (54). Lloyd (8) dans une étude sur 40 charbons bitumineux

montre que le pourcentage d'extrait à la DMF ou au THF est l'un des paramètres essentiels pour la prévision de la fluidité. Ouchi et al (47) ont montré qu'il existe une relation de proportionnalité entre les taux d'extraction à différents solvants (quinoléine, pyridine et benzène) mesurés sur plusieurs charbons et le logarithme de leur fluidité maximale.

IV- ETUDE CINETIQUE

Toujours dans le cadre d'une meilleure compréhension et de prévision de la fluidité, et en se basant sur le fait que le charbon pourrait être considéré comme un réseau macromoléculaire auquel les théories des polymères réticulés pourraient être appliquées (1, 55,56,57), Solomon (58) a employé le concept de polymère pour développer un modèle de la fluidité du charbon qui est le **FG-DVC** (Groupe Fonctionnel - Dépolymérisation, Vaporisation et Réticulation) basé sur la décomposition et la condensation du réseau macromoléculaire (phase non mobile) sous l'influence des ruptures des liaisons et des réactions de réticulation (59,60). Ce modèle est une combinaison de deux modèles qui sont le DVC (61,62,63) et le FG (63,59). Dans le modèle FG - DVC les ruptures des liaisons sont décrites par une réaction de première ordre avec une distribution d'énergie d'activation, et la réticulation est reliée à la formation de CO_2 et CH_4 (58).

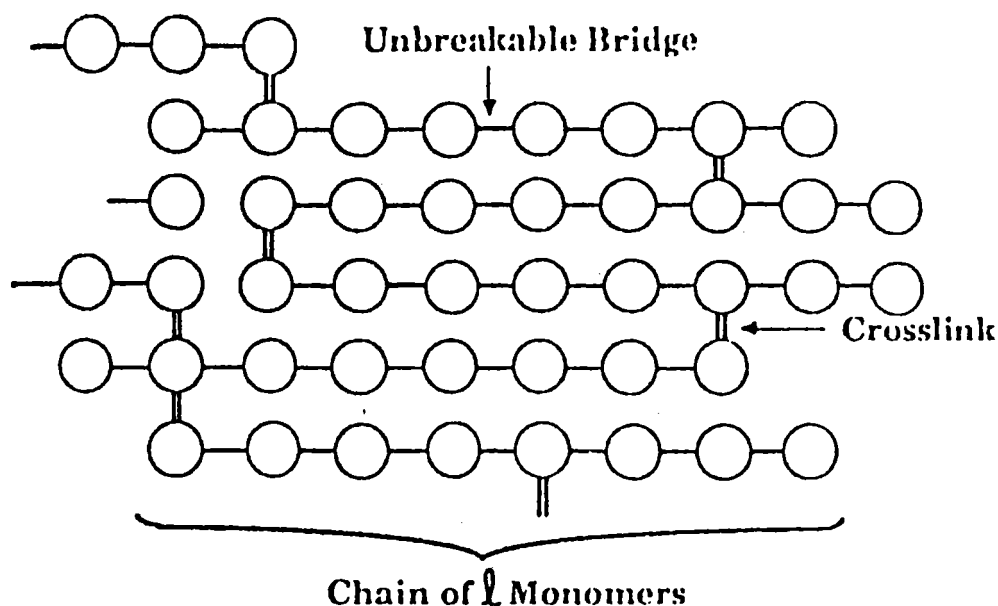


Figure. I. 23. Le réseau macromoléculaire utilisé dans la simulation mathématique de Monte Carlo (58)

Ch. I. Phase plastique Bibliographie

Pour relier la concentration du métaplaste à la viscosité apparente de la fusion et en tenant compte de l'existence des matériaux non fondus dans le stade plastifiant, Frankel (64) a utilisé un modèle en se basant sur la suspension d'un solide dans un milieu liquide dont l'équation est la suivante:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^*}{\mu} = \frac{9}{8} \left(\frac{(\Phi / \Phi_m)^{1/3}}{1 - (\Phi / \Phi_m)^{1/3}} \right)$$

avec $\bar{\mu}$: viscosité apparente

μ^* : viscosité d'une fraction volumique Φ du solide en suspension

μ : viscosité de la phase continue

Φ : fraction volumique du solide

Φ_m : valeur maximal possible de Φ

Solomon (58) a utilisé un modèle de viscosité qui dépend de la température de la phase plastique, du poids moléculaire moyen de la fraction liquide et de la fraction volumique du solide avec un point de gel hétérogène:

$$\eta = C \exp (E_\eta / RT^*) \exp (Mw/Me) \exp \frac{K_E \Phi_s}{1 - \Phi_s / \Phi_c}$$

avec C : Constante de proportionnalité, $C = 1,0 \cdot 10^{-24}$ Poise

K_E : Coefficient d'Einstein, $K_E = 5,0$

E_η : Energie d'activation pour la viscosité, $E_\eta = 8104$ Kcal/mole

Me : Paramètre de poids moléculaire, $Me = 1000$

ϕ_s : Fraction volumique de la phase solide au point de gel $\phi_c = 0,7$

Mw : Poids moléculaire moyen du poids du liquide

T^* : Température absolue

$T^* = T$ pour $T < 708K$ $T^* = 708$ pour $T > 708K$

M. S. OH (18) a utilisé un modèle qui dépend de la température et de la fraction volumique du métaplaste

$$\mu = \frac{10^{11} \exp (45,00 / RT)}{(1 - \phi)^{-1/3} - 1,0}$$

avec Φ = le poids de la fraction du métaplaste

$T' = T$ à température < 723 K

$T' = 723$ pour les températures > 723 K

Toujours dans le même cadre de la compréhension de la phase plastique, des études en plastométrie Gieseler en isotherme ont été faites par D. Fitzgerald et al en 1956 (65,66). En étudiant la pente de recondensation (cokéfaction), l'auteur trouve qu'il y a une dépendance systématique selon la loi d'Arrhénius et que la réaction est de premier ordre:



$$K_2 = A \exp (-E/RT)$$

A : facteur de fréquence

E : Energie d'activation

R : Constante des gaz parfaits

T : température de l'isotherme

K_2 : Constante de vitesse de la réaction de formation de semi-coke

Récemment, Lloyd (9) a repris cette étude sur 40 charbons bitumineux où il trouve toujours la même dépendance systématique avec la loi d'Arrhenius, mais la vitesse de la pente de cokéfaction est d'ordre zéro.

V- LA COPYROLYSE

Actuellement, la pyrolyse des charbons évolue vers l'utilisation de charbons de bas rang et la formulation de pâtes à cokes complexes contenant des additifs bitumineux et vers la pyrolyse à basse température ($< 700^\circ\text{C}$) dans le but de produire des cokes à valeur d'usage définie et / ou un accroissement en coproduits.

Nous définirons **la copyrolyse** par la pyrolyse des charbons en présence d'additifs bitumineux d'origines variées (charbonnière: brais, goudrons, extraits du charbon - pétrolière: asphaltènes; résidus de l'industrie pétrochimique).

Les objectifs initiaux de la copyrolyse sont donc économiques. En effet, les difficultés d'approvisionnement en charbons cokéfiantes et leurs coûts croissants imposent la formulation de pâtes à cokes basées sur des charbons de qualités moindres.

D'un point de vue fondamental, la détermination des mécanismes de l'interaction entre un additif (ou des additifs) et le charbon durant la phase plastique ont pour but une

meilleure compréhension des phénomènes chimiques et physiques des transitions solide-liquide-solide (semi coke). L'étude de la littérature montre que les additifs bitumineux utilisés en cypolyse jouent plusieurs rôles:

V.1- La modulation des propriétés physicochimiques de la phase plastique

Les additifs vont agir sur le métaplaste (phase fluide de la phase plastique) issu d'une part de la phase moléculaire du charbon et d'autre part de la dépolymérisation de la phase macromoléculaire. Dans ce domaine de température (350 - 500°C), les réactions chimiques sont majoritairement radicalaires (4). Par conséquent, le rôle des additifs sera la régulation de la population des radicaux.

Plusieurs phénomènes parallèles peuvent être impliqués dans cette optique:

- les mécanismes donneurs d'hydrogène;
- les mécanismes de transfert d'hydrogène;
- la stabilisation des radicaux.

Les propriétés des brais caractérisant leurs propriétés de donneurs d'hydrogène sont incluses dans le concept des nombres donneur et accepteur d'hydrogène. (L'annexe de ce chapitre développe ce concept).

L'additif peut être considéré comme une source d'hydrogène. Dans ce cas, l'action de l'additif peut être comparée à une hydrogénation directe du charbon. Cet échange d'hydrogène procède, dans certains cas, à des températures très inférieures à celles de la phase plastique. Ainsi Kemp et al (67,68) et Szuba et Michalik (69) ont montré que des réactions d'échanges d'hydrogène ont lieu entre 200 et 400°C. De plus, dans certains cas ces auteurs montrent une diminution nette des groupements phénols durant ces réactions (69). Les mécanismes de transfert d'hydrogène présentent également une grande importance. En effet, il est connu que le réseau macromoléculaire du charbon présente des structures hydroaromatiques donneuses d'hydrogène (40). Dans ce cas, l'additif jouera le rôle de transfert d'hydrogène entre ces structures et les radicaux thermiques. La stabilisation des radicaux par des structures aromatiques (décacyclène par exemple) peut être également invoqué. Ceci est remarquée par la restauration des propriétés plastiques de charbons oxydés par le décacyclène ou d'autres composés aromatiques (50,51). L'additif joue également un rôle de solvant pour les molécules issues du craquage de la phase macromoléculaire. Dans ce cas, deux phénomènes sont responsables de l'effet des additifs:

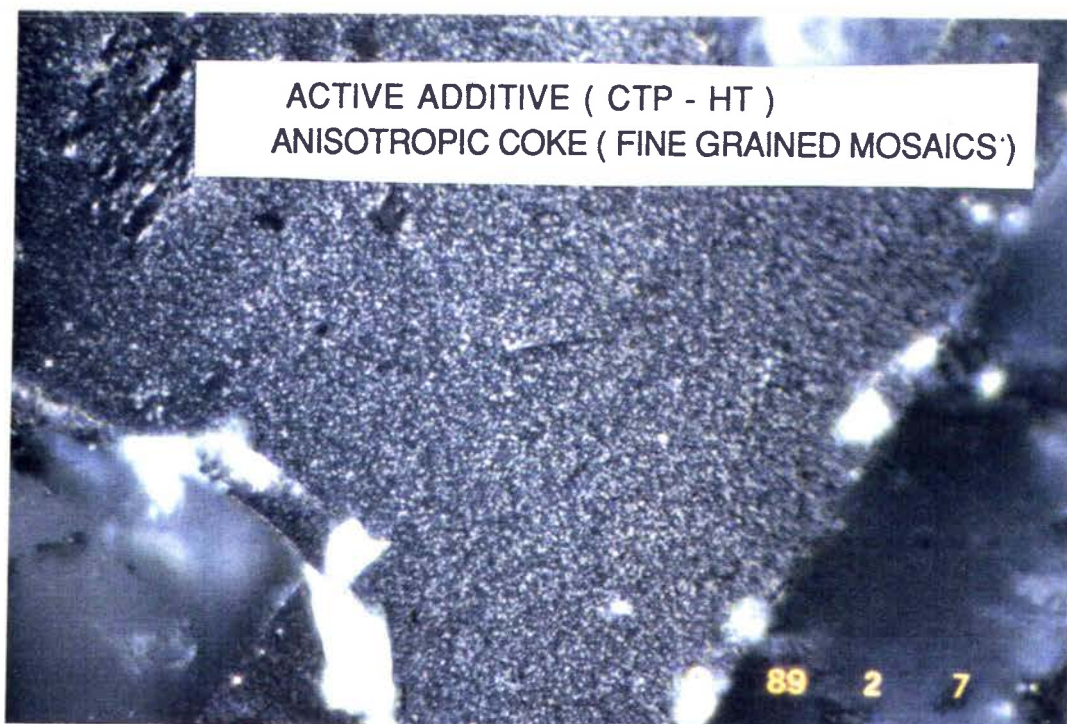


Figure. I. 24. Photographies donnant l'effet d'un additif actif et d'un additif passif en pourcentage de poids d'additifs sur le charbon de Merlebach

Additif actif : A brai charbonnier haute température

Additif passif : B huile de chrysène

- **la solvation**, donc la régulation de la viscosité;
- **la dilution**, induisant une diminution des recombinaisons radicalaires.

Il est bien évident, encore une fois, que ces mécanismes ne sont pas isolés.

L'ensemble des mécanismes de l'interaction additif - métaplaste est résumé dans le concept de compatibilité chimique proposé par Mochida (70,71). L'effet d'un additif est mesuré par son potentiel de modification de la texture optique des cokes. Un **additif actif** modifie sensiblement la texture optique en augmentant les anisotropes. Un **additif passif** ne modifie que peu cette texture. La figure.I. 24 ci-contre fourni l'exemple d'un additif actif et d'un additif passif.

Mochida précise qu'un additif actif peut avoir aussi une action chimique durant la pyrolyse. Il remarque notamment la diminution des groupes oxygénés, assistée par l'additif (voir figure ci dessous). Ces groupes fonctionnels sont en grande partie responsables des réactions réticulantes, conduisant aux textures isotropes des cokes.

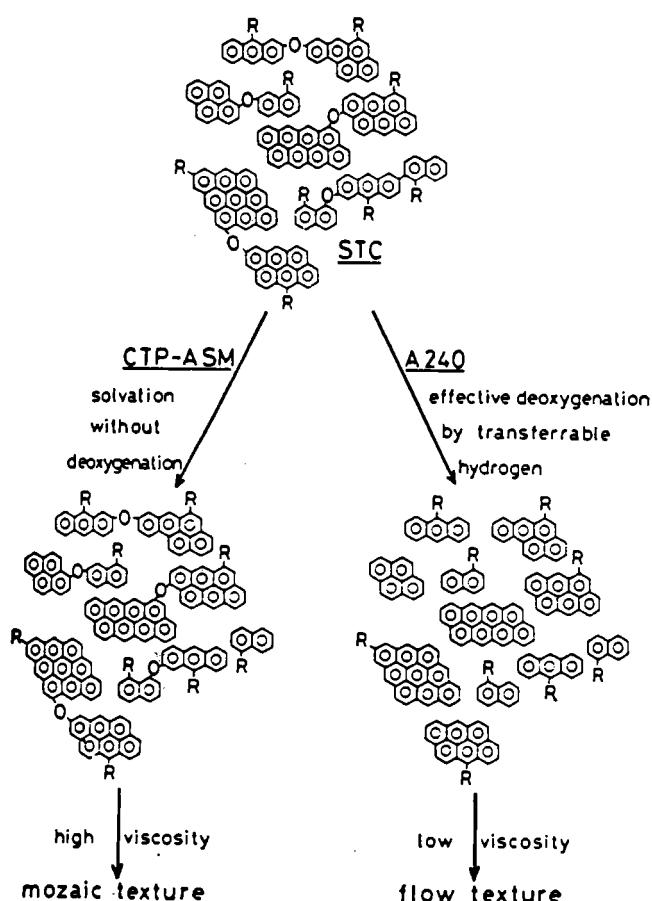


Figure. I. 25. Les deux mécanismes d'action chimique d'un additif (72)

CTP-ASM = Coal Tar Pitch ; A240 = brai pétrolier

En résumé, un additif actif modifiant la texture des coques de copyrolyse aura simultanément les propriétés suivantes:

- **une action solvatante**, donc une composition chimique proche du métaplaste. Ceci permettra la régulation de la fluidité et des réactions de réticulation, illustrée par Marsh et Mochida de la manière suivante:

En adjuvant le charbon C de viscosité η_c avec l'additif A de viscosité plus faible η_A , l'on devrait obtenir une courbe du mélange intermédiaire des deux.

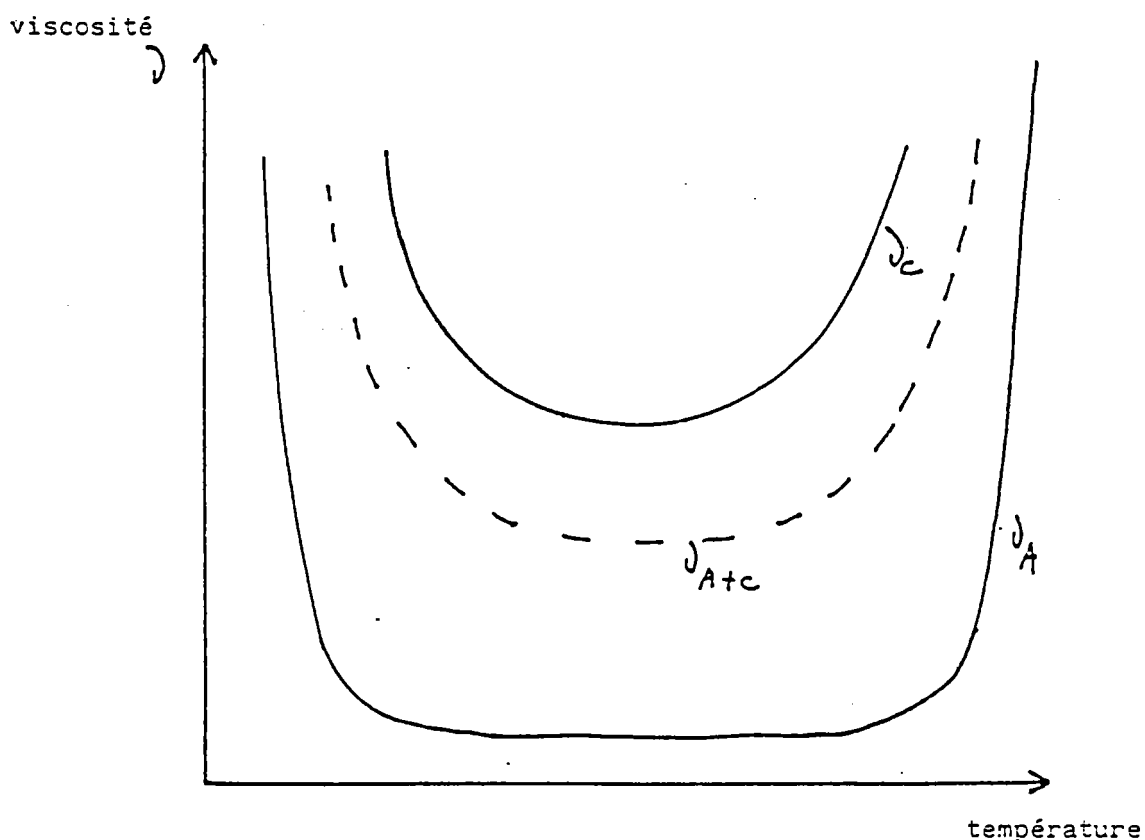


Figure. I. 26. Courbe donnant la viscosité en fonction de la température

- **être plus stable** thermiquement que le métaplaste. Ceci pour pouvoir jouer le rôle de solvant et de modifiant chimique.
- **être un donneur d'hydrogène** et / ou un **transfèreur d'hydrogène**. Pour réguler la population radicalaire dans la phase plastique.

V. 2- Accroissement du rendement en co-produits

A côté du "rôle chimique" des additifs sur le métaplaste et donc les propriétés des solides issus de la pyrolyse (73), un des objectifs de la copyrolyse peut être l'augmentation et / ou la modulation de la composition des sous-produits de la cokéfaction: gaz, goudrons. Autrement dit à rendement et qualité de cokes constants, peut-on augmenter la qualité des coproduits? Westkamp et al (74) ont étudiés l'action des additifs de co-carbonisation sur le rendement et la nature des sous-produits. Dans cette étude, ils ont mis en évidence que le rendement en gaz de cokerie brut n'est pas sensiblement modifié par la présence d'adjuvants. Par contre, sa nature change: la teneur en hydrogène et le rapport entre les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques augmente suivant la nature de l'additif. La teneur en H_2S dans le gaz dépend de la teneur en soufre de l'adjuvant. Le rendement en goudrons de l'adjuvant s'élève à 20 - 25 % de sa teneur dans le mélange. Mais la teneur en soufre dans le goudron est plus importante que celle qui serait due à sa concentration dans l'additif. Il y a enrichissement des composés liquides soufrés dans le goudron, ce qui déprécie sa valeur. Les benzols par contre ne sont pas affectés.

N. B. Dans ce domaine les résultats publiés sont contradictoires (75).

V. 3- Amélioration des conditions de cokéfaction

1) Amélioration des techniques de chargement

Parmi les techniques spéciales de chargement, le charbon moulé. Cette méthode, décrite notamment par K. Steel en 1976 (76) consiste à briqueter une partie de la charge avec un liant. La motivation était à la fois d'améliorer la qualité du coke et d'utiliser davantage de charbon non cokéfiant (77);

2) Amélioration de la qualité du coke.

Price et al (78) ont étudié la fabrication de bon coke métallurgique au départ d'un charbon canadien à faible propriété cokéfiante, par addition de divers brais et cokes de pétrole à la charge. Lors de cette étude, ils ont constaté que les brais augmentent l'indice de résistance mécanique déterminé par le "tumbler test indices". Les mêmes conclusions sont données par Gurtovnik et al (79) avec des brais de charbons bitumineux. Ils observent qu'on produit ainsi un coke de dimension plus uniforme possédant une meilleure résistance mécanique.

VI- DOMAINE DE TEMPERATURE: 350-500 ET PROCEDES DE VALORISATION DES CHARBONS.

Actuellement, outre la cokéfaction, les trois grands procédés de traitements des charbons sont:

- La liquéfaction et l'hydroliquéfaction;
- La gazéification;
- La combustion.

Dans tous les cas les propriétés des charbons dans la phase plastique jouent un très grand rôle tant d'un point de vue fondamental (mécanismes réactionnels, méthodes de modélisation) que d'un point de vue appliqué (conception et suivi de procédés). Il faut noter que la combustion a fait de grands progrès avec l'adoption de nouveaux procédés (bain fluidisé par exemple) qui entraînent une meilleure domination des rejets polluants. La combustion représente (en tonnage) environ les 2/3 des charbons extraits. La gazéification semble être une méthode de valorisation des charbons à moyen terme. Par contre industriellement la liquéfaction est en cours d'abandon. Cependant cette méthode peut apporter de très utiles renseignements sur la structure des charbons et leurs réactivités.

VI.1- La liquéfaction (et l'hydroliquéfaction)

Le domaine de température des procédés de liquéfaction est très proche de celui de la phase plastique lors de la cokéfaction. Il est dès lors concevable que les mécanismes chimiques très semblables peuvent être invoqués pour tenter d'expliquer les deux procédés (*). A la limite on peut considérer la chimie de la phase plastique comme une liquéfaction en présence d'un défaut "d'agents liquéfiant" (cette notion sera précisée dans la suite). Actuellement, les notions fondamentales sont:

-Les propriétés plastiques des charbons sont essentielles lors de la liquéfaction pour favoriser les transferts de masse (des donneurs d'hydrogène principalement) (80). Les propriétés solvatantes du milieu jouent un rôle similaire (38);

* Voir par exemple le numéro spécial de Fuel Process. Tech consacré au 2nd ROLDUC International Conference on Coal Science -Mai 1989.

- Une phase préalable de dépolymérisation des charbons est nécessaire via la rupture des liaisons covalentes les plus fragiles (38);
- Les phénomènes de transfert d'hydrogène (du charbon lui même, du solvant ou de l'hydrogène via le solvant) sont essentiels pour l'évolution vers des structures légères (81);
- La fonction hydrogénante du solvant et du milieu est soulignée (82). A noter l'analogie avec le concept de Da (nombre donneur d'hydrogène);
- La désoxygénation des charbons inhibe la formation de cokes, néfaste dans les procédés.

VI.2- Combustion - Gazéification

Dans ces deux procédés, la plasticité intervient dans le comportement des charbons dans la conception des différents procédés (agglomération, dévolatilisation). Ce seront donc surtout des problèmes d'ingeniering qui seront traités. Nous ne traiterons cependant pas de ces problèmes, des revues concernant ces points sont fournies (83,84,35).

VII- METHODES D'INVESTIGATION PHYSICO-CHIMIQUES DES PROPRIETES DE LA PHASE PLASTIQUE

L'objectif commun de toutes les méthodes physico-chimiques d'analyse de la phase plastique est leur utilisation dans la prévision du comportement des charbons ou de mélanges adjuvés durant la combustion, la gazéification, la liquéfaction ou la pyrolyse.

Les méthodes les plus utilisés sont:

- les microscopies optique ou électronique;
- Les mesures rhéologiques;
- Les mesures dilatométriques;
- La RMN haute température;
- La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR - TF);
- L'E.S.R haute température;
- Les analyses thermogravimétriques.
- Les méthodes d'analyses thermiques (éventuellement couplées avec la spectroscopie de masse)

VII.1- Les microscopies optique et électronique

Il est bien connu que la fluidité de la phase plastique et la texture optique des cokes et semi-cokes sont liées (85). Les deux techniques de microscopie sont complémentaires et permettent d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques de la phase plastique sur la texture des cokes et semi-cokes, ce sont des méthodes indirectes d'investigation de la phase plastique. Plusieurs excellentes revues récentes font le point sur ces deux méthodes (86,87). Il nous semble donc inutile de faire une étude exhaustive de ces techniques.

VII.2- Méthodes rhéologiques (plastométrie)

Plusieurs types de plastomètres, adaptés à des problèmes variés sont signalés (34). Cependant, le plastomètre GIESELER perfectionné, décrit dans le nouveau standard ASTM (6,7) semble le plus employé. C'est un plastomètre à couple constant. Les propriétés physicochimiques de la phase plastique sont reliées à l'allure des courbes fluidité - températures. Les différents mécanismes invoqués sont encore discutés (34), cependant les relations fluidité de la phase plastique - évolution des textures optiques anisotropes semblent établies (88,89).

Le plastomètre GIESELER fournit les informations suivantes:

- Fluidité maximum (ddpm)
- T1: température de ramollissement;
- T2 : température de la fluidité maximale;
- T3 : température de resolidification.

Dans certains cas la surface de la courbe plastométrique a été proposée comme critère de stabilité de la phase plastique.

Le plastomètre BRABENDER est plus adapté aux études concernant la gazéification des charbons (90). C'est un plastomètre à vitesse constante.

VII.3- Méthodes dilatométriques

Cette technique suit la dilatation et la contraction durant la phase plastique, c'est une méthode complémentaire des méthodes plastométriques (voir page 7, Ch. Aspect physique de la phase plastique).

VII.4- Résonance magnétique nucléaire

Les études de temps de relaxation des protons indiquent l'existence de deux familles distinctes d'atomes d'hydrogène dans les charbons (91). La première, aux temps de relaxation faibles, 9-10 μ s, serait l'image des protons appartenant à la structure macromoléculaire et donc peu mobiles. Les autres protons plus mobiles seraient entre 17-24 μ s qui est la signature de ces molécules assez légères, extractibles et cause de la fusion physique des charbons (92). La discussion sur le sujet reste très serrée entre spécialistes de RMN (93), et porte essentiellement sur la troisième famille, regroupant les protons possédant des temps de relaxation intermédiaires entre les deux autres. Certains considèrent que cette famille regroupe les protons "mobilisables" de la structure macromoléculaire, ceux des groupes méthyles ou des chaînes aliphatiques (94), d'autres soutiennent qu'il s'agit là des protons de grosses molécules elles aussi piégées, les plus difficiles à extraire (91).

Récemment, l'évolution des spectres RMN ^1H à haute température (entre 100 - 500°C) a été étudiée (95). Les auteurs ont relié la variation de l'aromaticité avec la fluidité et la texture des semi-cokes obtenus. Le rôle important des structures aromatiques est souligné.

D'autre part un travail très important de L. J. Lynch et al (96), utilise la RMN ^1H pulsée jusqu'à 600°C pour préciser les bases moléculaires de la thermoplasticité des charbons. Il est montré:

- que la "mobilité" des structures non aromatiques par activation thermique se fait à des températures < 600 K;
- pour des températures > 650 K, la déstabilisation des structures aromatiques est responsable de la plasticité des charbons.

A notre avis ceci est relié aux interactions aromatiques - aromatiques (stacking) déjà signalées par Larsen (40) pour expliquer certaines propriétés du réseau solide dans le charbon et par Marsh (4) pour expliquer la stabilité de la mésophase.

Il est également possible de déterminer la température de transition vitreuse des charbons par RMN (96).

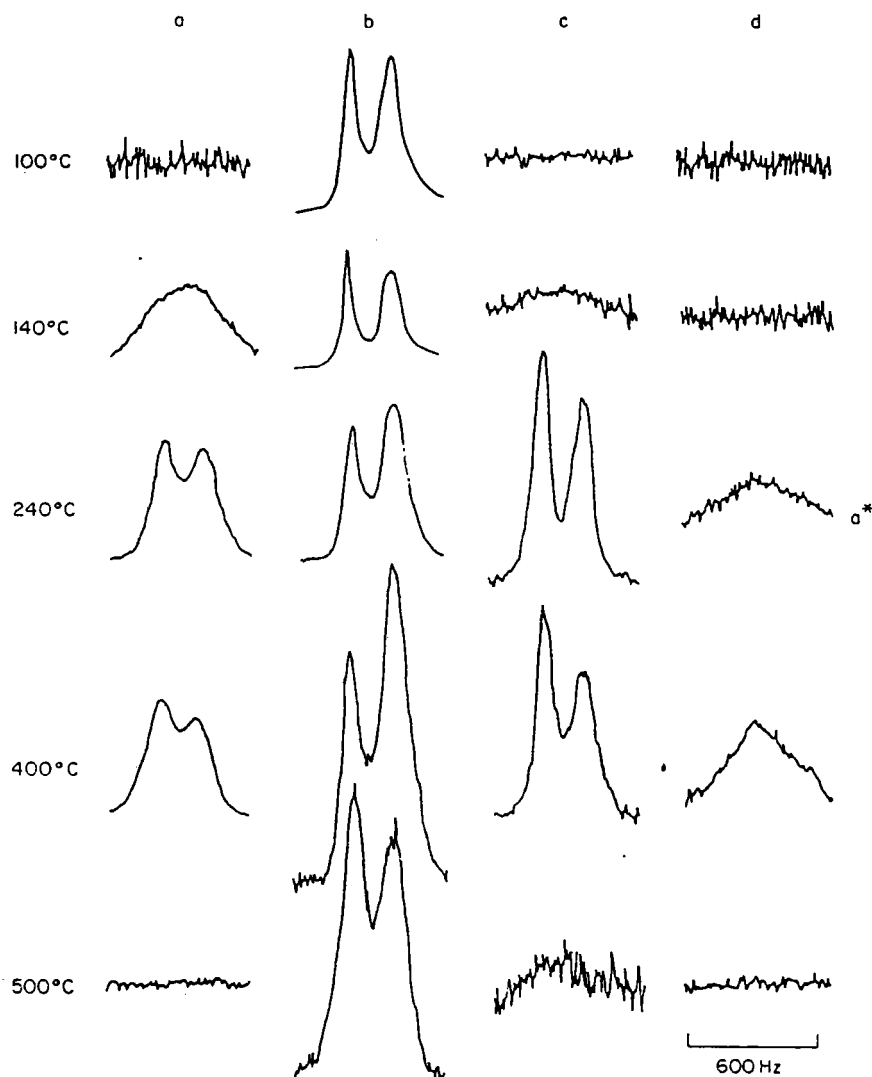


Figure. I. 27 . Variation du spectre RMN ^1H en fonction de la température d'un brai charbonnier haute température (95)

Légende:

a = brai initial A b = fraction HS; c = fraction HI-BS
d = fraction BI-PyS a* = réalisé à 315°C au lieu de 240°C

VII.5- Spectroscopie Infra-rouge par transformée de Fourier (IR -TF)

Les avantages de la spectroscopie IR - TF (rapidité et sensibilité) (97) autorisent le suivi in-situ de la pyrolyse des charbons. Solomon et al (98,99,100) ont reporté le suivi de la pyrolyse de charbon (IR-TF) dans une cellule chauffée. (voir figure I.28).

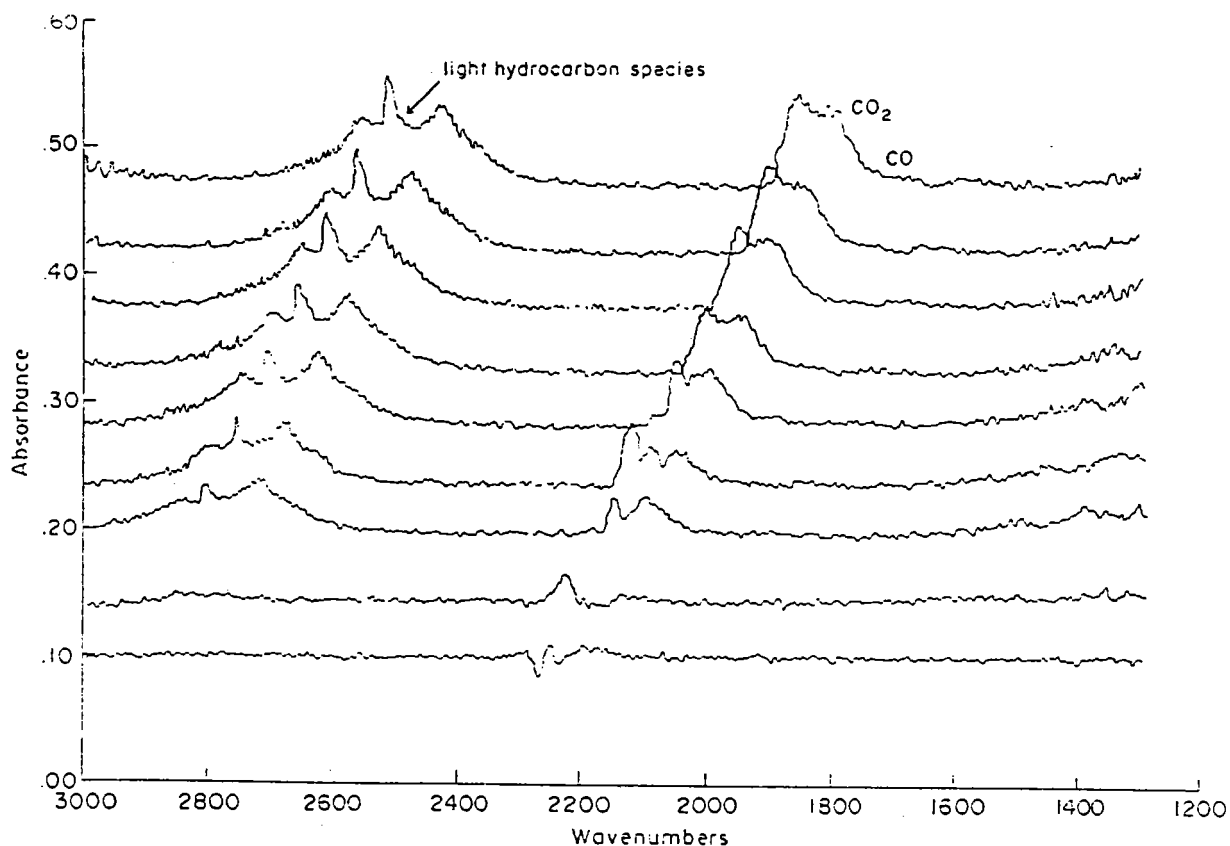


Figure. I. 28. Spectre des produits de décomposition de la pyrolyse du charbon bitumineux
(97)

VII.6- Spectroscopie E.S.R.

Durant la pyrolyse, la structure macromoléculaire du charbon conduit, par rupture des liaisons les plus faibles, à la formation de radicaux libres impliqués dans les phénomènes de:

- transfert d'hydrogène;
- recombinaison;
- cracking.

On conçoit dès lors l'importance de suivre les populations de radicaux dans la phase plastique (spécialement entre 400 et 450°C). Une excellente revue des techniques actuellement employées pour les produits charbonniers est dans la référence 97.

VII.7- Les méthodes thermiques d'analyses

Ces méthodes donnent l'évolution de la masse de produit au cours de la pyrolyse ou le sens des échanges d'énergie. Elles sont classiques, mais peuvent être heureusement couplées avec la plastométrie ou la dilatométrie pour déterminer le seuil de dégagement maximum de volatils.

Plus intéressant, se développent actuellement des méthodes de couplage ATG-Spectrométrie de masse et/ou IR-TF permettant de suivre en continu la composition des volatils formés. Ceci donne des indications utiles sur la nature des mécanismes chimiques indiqués dans la phase plastique (101).

Signalons aussi l'utilisation de méthodes de pyroanalyse, combinant les différents avantages de l'ATG et des couplages. Cette technique actuellement en développement est testée dans notre laboratoire en collaboration avec B. Fixari (CNRS-Lyon) (102).

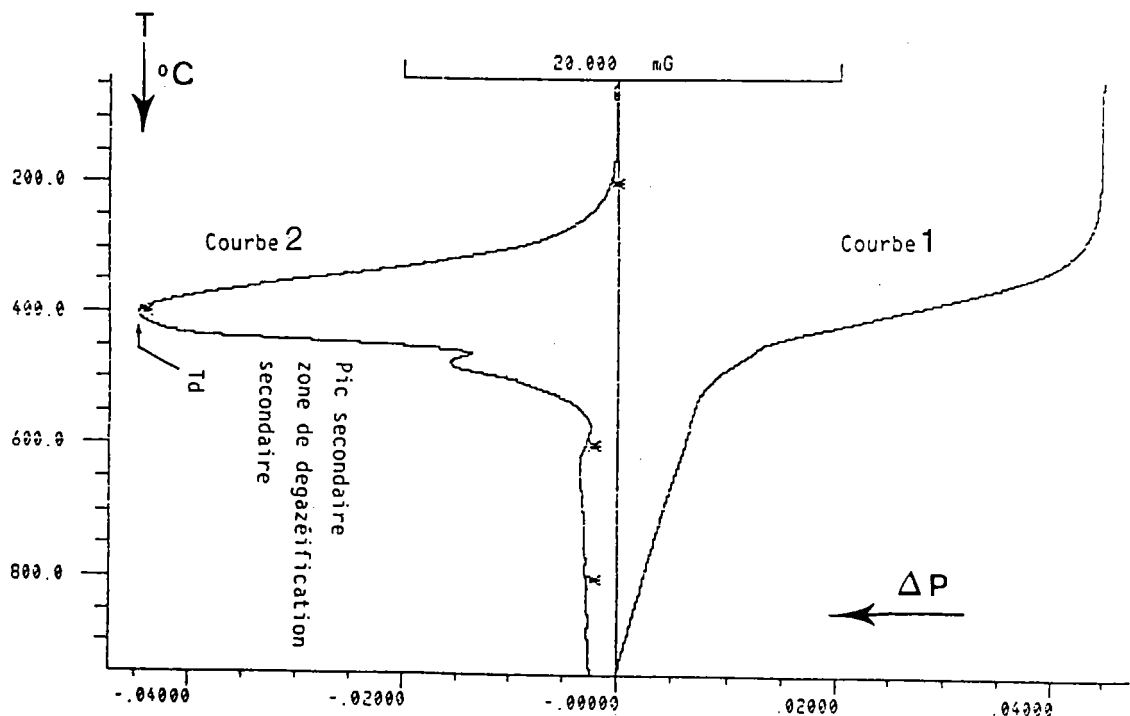


Figure. I. 29. Thermogramme de perte de poids en fonction de la température pour un brai de basse température (additif A1, chap.II.)(101)

CONCLUSIONS

Il semble admis actuellement:

- que le charbon présente une structure, au moins, biphasique.

- * Un réseau macromoléculaire piège des molécules de masses et compositions variées (phase moléculaire)

- * L'extraction par des solvants à basse température ($< 300^{\circ}\text{C}$) ou à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$) permet l'analyse de la phase moléculaire.

- que la plasticité des charbons est liée à leurs compositions.

La phase moléculaire joue le rôle de solvant et de donneur - transféreur d'hydrogène.

Les propriétés donneuses d'hydrogènes du réseau macromoléculaire (fonction du rang des charbons) sont également, dans cet optique, non négligeable.

- que la chimie de la phase plastique est de nature radicalaire. Ceci évidemment au delà du stade de la thermoplasticité.

Les relations entre fluidité de la phase plastique et texture des solides obtenus sont qualitativement établies. Nous signalerons qu'actuellement plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer la transition liquide - solide:

- d'une part un mécanisme basé sur le réarrangement des USB, dans un milieu de viscosité suffisante durant une période donnée (charbon fondant),

- d'autre part un mécanisme n'impliquant pas le passage par une phase plastique et supposant la préorientation, dans le charbon, des structures (charbons de haut rang); Des exemples de mécanismes intermédiaires sont connus (3),

- **que des paramètres physiques** telles les lois de chauffe, la pression (liée à la densité de chargement) ou les propriétés physiques des solides influencent considérablement les propriétés de la phase plastique.

Par contre de nombreux problèmes restent encore posées Parmi les plus importants nous citerons:

- l'évolution et l'étude de la composition de la phase plastique.

Ch. I. Phase plastique Bibliographie

- En effet la phase plastique est formée de la phase moléculaire, des produits de dépolymérisation du réseau macromoléculaire et éventuellement d'additifs bitumineux. L'étude de la décomposition de cette phase peut se concevoir schématiquement de trois façons:

I) à **posteriori**, en déterminant les conséquences de son évolution pour la détermination des propriétés des solides (texture optique, propriétés mécaniques, graphitabilité etc...);

II) **dynamiquement**, par suivi in situ, de l'évolution de ses propriétés physiques (plastométrie, dilatométrie) ou chimiques (IR-TF, RMN à haute température, Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse)

III) **séquentiellement**, en gelant sa composition par arrêt brutal et par analyse du système obtenu.

quel que soit la méthodologie adoptée les techniques d'analyses actuellement envisageables sont encore loin d'être idéales et ne donnent encore que des renseignements partiels sur la composition de la phase plastique.

- Chaque charbon présente des caractéristiques spécifiques (composition macérale, analyse élémentaires...), pour pouvoir appréhender un phénomène aussi complexe que la phase plastique, des études systématiques faisant varier rangs, origines, compositions macérales sont obligatoires.

Ceci ne peut à l'évidence être abordé dans un travail de thèse, mais semble souhaitable.

Références bibliographiques.

1. D. W. VAN KREVELEN, " Coal ", Elsevier, Amsterdam, (1961).
2. R. C. Neavel, "Coal Plasticity Mechanism", Inference from liquifaction studies, Coal Science. Ed. M. L. GORBATY, J. W. LARSEN et I. WENDER, Vol.1, 1, (1982).
3. J.N.ROUZAUD, F.FORTIN, D.CAGNIANT, M.DARIF, R.GRUBER, C.LACORDAIRE et J. V. WEBER, Inter. Conf. Coal. Science, Tsukuba (Japon), (1990).
4. H. MARSH et R. MENENDEZ, Fuel Process. Tech, 20, 269, (1988).
5. T. MIYAZU, Tetsu to Hagane, 73, (1972).
6. ASTM. Designation. D. 2639 - 74, (1974).
7. US. Bur, Mines - Bull N° 638, Methods of Analyzing and Testing Coal and Coke, (1967).
8. W. G. LLOYD, J. W. REASONER, J. C. HOWER et L. P. YATES, Fuel, 69, 1257, (1990).
9. W. G. LLOYD et L. P. YATES, Fuel, 66, 831, (1987).
10. J. STEPHENS, Fuel, 42, 175, (1963).
11. Norme NF. M11- 006 (July 1965) Essai du Charbon au Dilatomètre Audibert et Arnu.
12. C. ARNU, Chim. Ind, 32, 276, (1934).
13. R. LOISON, P. FOCH et A. BOYER, "Coke, Quality and Production" , Butterworths, (1989).
14. H. R. BROWN et P. L. WATERS, Fuel, 41, 3, (1962).
15. W. S. FONG, "Plasticity and Agglomeration in Coal Pyrolysis" Ph.D Thesis, Dept, Chem Eng, M. I. T, Cambridge, M. A, (1986).
16. W. S. FONG, W. A. PETERS et J. B. HOWARD, Fuel, 65, 251, (1986).
17. W. S. FONG, Y. F. KHALIL, W. A. PETERS et J. B. HOWARD, Fuel, 65, 195, (1986).
18. M. S. OH, W. A. PETERS et J. B. HOWARD, AICHE. Journal, 35, 775, (1989).
19. J. B. HOWARD, Chemistry of Coal Utilization. Ch 12. 2 nd Supple. Vol, M. A. Elliot, Ed, WILEY, (1981).
20. R. H. ESSENHIGH et G. C. YARKE, Fuel, 44, 177, (1965).
21. K. H. VAN HEEK et H. J. MUHLEN, Fuel Process. Tech, 15, 113, (1987).
22. V. R. GRAY, Fuel, 67, 1298, (1988).
23. L. D. SMOOT et P. L. SMITH in" Coal Combustion and Gasification" Plenum Press, New - York and London, (1985).
24. D. B. ANTHONY et J. B. HOWARD, AICHE. J, 22, 625, (1976).
25. D. B. ANTHONY, J. B. HOWARD, H. C. HOTTEL et H. P. MEISSUER, Fuel, 55, 121, (1976).

26. W. B. RUSSEL, D. A. SAVILLE et M. I. GREEN, AICHE. J, 25, 65, (1979).
27. J. F. GENY "Etude de la couche plastique" Conv. 7220 - EB/328. Rapport Final, (1990).
28. C. C. RUSSELL, M. PERCH et J. E. FARNSWORTH, Proc Blast, Furn Conf. AICHE, 12, 197, (1953).
29. B. C. R. A. Technical Paper N° 5, London, (1952).
30. M. W. J. JANSSEN, J. L. J. G. MEERTENS et A. H. WILMS, Treibdruck der Kohle, I, II, III Brennst Chemie, 45, 151, (1964).
31. R. LOISON, P. FOCH et A. BOYER, " Coke, Qualité et production " Cerchar, (1990).
32. E. M. SUUBERG, W. A. PETERS et J. B. HOWARD, Product Composition and Formation Kinetics in Rapid Pyrolysis of Pulverized Coal - Implication for Combustion," Int Symp on Combustion - Combustion Institute Pittsburgh, 117, (1978).
33. E. M. SUUBERG, W. A. PETERS et J. B. HOWARD," Comparison of the rapid Pyrolysis of a lignite and a bituminous Coal", Thermal Hydrocarbon Chemistry, A. G. OBLAD, H. G. DAVIS et R. T. EDDLINGER, Ed. Adv in Chem. Ser N°183, ACS. Washington DC 239, (1979).
34. D. HABERMEHL, F. ORYWAL et H. D. BEYER, Chemistry of Coal Utilization. Ch 6. 2 nd Supple. Vol, M. A. Elliot, Ed, WILEY, (1981).
35. N. S. GRYAZNOV, Coke Chem. USSR, 1, 5, (1962).
36. D. HABERMEHL, J. LEHMANN et W. PETERS, Glueckauf - Forsch- H, 35, 153, (1974) 25. D. HABERMEHL, Dissertation, Aachen, (1972).
37. D. FITZGERALD et D. W. VANKREVELEN, Fuel, 38, 17, (1959).
38. R. C. NEAVEL, Coal Science N° 1, Ed. by M. L. GARBATY, J. W. LARSEN et I. WENDER, Academic Press, New - York, USA, (1982).
39. J. N. ROUZAUD, D. VOGT et A. OBERLIN, Fuel Process. Techn, 20, 143, (1988).
40. J. W. LARSEN, Fuel Process. Techn, 20, 13, (1988).
41. R. T. LEWIS, I. C. LEWIS, R. A. GREINKE et S. L. STRONG, Ext Abs. of. 17th Biennal Conf. or carbon, Lexington, Kentucky, 340, (1985).
42. R. A. GREINKE et L. S. SINGER, Ext, Abs of 18th, Bien Conf. on Carbon, Amer Carb Society, Worcester, M. A. USA, 179, (1987).
43. J. H. SCHINN, Fuel, 63, 1187, (1984).
44. C. L. SPIRO, Fuel, 60, 1121, (1981).
45. D. CAGNIANT et D. DUMAY, Bulletin de la société chimique de France, N° 3, 435, (1985).
46. S. HIROYUKI, J. KUMAGAI, M. MATSUDA, O. ITO et M. LINO, Fuel, 68, 978, (1989).
47. K. OUCHI, S. ITOH, M. MAKABE et H. ITOH, Fuel, 68 (6), 735, (1989).
48. J. W. LARSEN, F. L. SAMS et B. R. RODGERS, Fuel, 59, 666, (1980).

49. P. CHEN, P. W.-J. YANG et P. R. GRIFFITHS, *Fuel*, 64, 307, (1985).
50. A. GRINT, S. MEHANI, M. TRECOHELLA et M. CROOK, *Fuel*, 64, 1335, (1985).
51. A. CLEMENS, T. W. MATHESON, J. L. LYNCH et P. RICHARD, *Fuel*, 68, 1162, (1989).
52. H. SEKI, J. KUMAGAI, M. MATSUDA, O. ITO et M. LINO, *Fuel*, 68, 978, (1989).
53. E. D. PIERRON, O. W. REES et G. L. CLARK, I 11 State Geol Survey Circular, 269, (1959).
54. E. D. PIERRON et O. W. REES, I 11 State Geol. Survey, 288, (1960).
55. T. K. GREEN, J. KOVAC et J. W. LARSEN, *Fuel*, 63, 935, (1984).
56. P. J. HALL, H. MARSH et K. M. THOMAS, *Fuel*, 67, 863, (1988).
57. Y. SANADA et H. HONDA, *Fuel*, 45, 295, (1966).
58. P. R. SOLOMON, P. E. BEST, Z. Z. YU et G. V. DESHPANDE, *Amer. Chem. Soc.*, 34 (3), 895, (1989).
59. P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLEN, R. M. CARANGELO, M. A. SERIO et G. V. DESHPANDE, *Energy & Fuel*, 2, 405, (1988).
60. P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLEN, G. V. DESHPANDE et M. A. SERIO, "A General Model of Coal Devolatilization" *Int Coal Sci Conf. The Netherlands, October*, (1987).
61. K. R. SQUIRE, P. R. SOLOMON, M. B. DITARANTO et R. M. CARANGELO. *ACS Div of Fuel Chem. Preprints*, 30 (1), 386, (1985).
62. P. R. SOLOMON et K. R. SQUIRE. *ACS Div of Fuel Chem. Preprints*, 30 (4), 347, (1985).
63. P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLEN, R. M. CARANGELO, M. A. SERIO et G. V. DESHPANDE, *Combustion and Flame*, 71, 137, (1988).
64. N. A. FRANKEL et A. ACRIVOS, *Chem Eng Sci*, 22, 847, (1976).
65. D. FITZGERALD, *Fuel*, 35, 178, (1956).
66. D. FITZGERALD, *Trans Faraday Soc*, 52, 362, (1956).
67. W. KEMP, M. A. KHAN, P. LUDGATE et W. STEEDMAN, *Pyrolysis of Coal - Asphaltenes: Oxygen fonctions and acidity. Proc. Int. Kohlenniss. Tag. Verbag Glückauf, Essen*, 177, (1981).
68. W. KEMP, W. STEEDMAN, N. A. THOMSON, S. J. W. GRIGSON et P. R. LUDGATE, *Pyrolysis and hydropyrolysis of Coal - Asphaltenes. Proceedings of 1983 Inter. Conf. on. Coal Science, Pittsburgh*, 529, (1983).
69. J. SZUBA et L. MICHALIK, *Co-pyrolysis as a method for refining selected coal processing products, Koks Smola, Gaz*, 28, 23, (1983).
70. I. MOCHIDA, K. JAMARU, Y. KORAI, H. FUJITSU et K. TAKESHITA, *Carbon*, 21, 535, (1983).

71. I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA, K. MUKAI, W. HIGITAKA et Y. SUETSUGU, *Fuel*, 60, 405, (1981).
72. Y. KORAI et I. MOCHIDA, *Fuel*, 62, 893, (1983).
73. P. FREDERICKS N. NG et M. BENNET, *Fuel*, 61, 390, (1982).
74. W. WESKAMP, W. STEWEN et D. HABERMEHL, *Glückauf*, 119, 1079, (1983).
75. Copyrolyse de charbon et de résidus hydrocarbonés CECA, convention 7220-EC/313 (1989)
76. H. IWAKINI, M. KITAMURA, T. ABE et S. NISHIDA, Iron making Conference, Pittsburg, 46, 307, (1987).
77. T. IKESHIMA, Sumitomo Metal Ind, Ltd, (1976).
78. J. T. PRICE, *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 339, (1980).
79. P. F. GURTOVNIK, Y. A. LARIONOV, I. I. LIPCHIK, V. K. MALEVICH, M. I. BYCHEV, V. I. ZHURAVLEV, D. S. ZVEGIL SKIL et I. A. TURIK, *Coke Chem, USSR, Z.*, 24, (1982).
80. H. R. BROWN, P. L. WATER, *Fuel*, 45, 17, (1966).
81. J. W. LARSEN, T. L. SAMS et B. R. RODGERS, *Fuel*, 60, 115, (1981).
82. D. F. McMILLEN, R. MALHOTRA, S. J. CHANG, W. C. OGIER, S. E. NIGENDA et R. H. FLEMING, *Fuel*, 66, 1611, (1987).
83. N. D. PARKYNS et K. R. TART, The Institution of chemical Engineers, Marsh, 31, (1986).
84. K. M. THOMAS, Carbon and Gasification - Science and Technology, Eds, J. L. FIGUEIREDO et J. A. MOULIJN, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 439, (1986).
85. D. VOGT, J. N. ROUZAUD et A. OBERLIN, *Fuel Process Techn*, 12, 63, (1986).
86. A. OYA, Z. QIAN et H. MARSH, *Fuel*, 66, 274, (1983).
87. C. A. COIN, *Fuel*, 66, 702, (1987).
88. J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, *Fuel Process. Techn*, 24, 27, (1990).
89. J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, *Comptes Rendus de la conférence Internationale "Pyrolyse"*, Luxembourg, Mai (1989).
90. M. J. MULLIGAN et K. M. THOMAS, *Fuel*, 66, 1289, (1987).
91. A. MARZEC, A. JURKIEWICZ et N. PISLEWSKI, *Fuel*, 62, 996, (1983).
92. T. YOKONO et Y. SANADA, *Fuel*, 57, 334, (1978).
93. P. H. GIVEN, A. MARZEC, W. A BARTON, L. J. LYNCH et B. C. GERSTEIN, *Fuel*, 65, 155, (1986).
94. B. KAMIENSKI, U. Pruski, B. C. GERSTEIN et H. GIVENP. *Energy and Fuels*, 1, 45, (1987).
95. H. De LOPEZ, *Fuel*, 67, 301, (1988).

Ch. I. Phase plastique. Bibliographie

96. L. J. LYNCH, Fuel, 67, 579, (1988).
97. E. KERSHAW, " Spectroscopie Analysis of Coal liquids", Ed: ELSEVIER, Amsterdam, (1988).
98. P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLÉN et R. M. CARENGELO, Amer. Chem. Soc, Symposium Ser, 205, 77, (1982).
99. J. D. FREIHAUT, P. R. SOLOMON et D. J. SEERY, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem, Preprints, 25(4), 161, (1980).
100. P. R. SOLOMON et D. G. HAMBLÉN, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem, Preprints, 27(1), 41, (1982).
101. M. ALULA, Thèse Université de METZ, (1988).
102. M. SWISTEK, DEA, METZ, (1989).

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIQUE

nombres donneurs et accepteurs d'hydrogène (Da et Aa)

Nombres donneur et accepteur d'hydrogène et leurs utilisations en pyrolyse

Il est actuellement admis que les mécanismes de transfert d'hydrogène stabilisent les radicaux thermiques formés pendant la carbonisation des charbons (durant la phase plastique) (1-4) et régulent ainsi la viscosité de la phase plastique. Pour suivre l'évolution des structures chimiques, certains auteurs préconisent la mesure des nombres donneur et accepteur d'hydrogène (notés dans la suite Da et Aa) sur les charbons et les brais (4-6). La présente annexe fait le point sur la situation dans ce domaine.

1- Significations et mesures de Da et Aa

Pour mesurer les propriétés donneuse ou accepteuse d'hydrogène d'un matériau hydrocarboné Yokono et Marsh (5-7) ont proposé un critère chimique: les nombres donneur et accepteur d'hydrogène. La figure.I.30 ci-dessous résume les hypothèses adoptées par les auteurs: emploi de molécules fortement donneuse ou accepteuse d'hydrogène telles l'anthracène (noté A dans la suite) et le dihydro 9-10 anthracène (noté DHA dans la suite). Ce choix discuté dans les références 8-9 est notamment motivé par une grande facilité d'analyse des résultats.

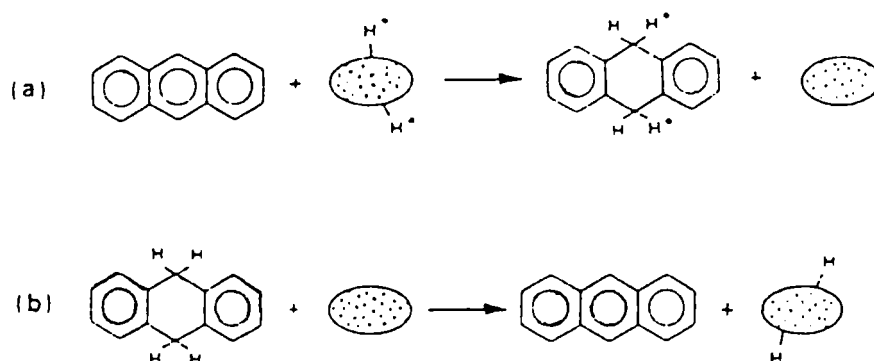


Figure. I. 30. Principe de la détermination de Da et Aa.

Les conditions opératoires préconisées par les auteurs, après optimisation, sont les suivantes (8-9):

Le produit est chauffé jusqu'à 400°C avec une loi de chauffe de 3°C/min et abandonné en isotherme pendant 5 min. Le filtrat chloroformique du produit obtenu est analysé par RMN H1.

2- Variations de Da et Aa en fonction du rang des charbons

La figure. I. 31. fournit dans un diagramme à 2 dimensions (Da et Aa) l'évolution des valeurs de Da et Aa selon le rang du charbon. Dans la figure. I. 31. 20 charbons de rangs différents (lignite---anthracites) ont été étudiés (11)

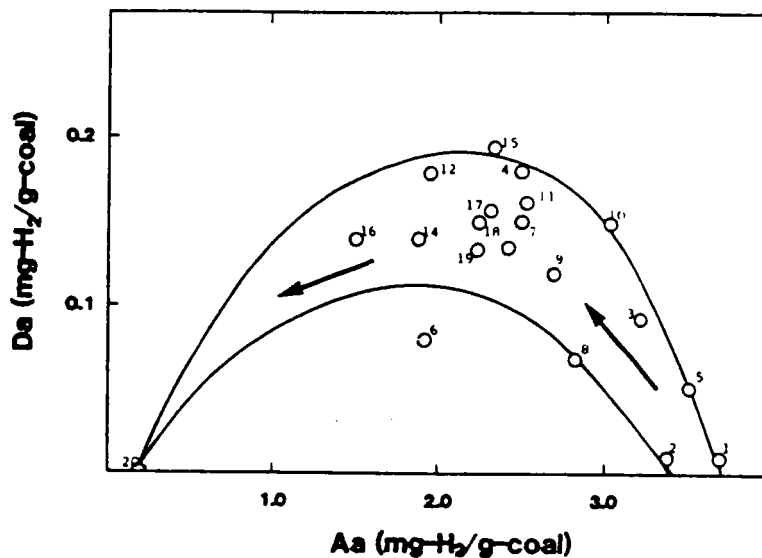


Figure. I. 31. Evolution de Da et Aa selon le rang des charbons.

Le Da passe par un **maximum** pour les charbons aux environs de 87% de C. Par contre Aa diminue des charbons de bas rang vers les charbons de haut rang. Les auteurs (7) expliquent ces variations de la manière suivante: (en partant des charbons de bas rang)

- **les lignites**: consomment de l'hydrogène, notamment par départ d'H₂O (Aa augmente; Da diminue).
- **les bitumineux**: (pour lesquels Da est maximum) présentent de fortes concentrations en structure de type naphénique (donneuses d'hydrogène) avec un nombre limité de fonctions oxygénées.
- **les anthracites**: Da diminue et Aa diminue. Ces charbons principalement formés d'aromatiques condensés ne possèdent que peu de sites donneurs (type naphénique) et accepteurs.

Retenons donc les comportements spécifiques des charbons, selon leur rang, schématisés ci-dessous par les différents mécanismes de consommation de l'hydrogène au cours de la pyrolyse (Figure. I. 32).

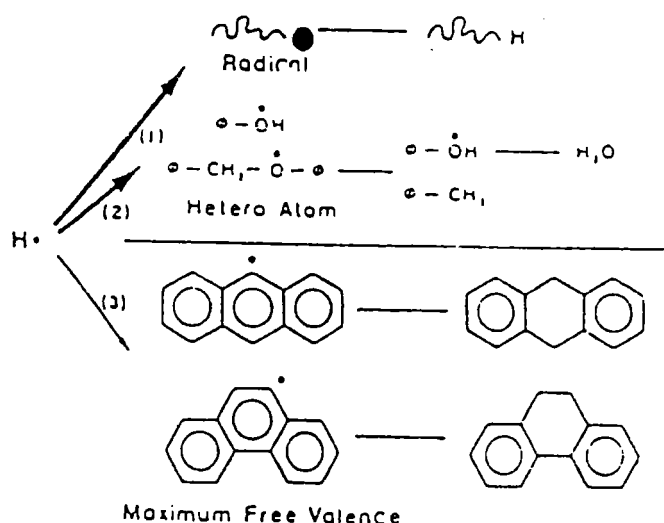


Figure. I. 32. Mécanismes radicalaires responsables de la consommation d'hydrogène (7).

La diminution de Aa (dans le sens charbons de bas rang vers haut rang) semble liée à la diminution de la concentration en fonctions oxygénées (départ de CO , CO_2 , H_2O). Les deux cas extrêmes sont donc:

- lignites: voies 1 et 2;
- bitumineux: voie 3.

Il semble évident que tous les mécanismes peuvent être invoqués durant la pyrolyse, néanmoins certains mécanismes peuvent être privilégiés.

3- Applications aux réactions de carbonisation.

Les effets du traitement thermique sur Da et Aa pour 3 charbons (subituminous, medium volatil bituminous et high volatil bituminous) et à différentes températures sont rappelés ci- contre .

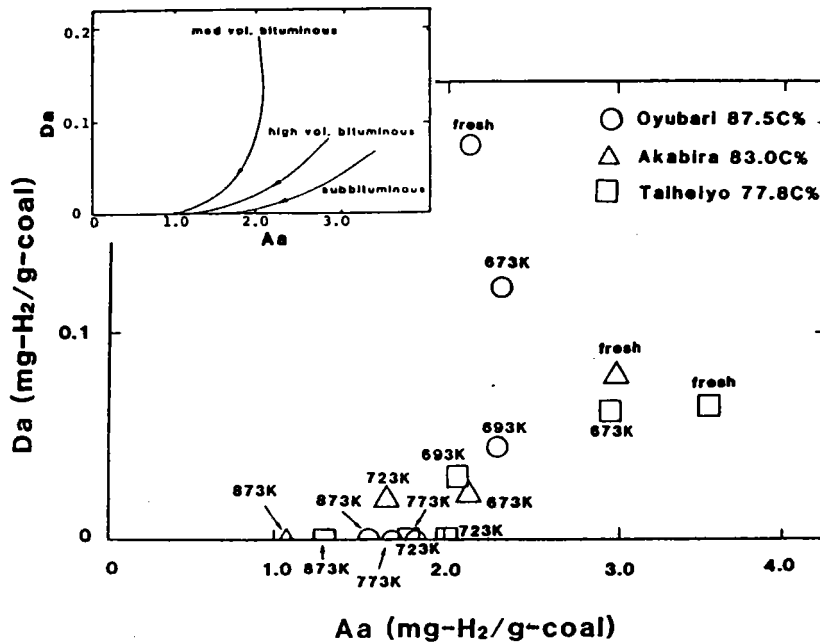


Figure. I. 33. Variations de Da et Aa en fonction de la température de carbonisation (10).

Deux comportements différents sont à remarquer. Taiheiyō (subituminous) et Akabira (high volatil bituminous): diminution monotone de Da et Aa selon l'augmentation de température, et Oyubari (medium volatil bituminous) où l'on constate une diminution de Da avec la température (consommation des naphthéniques) et peu de variation pour Aa.

4- Relation entre Da - Aa et texture optique des cokes de copyrolyse charbon - brai

Pour prévoir l'activité d'un additif en copyrolyse, Yokono et al (10) proposent l'utilisation du rapport D/A (grandeurs déduites de Da et Aa du charbon et de Da du brai). La formule ci dessous donne la valeurs de D/A.

$$D / A = \frac{(m_{\text{brai}} / m_{\text{charbon}} * Da_{\text{brai}}) + Da_{\text{charbon}}}{Aa_{\text{charbon}}}$$

m_{brai} , m_{charbon} sont les proportions massiques de brai et charbon dans le mélange.

Da et Aa sont les nombres donneur et accepteur du charbon ou du brai selon le cas. Le schéma ci dessous donne le diagramme Da/Aa en fonction du rang du charbon (mesuré par le %C).

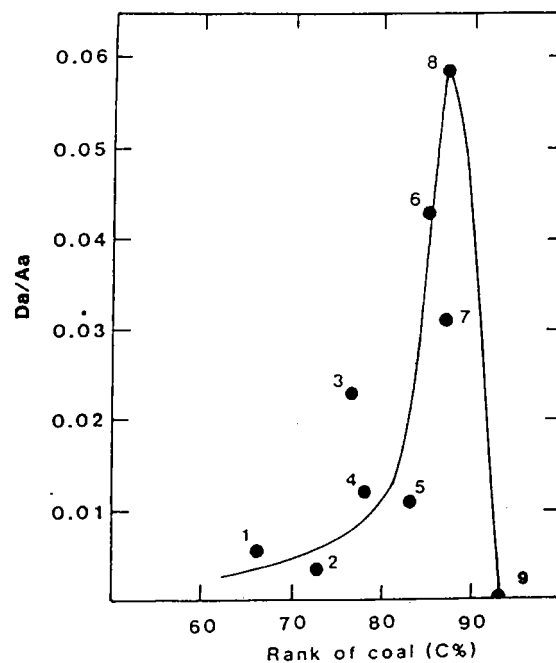


Figure. I. 34. Variation du rapport D_a/A_a en fonction du rang du charbon (10).

Le comportement nettement particulier des charbons cokéfiant est mis en évidence.

Les diagrammes ci- dessous fournissent les relations entre D_a/A_a de mélanges charbon - brai et l'anisotropie des cokes obtenus.

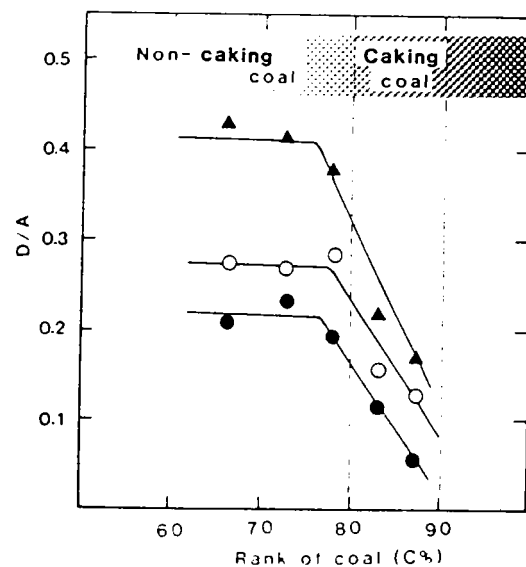


Figure. I. 35. Relations entre le rang du charbon, D/A et la texture optique des cokes de co-pyrolyse (10).

● : mosaïque fine; ○ : mosaïque moyenne; ▲ : mosaïque grossière

De même, les auteurs signalent une relation entre le paramètre D/A et la température de solidification du système.

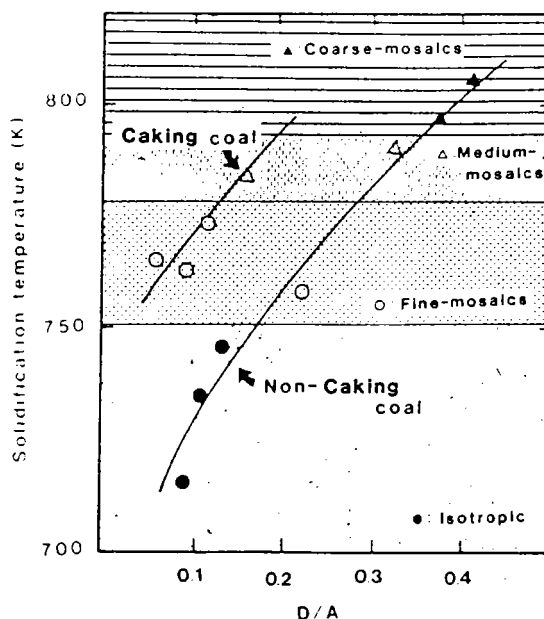


Figure. I. 36. Relation entre D/A et la température de solidification.

5- D_a - A_a et dissolution de mésophases dans les brais

Otani et al (12) ont montré que la dissolution de mésophases (A_a variant de 0,5 à 1) dans des brais (D_a variant de 0,1 à 0,7) est proportionnelle à la somme $D_{a\text{ brai}} + A_{a\text{ mésophase}}$. Ainsi les couples ayant $D_{a\text{ brai}} + A_{a\text{ mésophase}} > 1,5$ sont isotropes. Otani et al (12) discutent aussi le pouvoir accepteur d'hydrogène de certaines structures (aromatiques condensés, linéaires...) et montrent que les polyaromatiques condensées ne sont pas accepteur.

Signalons que de nombreuses méthodes de détermination des propriétés donneuse ou accepteuse d'hydrogène sont fournées dans la littérature. Par exemple:

- en utilisant le 1.1'-binaphtyl (13);
- par le soufre (14)
- par RMN C13 (14)

Ces méthodes semblent avoir peu été utilisées pour les charbons. L'étude comparative générale de ces différentes méthodes reste à faire.

Références Bibliographiques

- 1 : H. MARSH et R. MENENDEZ, Fuel Process. Techn, 20, 269, (1988).
- 2 : T. YOKONO, T. OBARA, Y. SANADA, S. SHINOMURA et T. IMAMURA, Carbon, 24, 29, (1986).
- 3 : L. PETRAKIS et D. W. GRADY, Fuel, 115, (1981).
- 4 : H. MARSH et R. C. NEAVEL, Fuel, 511, (1980).
- 5 : T. YOKONO, H. MARSH et M. YOKONO, Fuel, 60, 609, (1981)
- 6 : T. YOKONO, T. OBARA, S. IYAMA et Y. SANADA, Carbon, 22, 623, (1986).
- 7 : S. IYAMA, T. YOKONO et Y. SANADA, Carbon, 24, 623, (1986).
- 8 : T. YOKONO, H. MARSH, Coal liquefaction Products NMR Spectroscopie
Characterization and process, Wiley, New-York, vol 1, chap 7, (1983).
- 9 : T. YOKONO, T. UNO, T. OBARA et Y. SANADA, Trans. Iron Steel Inst. JPN, 26, 513, (1986).
- 10 : S. IYAMA, T. YOKONO et Y. SANADA, Carbon, 24, 423, (1986).
- 11 : T. YOKONO, N. TAKAHASHI et Y. SANADA, Energy & Fuel, 1, 360, (1987).
- 12 : Y. D. PARK, A. OYA et S. OTANI, Fuel, 62, 1499, (1983).
- 13 : E. A. KLINE, M. E. HARRISON et B. W. FARNUM, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.
Prepr. 27, 18, (1982).
- 14 : M. AIURA, T. MASUNAGA, K. MORIYA et Y. KAGEYAMA, Fuel, 63, 1138, (1984).

CARACTERISATION DES ADDITIFS

I. INTRODUCTION

Les conditions de la pyrolyse (température, prétraitements thermiques, configuration des réacteurs, atmosphère et pression dans le réacteur) d'une part et les facteurs liés à la constitution du charbon (rang, granulométrie et humidité) d'autre part influent sur la qualité et la quantité des coproduits de même que sur celles des cokes.

La valorisation des coproduits de la pyrolyse est un enjeu économique important. Les goudrons sont une source de matières premières mais ils ne sont jamais entièrement redistillables, vraisemblablement en raison des phénomènes de pyrolyse et de recondensation apparaissant au cours de la redistillation.

Le résidu de la distillation des goudrons est le brai. Si les brais sont en principe définis comme les "résidus" de distillation des goudrons de cokéfaction (coal tar pitch) il est devenu courant par généralisation de nommer brai des résidus d'origines charbonnière ou pétrolière diverses (en général mal définies). De nombreux axes de valorisation des brais existent, d'autres sont encore en développement, citons par exemple leurs utilisations: comme liant pour produits abrasifs ou réfractaires ou dans l'agglomération des charbons; dans les revêtements plastiques ou comme renforçant dans la formulation de certains caoutchoucs, dans la fabrication des fibres de carbone ou les cokes à électrode (1,2), Le tableau. II.1 décrit quelques utilisations des brais .

De nombreux efforts sont faits pour classer et caractériser les brais selon leurs origines et les traitements subits (4,5,6). Dans ce but on peut citer l'utilisation de techniques d'extraction sélective par divers solvants (5), de chromatographie (6), d'analyses thermiques (7), ou des méthodes électrochimiques (8,9). Le tableau.II.2 résume les principaux tests réalisés dans l'industrie (en contrôle de production) pour l'estimation de la qualité commerciale des brais en fonction de leurs valeurs d'usage. Dans la majorité des cas ces tests sont normalisés. Le comportement thermique des brais dans les différents procédés de valorisation est conditionné par les propriétés chimiques de leurs constituants. La caractérisation des brais est donc essentielle pour l'étude de leur réactivité (2).

L'objectif de ce chapitre est :

- de caractériser les brais par un ensemble de paramètres descriptifs et de déterminer les variables susceptibles de préciser leurs origines et/ou les traitements subits;
- de préciser dans la suite de ce travail les propriétés physico-chimiques des brais jouant un rôle sur la réactivité de la phase plastique.

Ch. II. Caractérisation des additifs

C'est pourquoi nous avons cherché à caractériser les brais par un ensemble de paramètres chimiques, spectroscopiques, chromatographiques, de réactivité thermique (ATG) etc....

BRAI	KS*	TRAITEMENT	UTILISATIONS
Brai d'agglomérés	70°C		- Fabrication d'agglomérés ou boulets de charbon (fines de charbon + brai) - Fabrication d'assiettes pour le tir aux pigeons d'argile (brai + chaux)
Brai d'électrode " liant " d'imprégnation	80-90°C 70°C	condensation thermique (380-400°C pendant 10-15 heures)	Fabrications d'électrodes de carbones (Industrie de l'aluminium) brai liant +brai d'imprégnation +coke de brai de pétrole = électrode
Brai " dur"	150°C	Oxydation du brai encore chaud par l'oxygène de l'air	Intermédiaire de la fabrication du coke de brai et du brai plastifié
Coke de brai		Cokéfaction de brai " dur"	Fabrication d'électrodes de carbone et de graphite
Brai plastifié	100-120°C	Mélange de brai "dur" et d'huiles de goudron ou de produits synthétiques (ex: résine époxyde)	Revêtement anticorrosion (conduites métalliques) - cartons goudronnés
Brai de moulage	150°C	Même traitement que celui du brai "dur"+ broyage >petites billes	Liant pour sable de moulage
Brai pour tuyaux en fibres	55-60°C	Sans traitement. Brai issu de la distillation d'un goudron contenant peu de matières quinoléine insoluble	Fabrication de tuyaux en fibres de cellulose par imprégnation du brai à 165°C
Emulsion de brai	40°C	Emulsion d'un brai à KS faible dans l'eau + émulsion organique	Revêtement anticorrosion utilisé en seconde couche

* Point de ramollissement (Kraemer Sarnov)

Tableau.II. 1. Différentes utilisations des brais (3)

Ch. II. Caractérisation des additifs

TEST	Définition - objectif
Distillation	Détermination du % de produits volatils par maintien à 360°C pendant une certaine durée sous azote, la perte de poids est mesurée après 30 minutes
Point de ramollissement	Détermination de la température de ramollissement du brai (Méthodes de Kraemer Sarnov (KS) - Ring and Ball etc...)
Carbone fixe	Détermination du résidu de carbonisation en absence d'oxygène
Analyse élémentaire	Détermination du % C,H,O,N,S
Taux de cendres	Détermination de la teneur en éléments minéraux
Pouvoir mouillant	Mesure de la température à laquelle un brai s'infiltre dans un lit de poussière de coke
Teneur en eau	Mesure du % d'eau, soit par pesée avant et après séchage, (par distillation azéotropique)
Divers : Teneurs en diverses résines - viscosité, densité, température de resolidification etc...	

Tableau. II. 2. Quelques tests de caractérisation des brais dans l'industrie (3).

II. CARACTERISATIONS DES ADDITIFS-METHODES UTILISEES

II.1- Origine des produits

Les 15 brais utilisés dans ce travail sont des produits industriels. Il est donc difficile de connaître les traitements subit ou les charbons parents pour les brais charbonniers. Le tableau ci-dessous rassemble les produits étudiés, leurs origines, leurs procédés d'obtention ainsi que leurs analyses élémentaires.

N°	Origine	Traitement	C	H	N	O	S	H/C
A1	Charbonnier	B T / D	83,6	7,7	0,9	5,7	0,5	1,1
A2	Charbonnier	B T / D	85,3	7,2	1,2	5,1	0,9	1,0
A3	Charbonnier	B T / D	77,1	10,9	0,8	7,8	1,7	1,7
A4	Charbonnier	Condensation	84,3	6,1	1,8	6,7	0,5	0,9
A5	Charbonnier	Condensation	85	6,6	1,8	5,9	0,5	0,9
A6	Charbonnier	H T / D	92	4,7	1,2	1,6	0,8	0,6
A7	Charbonnier	H T / D	93	4,2	1,1	0,8	0,6	0,6
A8	Charbonnier	H T / D	91	4,6	0,8	1,9	0,3	0,6
A9	Pétrolier	Distillation	92,2	6,1	0,5	1,3	0,3	0,8
A10	Pétrolier	Distillation	89,9	7,2	0,1	0,8	2,1	1,0
A11	Pétrolier	Distillation	91,4	5,6	0,2	2,3	1,0	0,7
A12	Huile d'anthracène	Coupe de D	91,00	5,8	1,0	1,9	0,7	0,8
A13	Huile d'anthracène	Coupe de D Hydrogénée	90,6	7,2	0,8	1,4	0,1	1,0
A14	Huile de chrysène	Coupe de D Hydrogénée	90,6	7,6	0,6	0,7	0,02	1,0
A15	Huile de chrysène	Coupe de D	92,4	5,5	1,03	0,39	0,79	0,71

D : Distillation; BT : Basse température ≤ 400 °C; HT : Haute température ≥ 400 °C

Tableau.II. 3 . Analyses élémentaires et procédés d'obtention des additifs étudiés.

La première étape nécessaire de ce travail a été la caractérisation des 15 produits par des méthodes spectroscopiques, chromatographiques et la détermination de quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques.

II. 2- Méthodes spectroscopiques et chromatographiques.

Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres infra rouge (IR) ont été réalisés sur un spectromètre Phillips en pastilles de KBr (5% en poids de produit). L'attribution des bandes d'absorption est faite selon les méthodes classiques appliquées aux produits d'origine charbonnière (10). Nous avons codé l'intensité des bandes selon : 0 bande absente ; 1 bande faible ; 2 bande moyenne et 3 bande forte. Les zones d'absorption et les attributions correspondantes sont rappelées ci dessous. Le tableau.II. 4 rassemble les résultats codés obtenus.

-OH, NH associé		3300 cm ⁻¹
-CH aromatique		3030 cm ⁻¹
-CH aliphatique		2940 cm ⁻¹
-CH ₃ , CH ₂ , CH		2925 cm ⁻¹
-C=O		1700 cm ⁻¹
-C=C, cycle aromatique		1600 cm ⁻¹
-Aromatique condensé		1575 cm ⁻¹
-CH ₂		1450-1460 cm ⁻¹
-CH ₃ cyclique		1380 cm ⁻¹
-C-O-C		1200-1100 cm ⁻¹

L'étude du tableau. II. 4 permet une distinction nette entre les produits A1 à A5 et les autres. Ces produits sont caractérisés par des bandes d'absorption intenses vers 3300 cm⁻¹ (OH,NH) correspondant, nous le verrons dans la suite à des concentrations importantes en produits hydroxyaromatiques.

Ch. II. Caractérisation des additifs

cm-1	OH; NH	CH arom	CH ali	CH ₂ ; CH ₃	C-O	C-C	Arom	C-C ali	C-C cycle	C-O
Produits	3300	3030	2940	2925	1700	1600	1575	1460	1370	1300-1000
A1	3	1	2	1	0	3	1	3	1	3
A2	2	1	3	2	0	3	3	3	1	2
A3	3	1	3	1	0	3	1	3	1	3
A4	3	2	2	1	0	3	1	3	1	2
A5	3	1	2	1	0	3	1	3	1	2
A6	0	2	1	1	0	3	1	2	1	0
A7	0	2	1	0	0	3	1	2	0	0
A8	1	3	2	1	0	3	1	3	1	1
A9	0	2	3	1	1	3	1	3	1	0
A10	0	2	3	1	0	2	1	2	1	0
A11	1	2	3	1	0	3	1	3	1	0
A12	1	2	2	1	0	3	1	3	1	0
A13	0	2	3	2	0	2	1	3	1	0
A14	0	3	2	1	0	3	2	3	1	0
A15	1	1	3	2	0	1	0	3	1	0

Tableau. II. 4. Résultats de l'analyse IR des additifs A1 à A15

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

* RMN H1

Les spectres RMN du proton sont obtenus en solution dans CDCl₃ avec TMS comme étalon interne sur un Bruker WP 80 SY. Les produits sont tous solubles à plus de 90% dans CHCl₃ (en général la solubilité est supérieure à 95%) dans les conditions de concentration de la manipulation. Les résultats fournis pour les produits sont obtenus par intégration des protons pour les zones :

0,0 - 0,9 ppm : H_γ protons gamma
 0,9 - 1,9 ppm : H_β protons Bêta
 1,9 - 4,4 ppm : H_α protons Alpha.
 7 - 7,5 ppm : H aromatique

Cette partition des spectres RMN est classique (11). Les résultats sont fournis dans le tableau. II. 5

*** RMN C13**

Les spectres RMN du carbone 13 sont obtenus en solution dans CDCl₃ avec l'acétylacétonate de fer comme relaxant, sur Bruker WP 80 SY. Le programme " Inverse gated decoupling " a été utilisé pour rendre les spectres semi-quantitatifs (12). Nous avons vérifié sur deux échantillons témoins la semi-quantitativité des résultats (mélanges en proportions variables de : tétraline, acénaphthylène, anthracène, dihydro-9,10 anthracène, toluène et diéthyl -1,4 benzène). Nous avons découpé les spectres obtenus en trois zones et l'intégration nous fournit les résultats présentés ci dessous.

0 - 80 ppm	-----	Carbones aliphatiques
100 - 129 ppm	-----	Carbones aromatiques liés à des hydrogènes Car-H
129 - 140 ppm	-----	Carbones aromatiques liés à des carbones quaternaires Car-C.

Nous déduisons de ces spectres le facteur d'aromaticité **fa** défini par:

$$fa = \frac{C_{Ar}}{C_{Total}}$$

C_{ar} : Carbones aromatiques

C_{Total} : Carbones aliphatiques + Carbones aromatiques

Les résultats sont fournis dans le tableau. II. 5 ci après.

**** Remarque sur la RMN C 13 :**

Les résultats obtenus ne sont pas optimisés (13,14). Ils ne représentent donc qu'une tendance des évolutions de la répartition C_{Ar} / C_{Total} dans l'échantillon de produits étudiés. Au vu de la diversité de la composition des produits, notamment la forte concentration en composés oxygénés dans certains cas, les spectres fournis et l'interprétation proposée ne peuvent être considérés que comme qualitatifs. La figure. II. 1 ci après donne le spectre C13 de l'additif A13.

Ch. II. Caractérisation des additifs

Produits	RMN H 1				RMN C 13				
	H _α	H _β	H _γ	H ar	Car	C-Car	C-Har	Cal	fa
A1	9,4	33,9	28,9	22,2	66,0	48,0	18,0	34,0	0,66
A2	7,5	22,6	34,0	32,0	82,0	50,0	32,0	18,0	0,82
A3	4,5	18,0	38,0	34,5	80,0	63,0	17,0	20,0	0,80
A4	5,0	18,0	31,0	43,0	70,0	44,0	26,0	30,0	0,70
A5	5,0	16,0	32,0	48,0	70,0	47,0	23,0	30,0	0,70
A6	0,0	2,5	13,0	84,5	89,5	68,5	21,0	10,5	0,89
A7	1,0	5,0	11,0	83,0	86,0	65,0	21,0	14,0	0,86
A8	0,0	2,0	10,0	88,0	90,0	52,0	38,0	10,0	0,90
A9	3,0	15,5	34,0	49,0	88,0	69,0	19,0	12,0	0,88
A10	0,0	11,5	25,0	63,5	86,0	69,0	17,0	14,0	0,86
A11	1,5	6,0	29,0	62,0	85,0	49,0	36,0	15,0	0,85
A12	1,5	8,0	20,0	70,5	90,0	55,0	35,0	10,0	0,90
A13	8,0	20,0	29,0	44,0	84,0	62,0	22,0	16,0	0,84
A14	4,0	25,0	35,0	35,0	83,0	62,0	21,0	17,0	0,83
A15	1,0	1,5	13,0	84,5	96,0	65,0	31,0	4,0	0,96

Tableau.II. 5. Résultats de l'analyse RMN H¹ et C¹³ des additifs A1 à A15 en pourcentage des protons et des carbones

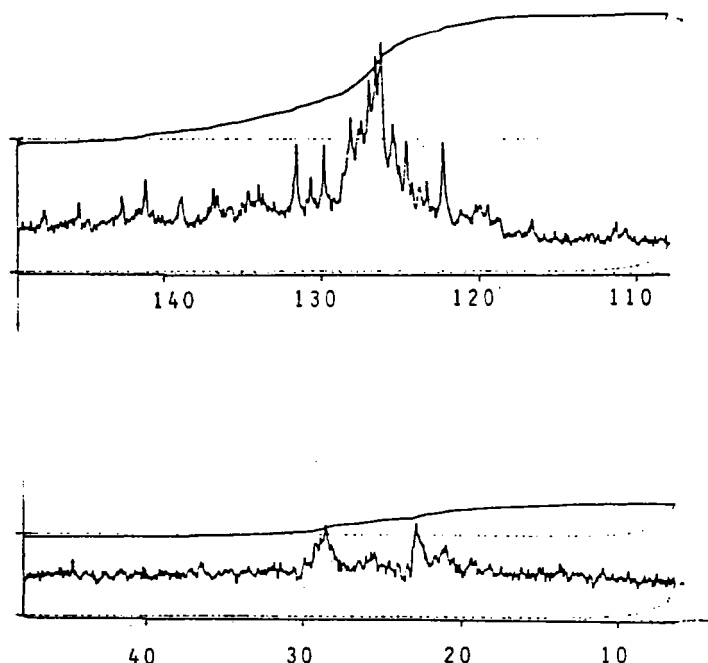


Figure . II. 1. Spectre RMN C13 de l'additif A13.

Etude Chromatographique.

**** Fractionnement SAPA***

Le fractionnement chromatographique a été fait selon la méthode SAPA (Saturates, Aromatic and Polars Analysis) (15). L'additif est séparé sur Silice (ou Alumine) en saturé (SAT) élués à l'hexane, aromatiques (AROM) élués au toluène et en polaires (POL) élués au méthanol. Les résultats fournis (figure. II. 2) représentent les pourcentages en masse de chaque fraction obtenue.

**** Fractionnement par extrographie***

Le fractionnement par extrographie est fait selon la référence 5. 30g d'additif et 160 g d'alumine sont mélangés dans une solution de dichlorométhane. Le solvant est ensuite évaporé et la phase stationnaire est placée dans une colonne de verre. Les fractions sont successivement éluées par des mélange: pentane-toluène (96/4) pour la fraction F1, chloroforme pour la fraction F2, méthanol pour la fraction F3 et tétrahydrofurane pour la fraction F4.

Analyse thermogravimétrique (ATG).

C'est une technique de mesure des variations de masse d'un échantillon, lors de la montée ou la descente en température. Elle permet d'accéder à la dérivée en fonction du temps qui renseigne sur la vitesse des phénomènes liés à l'ATG (16)

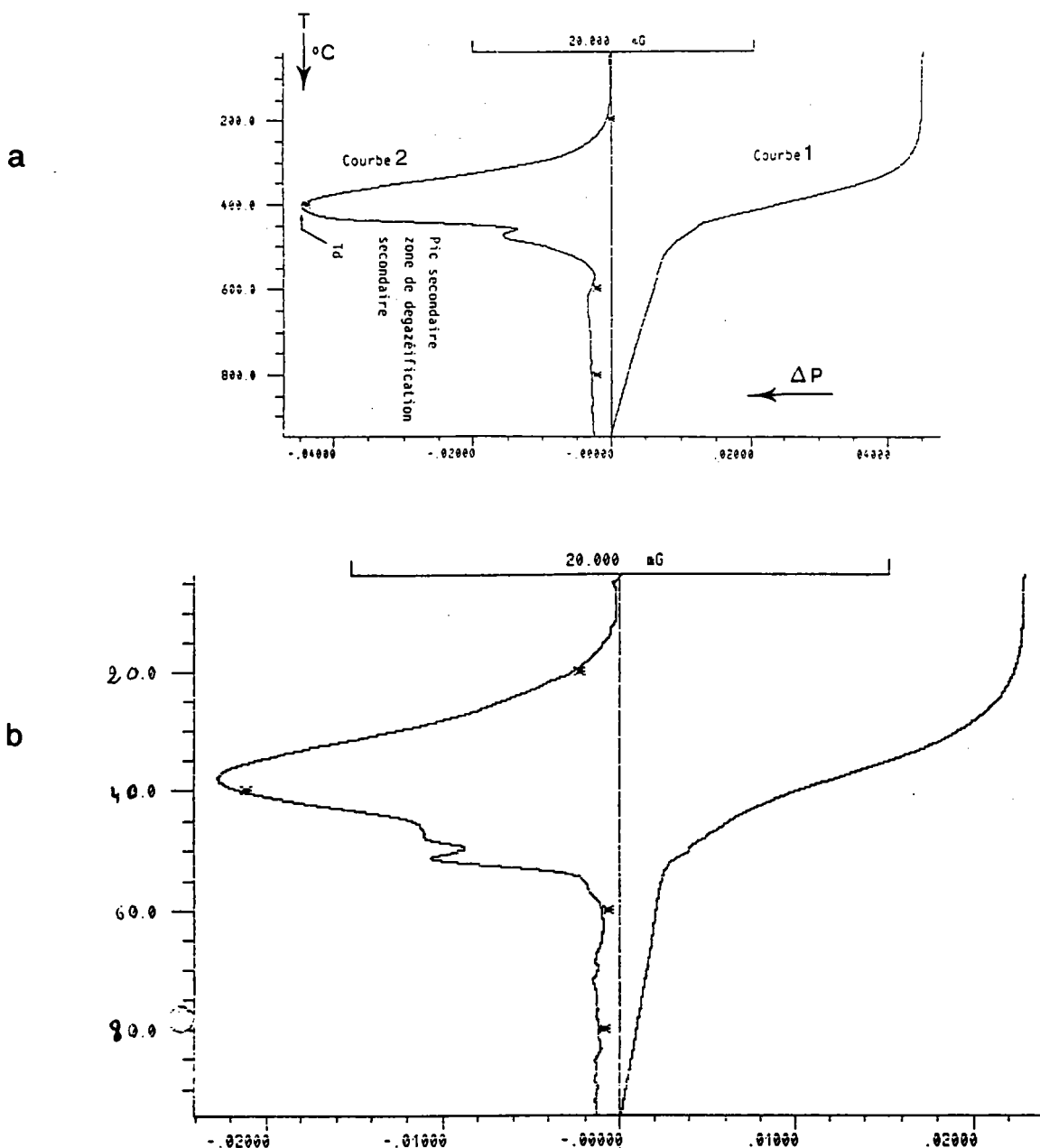


Figure. II.2. Thermogrammes de perte de poids en fonction de la température

a : brai de basse température

b : brai de haute température

II.3- Propriétés physico-chimiques.

Nombre donneur d'hydrogène (Da).

Le rôle donneur (ou accepteur) d'hydrogène est l'un des critères proposés par YOKONO et MARSH pour caractériser la réactivité des brais en pyrolyse (17). Nous avons déterminé le nombre donneur d'hydrogène DA selon la méthode proposée par ces auteurs. Nous rappelons la définition de Da: nombre de mg d'hydrogène échangé par gramme de produit avec l'anthracène, 1g d'additif et 1g d'anthracène sont chauffés à 400 °C durant une heure (le mode opératoire précis est rappelé en annexe 1). La RMN H1 de l'extrait chloroformique du résidu conduit à la détermination du rapport anthracène - dihydro-9,10 anthracène et donc à la quantité d'hydrogène donné ou reçue par l'additif. Les résultats obtenus pour la mesure de Da sont rassemblés dans le tableau. II. 6. Nous avons vérifié au préalable l'absence (ou la faible teneur) en anthracène ou dihydroanthracène dans les produits étudiés, par RMN H1. Notons aussi que les valeurs fournies pour DA sont semi quantitatives, ainsi que le montrent les essais de reproductibilité (annexe 1). De plus la valeur de DA évolue sensiblement au cours du chauffage du mélange étudié ainsi que l'ont montré YOKONO et al (17).

Masse moyenne en nombre (Mn)

La masse moyenne en nombre est mesurée par osmométrie à pression de vapeur (VPO) dans la pyridine. Dans ces conditions, les produits sont quasiment totalement solubles. La valeur fournie est celle à dilution infinie obtenue par extrapolation à partir de dilutions successives. Les résultats des Mn des produits sont rassemblés dans le tableau. II. 6.

Pourcentage d'insoluble dans le toluène (%IT)

Les insolubles dans le toluène sont déterminés classiquement (18). Les résultats sont donnés dans le tableau. II. 6.

Ch. II. Caractérisation des additifs

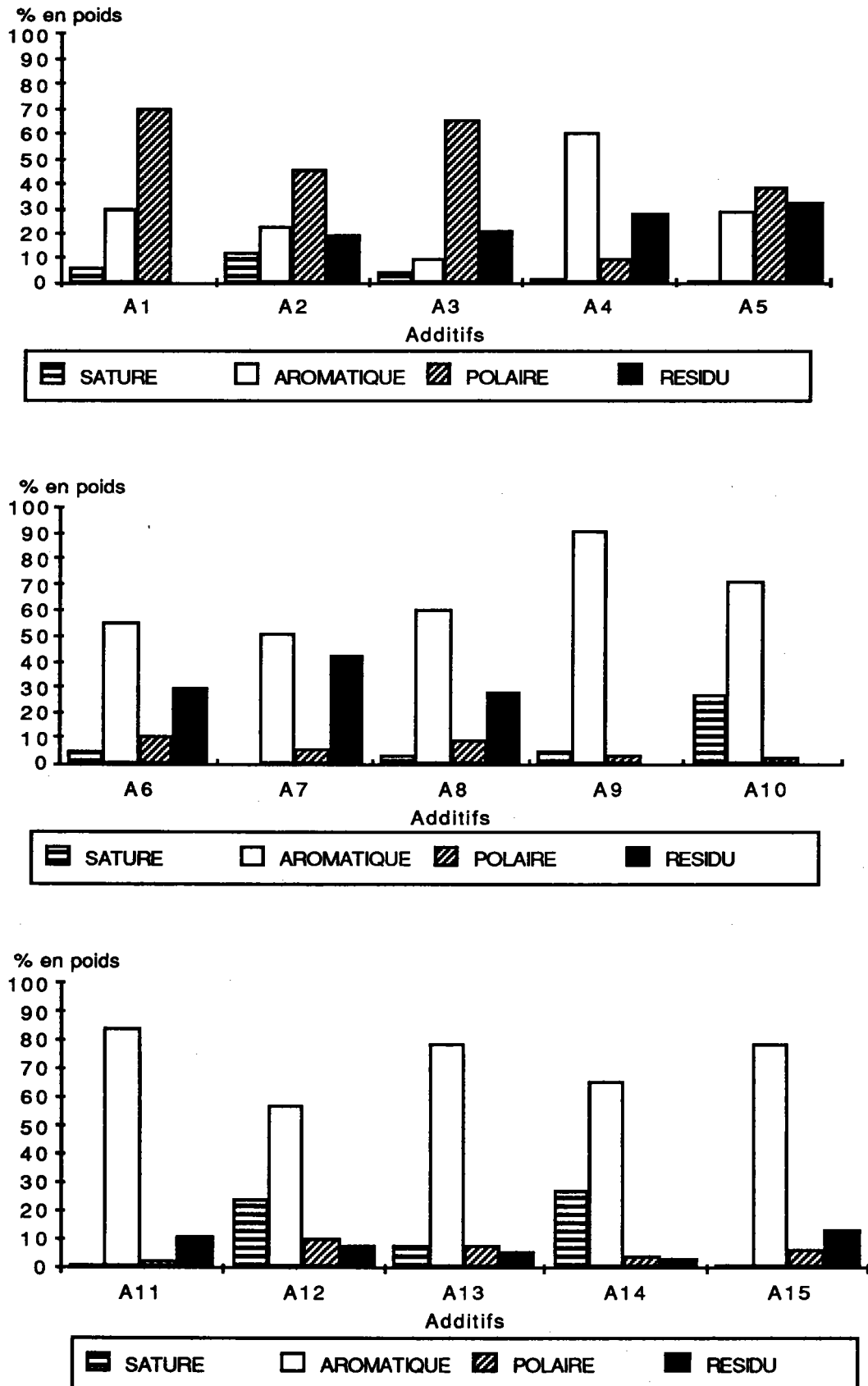


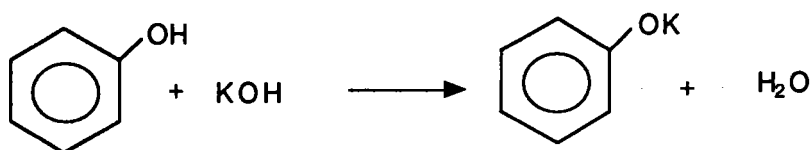
Figure. II. 3. Résultats de la chromatographie SAPA sur silice

Indice d'hydroxyle (IOH)

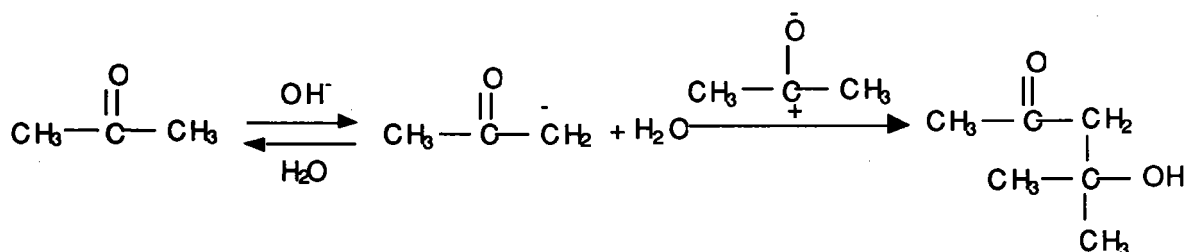
L'indice d'hydroxyle est déterminé par enthalpimétrie par nous ou au Tar Industries Services (TIS) (19). Dans cette méthode le produit dissout dans l'acétone anhydre (avec dans certains cas de la pyridine comme cosolvant) est dosé par une solution de potasse dans l'isopropanol. A l'équivalence (lorsque toutes les fractions phénols et acides ont été neutralisées) l'excès de potasse catalyse la condensation fortement exothermique de l'acétone sur elle-même (cétolisation). L'étude de la courbe température / volume de solution KOH donne le résultat de la mesure.

Les équations ci dessous rappellent les mécanismes invoqués:

Neutralisation



Cétolisation



L'indice IOH représente le pourcentage en masse de fonctions hydroxyles dans l'échantillon étudié. La formule est la suivante:

$$I_{OH} = \frac{(\text{Vol. KOH en l.}) * N_{KOH} * M_{OH} * 100}{\text{Pds échantillon (en g)}}$$

- ou
- N_{KOH} : est la normalité de la solution potassique
 - M_{OH} : est la masse molaire de O H.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau. II. 6 .

Produits	Da	Mn	IT %	IOH
A1	0	310	13,66	7,47
A2	1,6	380	60,7	3,88
A3	0	315	44	7,27
A4	0,32	265	8,6	3,86
A5	0,54	460	19,9	3,35
A6	1,8	435	31	0,4
A7	0,3	500	46,5	0,87
A8	1	315	21,7	0,87
A9	1,5	510	8,8	0,25
A10	0,8	248	0	0,3
A11	0,2	500	10,7	2,79
A12	0	203	0,5	2,3
A13	7,1	208	2,2	0,6
A14	6,7	225	0,1	0,4
A15	0	235	0,3	1,54

Tableau. II. 6. Résultats des mesures de Da, Mn, IT % et IOH sur les additifs A1 à A15.

III. CLASSEMENT DES ADDITIFS

Les additifs étant des produits commerciaux leurs origines et leurs procédés d'obtention sont difficiles à déterminer. Il est donc seulement possible de les caractériser globalement ou de les fractionner (par extrographie notamment). Zander (21), Wagner et al (20) ont montré que de nombreuses variables caractéristiques des brais sont corrélées entre elles. Citons par exemple: le facteur d'aromaticité et l'intensité des bandes de vibration aliphatique en IR, le point de ramollissement, la densité et la température d'équiviscosité.

Les objectifs de cette étude étant:

- de mettre en évidence les paramètres descriptifs les plus représentatifs des additifs (ou les plus discriminants vis-à-vis de leurs origines);
- de regrouper les produits les plus proches au vu de leurs propriétés.

Nous avons choisi d'analyser le tableau des données décrit dans les paragraphes précédents par **analyse en composante principale (ACP)**. Cette méthode permet de se faire une idée précise des corrélations entre les différentes propriétés mesurées, et ne fait appel à aucun modèle fixé à priori (22).

L'ACP permet de réduire la dimension d'un tableau de données en minimisant et en quantifiant la perte d'information et conduit à une représentation en deux ou trois dimensions (axes principaux) de l'ensemble des individus étudiés. Nous avons opéré en métrique normée pour ne pas privilégier certaines variables dont la variation est de forte amplitude par rapport aux autres (22).

Les variables étudiées sont rassemblées en annexe 2.

III.1- Groupement des variables initiales dans les facteurs.

La signification des axes principaux de l'ACP est précisée grâce à l'examen des contributions des variables initiales à la définition de ces axes.

- **Axe F1:** treize des vingt deux variables étudiées contribuent à la définition de F1, ces variables peuvent être réparties en trois groupes.

* Groupe 1 : les variables "hydrogénées": $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, %H, H/C et H_{ar} (variables: 1, 2, 3, 10, 13)

* Groupe 2 : les variables "oxygénées" : O/C, %O, IOH, Polaires (variables: 6, 11, 15, 19, 22)

* Groupe 3 : les variables "carbonées" : %C, Aromatiques (variables: 5, 12, 21)

Ch. II. Caractérisation des additifs

Dans chacun des groupes définis les variables sont fortement corrélées entre elles . Cet axe explique 47,5% de l'inertie totale du système.

- **Axe F2:** est corrélé avec les variables **Da** et le **% Saturés** . Ces deux variables significativement corrélées entre elles. L'axe F2 explique 17,5% d'inertie totale du système.
- **Axe F3:** est pratiquement définie par le pourcentage en soufre (%S) dans l'analyse élémentaire; cet axe représente 12,6% d'inertie totale du système.

<u>Axes principaux</u>	I	II	III
<u>Variables</u>			
% C	0,93		
% O	-0,93		
IOH	-0,87		
Fa	0,87		
P si	-0,88		
ATG 450		-0,90	
ATGrés		-0,94	
% S			-0,87

Tableau. II.7 . Coefficients de corrélation des variables définissant les axes principaux (R^2)

L'ensemble des trois premiers axes principaux contribue à plus de 75% à l'inertie totale du système. L'hétérogénéité des additifs étudiés entraîne la non-corrélation de certaines variables telles DA et Mn avec les autres. Plusieurs explications peuvent être données.

1- Une grande diversité de la composition, l'origine et le traitement subit par les additifs;

2- Des propriétés chimiques des divers constituants très différentes.

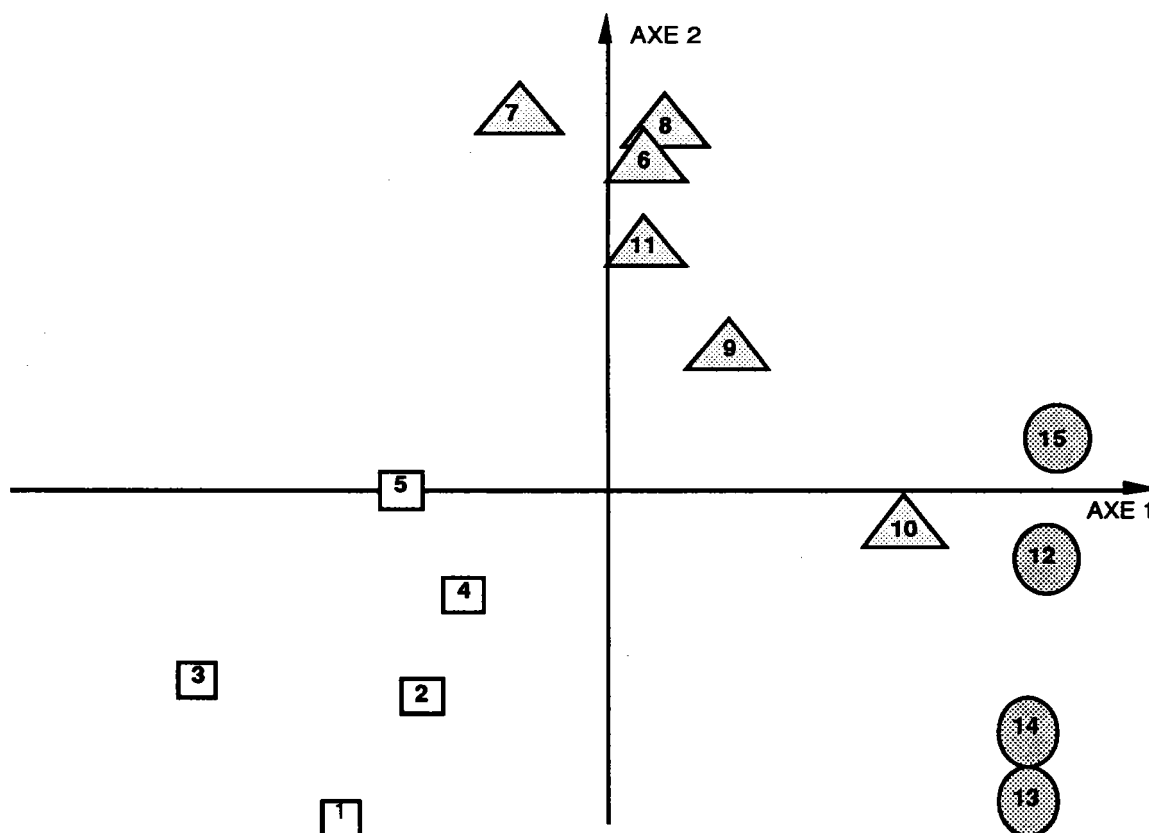
Notons cependant que Da présente une corrélation avec la fraction des saturés en SAPA. Nous remarquons également que Da est significativement corrélé avec F1 d'extrographie.

D. Cagniant et al. font une remarque similaire dans une étude consacrée à l'analyse thermique des brais et de leurs fractions d'extrographie (23). Bien que les fractions F1 d'extrographie présentent seules un pourcentage de résidu à 950°C limité (< 20% en poids en général)(24)

leurs rôles dans le domaine de température 350 - 500°C ne peut être négligés. En effet ces auteurs ont montré que ces fractions sont donneuses d'hydrogènes et sont des solvants des autres fractions dans les mélanges.

III.2- Examen du nuage des individus.

Les projections sur le plan 1-2 qui conserve près des deux tiers de l'information font ressortir une répartition des additifs opposant selon l'axe F1 les additifs A1 à A5 aux autres. L'axe F2 oppose A6 à A8 aux individus A9 à A15. Schématiquement on voit donc que l'ensemble des individus peut être réparti en trois groupes selon la figure ci dessous:



- ☐ GROUPE 1 : Brais charbonniers B T (de 1 à 5)
- ☒ GROUPE 2 : Brais charbonniers H T et Pétroliers (de 6 à 11)
- ☒ GROUPE 3 : Coupes de distillation (de 12 à 15)

Figure.II. 3 . Représentation en deux dimensions des résultats de l'ACP

Ch. II. Caractérisation des additifs

Nous pouvons constater que pour l'ensemble des paramètres physico-chimiques caractérisant les brais étudiés, la représentation en deux dimensions résultant de l'ACP conduit à 3 groupes:

Groupe 1 : A1 à A5 brais charbonniers BT, brais de distillation (A1 à A3) ou de condensation (A4, A5);

Groupe 2 : A6 à A11 brais charbonniers HT et pétroliers, brais HT (A6 à A8) ou pétroliers (A9 à A11);

Groupe 3 : A12 à A15 coupes de distillation.

Les conditions d'attribution à un groupe sont fournies dans le tableau ci-dessous

	% C	% O	IOH	Fa	P si	ATG ₄₅₀	ATG _{rés}
Groupe 1 BC* - B T	< 86	> 5	> 3	< 0,82	> 10	< 48	< 20
Groupe 2 BC* - H T	> 86	< 2	< 3	> 0,82	< 10	> 50	> 15
Groupe 3 huiles	> 86	< 2	< 2	> 0,82	> 8	< 15	< 7

BC* = Brais charbonniers; B T = Basse température; H T = Haute température

Tableau. II. 8 . Critères d'attribution d'un produit à un groupe

III. 3- Quelques corrélations entre les propriétés chimiques, spectroscopiques, physico-chimiques et chromatographiques.

L'étude de la matrice de corrélation entre les variables étudiées met en évidence quelques corrélations significatives ($R^2 > 0,8$). Ce sont:

- Les corrélations entre les polaires obtenus par SAPA (supports alumine ou silice) et la teneur en oxygène

Polaires (Silice) (% poids) / % O ($R^2 = 0,81$)

Polaires (Silice) (% poids) / IO H ($R^2 = 0,89$)

Ch. II. Caractérisation des additifs

- La corrélation entre le résidu d'ATG (950°C) et le résidu abandonné sur la colonne dans la SAPA (alumine)

$$\% \text{ résidu ATG (en poids) / Résidu SAPA sur alumine} \quad (R^2 = 0,81)$$

Par régression linéaire multiple (RLM) nous avons aussi cherché à préciser quelques corrélations multiples entre variables. Par exemples:

$$(I) \quad Da = 5,623 + 0,234 \text{ Sal} - 0,642 \text{ IOH} - 0,056 \text{ Har} \quad (R = 0,904)$$

$$(II) \quad IT = 30,776 + \text{ATGres} + 6,76 \%H - 0,6 H\alpha \quad (R = 0,933)$$

$$(III) \quad Mn = 204,88 + 3,25 \text{ ATG400} \quad (R = 0,88)$$

Pour tenter d'évaluer l'extrographie, c'est à dire de préciser le rôle de chacune des fractions obtenues sur les propriétés physico-chimiques des résidus étudiés, nous avons cherché les corrélations multiples entre les pourcentages pondéraux des fractions et des valeurs des autres variables. Les meilleurs résultats sont obtenus pour:

$$(IV) \quad F1 = 40,97 - 0,68 \text{ ATG450} + 0,62 \text{ Aal} \quad (R = 0,998)$$

$$(V) \quad F2 = 8,19 + 0,927 \text{ ATG400} - 0,69 \text{ ATGres} \quad (R = 0,985)$$

$$(VI) \quad F3 = 30,731 - 0,36 \text{ Aal} - 0,49 \text{ ATGres} \quad (R = 0,91)$$

$$(VII) \quad F4 = 1,93 + \text{ATGres} + \text{Ral} \quad (R = 0,97)$$

Nous constatons que de bonnes corrélations sont obtenues à partir d'un nombre réduit de variables. Il est à noter que **les résultats de l'ATG interviennent toujours** dans ces résultats. Ceci montre l'importance de l'extrographie pour la prévision du comportement thermique (ici mesuré par ATG) des résidus charbonniers et pétroliers.

Par ailleurs, les tentatives faites pour corréler les résultats de l'extrographie et des chromatographies liquides (SAPA sur alumine ou silice) n'ont conduits qu'à des résultats médiocres.

Nous avons aussi établi que F1 d'extrographie est positivement corrélé avec le Da et négativement avec % TI

$$(IX) \quad F1 = 30,754 + 6,5 \text{ Da} - 0,55 \text{ TI} \quad (R = 0,982)$$

avec

A : Aromatique séparé sur alumine élués au toluène

F : fraction obtenu par extrographie exprimée en pourcentage pondéral;

F1: fraction éluee avec pentane - toluène (96/4%) (Saturés et produits aromatiques légers).

F2: fraction chloroformique (Hydrocarbonés aromatiques polycycliques).

F3: fraction éluée par méthanol (Hydroxyaromatiques, Hétérocycles, Polaires).

F4: fraction éluée au THF (Tétrahydrofuranne) (Dérivés polyfonctionnels).

R : Résidu abandonné dans la colonne

CONCLUSIONS.

* Nous montrons qu'il est possible de déterminer les origines d'un additif: brais charbonniers BT (basse température), brais charbonniers HT (haute température) ou brai pétroliers et huiles à partir d'un nombre réduit de paramètres.

Les paramètres les plus discriminants pour cette partition, confirmés par analyse factorielle discriminante (AFD) sont:

1- Pourcentage d'oxygène (% O) ou indice d'hydroxyle (IOH) ou pourcentage de polaire par chromatographie SAPA (% Pol);

2- facteur d'aromaticité (fa);

3- la répartition des protons aliphatiques ou le pourcentage de saturés par chromatographie SAPA.

Ces résultats ont été déjà signalés par D. Cagniant et al (5,23,24). Le fractionnement par extrographie de brais BT, brais HT et brais d'origine pétrolière est différencié selon l'origine des produits.

* Nous avons montré dans ce chapitre:

- les corrélations entre propriétés chimiques, physicochimiques et spectroscopiques.

- que les résultats pondéraux des fractions chromatographiques SAPA sur SiO₂ ou Al₂O₃ ne sont pas corrélés entre eux.

- qu'à partir des résultats de l'ATG il est possible de prévoir les résultats pondéraux de l'extrographie. Ceci montre que l'extrographie semble conduire à des prévisions du comportement thermique des résidus bitumineux.

Références Bibliographiques

- 1 . D. McNEIL, High-Temperature Coal tar, in Chemistry of Coal Utilization, second Supplementary volume, M. A. Elliot Ed. WILEY- Interscience, New-York, (1981).
- 2 . J. JASTREZEBSKI et J. STOMPEL, Fuel, 66, 1532, (1987).
- 3 . C. RICHNER, Mémoire CNAM, Université de METZ, (1986).
- 4 . M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA et G. WILHELM, Fuel, 67, 792, (1988).
- 5 . M. ALULA, D. DUMAY et D. CACNIANT, Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, J. A. MOULIJN et coll Ed. Elsevier Sc. Publ. Amsterdam, 707, (1987).
- 6 . J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, Fuel Process. Techn, 24, 27, (1990).
- 7 . S. COMPIN, R. BEN AIM, P. COUDERC et J. L. SAINT- ROMAIN, Fuel, 66, 1552, (1987).
- 8 . J. B. PIERCE, New Approches in Coal Chemistry, B. D. BLAUSTEIN, B. C. BOCKRATH et S. FRIEDMAN Ed. A. C. S. Symposium Serie, 169, Amer. Chem. Soc, Washington, 331, (1981).
- 9 . J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF et M. COURTEHOUTE, C. R. Ac. Sc. Paris, t. 308, Série II, 621, (1989).
- 10 . Analytical methods for coal products. C. Kar Acad. Press, New - York, (1978).
- 11 . J. K. BROWN et W. R. LADER, Fuel, 39, 87, (1960).
- 12 . S. GILLET, P. RUBINI, J. J. DELPUECH, P. VALENTIN et J. C. ESCALIER, Fuel, 60, 221, (1981).
- 13 . R. GERHRDS, Erdöl und Kohle, 33, 93, (1980).
- 14 . C. E. SNAPE, W. R. LADNER et K. D. BARTLE, Anal. Chem, 51, 2189, (1979).
- 15 . R. V. BARBOUR, S. M. DORRENCE, T. L. VOLLMER et J. D. HARRIS. A. C. S. Division of Fuel. Chemistry prepr, 21, 278, (1976).
- 16 . A. P. ROUET et R. BOVAZIZ " Analyse Thermique" Tome 1 et Tome 2, Ed. Gauthier Villars, (1972).
- 17 . T. YOKONO, T. UNO, T. OBARA et Y. SANADA, Transaction ISIJ, 26, 2189, (1986).
- 18 . Standard methods for testing tar and its products, 7th. Ed. Standardization of tar products test committes, c/o BTIA Wingerwarth Chesterfield England, (1979).
- 19 . G. V. VAUGHAN et J. J. SWITHENBANK, Analyst, 95, 890, (1970).
- 20 . M. H. WAGNER, I. LETIZIA, S. GIANNINI et G. WILHELM, Proc 4th Inter. Carbon Conference, Carbon 86, Baden - Baden, 30 June - 4 July, 69, (1986).
- 21 . M. ZANDER, Fuel, 66, 1459, (1987).

Ch. II. Caractérisation des additifs

- 22 . Analyse des données et plans d'expériences, A. M. JOLY, L. C. LAOUT, N. PSYCHOSE, L'actualité Chimique, N° 6-7 Juin - Juillet, 203, (1988).
- 23 . M. ALULA, Thèse Université de METZ, (1988).
- 24. M. ALULA, D. CAGNIANT, J. C. LAUER, Fuel, 69, 177, (1990).

Nous avons adopté une autre méthode pour la caractérisation des additifs, en se basant sur des données électrochimiques. Les résultats ont donné naissance à une publication que nous présentons ici.

J.V.WEBER, M.SCHNEIDER, M.DARIF et M.COURTEHOUTE

- C. R. Acad. Sci. t. 308. Série II, p. 621-626, (1989).

Caractérisation de brais charbonniers selon leurs origines par l'étude de leurs courbes de potentiel redox

Jean-Victor WEBER, Michel SCHNEIDER, Mohamed DARIF et Michel COURTEHOUTE

Résumé — L'allure des courbes de potentiel redox de suspension de brais dans des solutions acides de dichromate de potassium, permet de déterminer les origines de ces produits : distillation de goudrons haute ou basse température ou condensation de résidus de gazéification.

Redox potential curves for the characterization of coal tar pitches with respect to their origins

Abstract — Examination of redox potential curves of coal tar pitches in acidic potassium dichromate leads to the classification of these products with respect to their origins: whether distillation of tars or residues of gasification with low or high pyrolysis temperature.

Abridged English Version — Pitches are the residues of the distillation of cokefaction tars. These products are the precursors of several carbonaceous materials like carbon fibers or electrode cokes [1]. Many studies have been made to characterize pitches according to their origins or their behaviour during thermal treatment and to correlate their physical chemical properties with their potential use ([2]-[6]). We report here an electrochemical study of pitches. This technique has already been used in the study of coals to determine their ranks according to the shape of the corresponding potential evolution curve [11]. Four pitches have been studied (B1 to B4): two low temperature pyrolysis pitches (LT-P: B1 and B2); a pitch from gasification (GP: B3) and a high temperature pyrolysis pitch (HT-P: B4). Table I gives some of their physical chemical properties.

EXPERIMENTAL. — After grinding (between 100 and 200 μm), the sample is suspended in an acidic solution (H_2SO_4 -8 M) of potassium dichromate (5×10^{-4} M) under vigorous stirring (1,500 r.p.m.) at constant temperature (40°C). The potential evolution between a platinum electrode and a reference electrode (calomel) is observed versus times (the experimental scheme is given in Figure 4).

DISCUSSION. — The characteristic curves obtained are given in Figure 1, except for the pitch B4 (HT-P) slightly oxidized after 24 hrs. It should be emphasized that the pitch B3 (GP) is clearly different of the pitches B1 and B2 (LT-P) for our conditions. It is very difficult, according to the complexity of the chemical composition of the pitches, to correlate the shape of the observed potential curves with their physical chemical properties. Thus some qualitative explanations can be proposed. Hydroxyaromatic compounds and oxygen or nitrogen heterocycles are readily oxidized by dichromate salts ([15], [16]). Aryl alkyl, in comparable conditions, are cleaved in the α position, and lead to the corresponding benzoic acids [17], in contrast polycondensated aromatic hydrocarbons are poorly reactive [16]. Pitches are non porous and amorphous solids, it seems reasonable to consider that the oxidation rate is proportional to particle size and oxidizable site concentration. For a fixed size the more hydrophilic pitch with the highest hydroxyaromatic content will be the more sensitive to oxidation. The evolution of potential fall off times versus hydroxyl index or versus chromatographic separation (by SARA) is consistent with the proposed explanations

Note présentée par Yves JEANNIN.

(see Figs. 2a and 2b). It seems also that the aromatic condensation and alkyl substitution levels play an important role on the oxidation rate: the more aromatic and less alkylated the more slowly oxidized (see Fig. 3).

CONCLUSION. — Under our conditions the reactivity of pitches is improved by low aromatic condensation, high alkylation and high hydroxyaromatic or heterocycles content. The times of potential fall off lead to a classification of the pitches according to their origins. LT-P: 4-7 hrs., GP: 10-14 hrs. and HT-P: >24 hrs. These results demonstrate that the simple method proposed is very useful to characterize pitches.

INTRODUCTION. — Les brais définis comme les résidus de la distillation des goudrons de cokéfaction, sont les précurseurs de nombreux matériaux carbonés, citons par exemple les fibres de carbone ou les cokes à électrode ([1], [2]). De nombreux efforts sont faits pour classer et caractériser les brais selon leurs origines et les traitements subis ([3], [4], [5]). Dans ce but on peut citer l'utilisation de techniques d'extraction sélective par divers solvants [4], de chromatographie [5] ou d'analyses thermiques [6]. D'autre part l'action de réactifs oxydants aux dépens des charbons ou des produits dérivés sont des méthodes classiques pour étudier la structure de ces composés ([7]-[9]). De même plusieurs méthodes électrochimiques sont proposées pour caractériser les dérivés liquides du charbon et prévoir leur réactivité [10]. Récemment J. Milley a décrit une méthode simple de classement des charbons selon leur rang à partir de l'examen des courbes d'évolution des potentiels redox en fonction du temps pour des suspensions de charbon dans des solutions acides de dichromate de potassium [11].

Selon l'auteur l'allure de ces courbes peut être expliquée par l'âge et les divers modes de formation des charbons entraînant des degrés d'oxydation différenciés. La composition des goudrons (et par conséquent des brais) dépend des conditions expérimentales des différents procédés d'obtention et d'autre part de la composition des charbons parents, il est donc logique d'étendre la méthode décrite par J. Milley à la caractérisation des brais.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Quatre brais d'origines différentes ont été examinés dans cette étude. Deux brais de distillation de goudrons de pyrolyse basse température (BT) B1 et B2, un brai de condensation provenant de la gazéification du charbon B3 et un brai de distillation de goudrons de pyrolyse haute température (HT) B4. Quelques-unes de leurs propriétés physicochimiques, ainsi que leurs origines, sont rappelées dans le tableau.

L'oxydation en milieu sulfurique par le dichromate de potassium est suivie en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence au calomel. Les détails opératoires sont fournis en partie expérimentale. La reproductibilité des résultats est fortement influencée par la granulométrie de l'échantillon qui doit être la plus homogène possible. Une granulométrie inférieure à 40 μm entraîne l'agglomération des produits, une granulométrie inférieure à 200 μm , trop hétérogène, conduit à des résultats peu reproductibles, c'est pourquoi une granulométrie comprise entre 100 et 200 μm a été adoptée. Les courbes caractéristiques obtenues pour les brais B1 à B3 sont représentées sur la figure 1. Le brai B4 (distillation de goudrons de pyrolyse haute température) faiblement oxydé après 24 h n'est pas représenté. Il est à noter que les brais B1 et B2 se distinguent nettement du brai B3.

Il est très difficile, au vu de la complexité de la composition chimique des brais, de relier l'allure des courbes obtenues aux propriétés physicochimiques de ces produits. Il

TABLEAU
Propriétés chimiques, physicochimiques et origines des brais étudiés.
Chemical, physicalchemical properties and origins of the pitches

Brai	Analyse élémentaire					Origine	Analyse RMN 1 H (°)			
	C	H	N	O	S		H α	H β	H γ	Har
B 1.	83,62	7,74	0,91	5,65	0,49	distillation de goudrons BT	9,4	33,9	28,9	22,2
B 2.	87,11	6,68	1,07	3,30	1,07	distillation de goudrons BT	12	30	32	27
B 3.	84,97	6,57	1,76	5,87	0,49	condensation/ gazéification	5	16	32	48
B 4.	91,11	4,59	0,83	1,92	0,31	distillation de goudrons HT	0	2	10	88
Séparation chromatographique (d)										
Brai	IOH (b)		fa (c)		% sat. % arom. % pol.					
B 1.	7,47		0,66		5,6 29,5 6,8					
B 2.	2,73		nd		20 22 21					
B 3.	3,35		0,70		1 28,3 38					
B 4.	0,87		0,90		3 60 9					

(a) Pourcentage de protons déterminé par intégration des zones : 0-0,9 ppm (H γ); 0,9-1,9 ppm (H β); 1,9-4, ppm (H α); 6-10 ppm (Har) [12].

(b) Pourcentage en masse de fonctions hydroxyle [13].

(c) fa : facteur d'aromaticité défini par C aromatique/C total.

(d) Pourcentage en poids des fractions issues de la chromatographie SARA [14].

est par contre possible, au moins qualitativement, d'expliquer les résultats obtenus. Les sels de dichromate oxydent très facilement les phénols et divers hétérocycles oxygénés et azotés présents dans les charbons ([15], [16]). Les aryl-alkyl sont oxydés en α du cycle aromatique et conduisent aux acides benzoïques correspondants [17], par contre les hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés sont très peu réactifs [16]. Cependant la dégradation de ce type de composé ne peut être négligée *a priori* [18]. Les brais étant des solides amorphes non poreux, il apparaît raisonnable de considérer la vitesse de l'oxydation proportionnelle à la surface des particules et à la concentration des sites oxydables en surface. Ceci peut expliquer la non-reproductibilité des résultats lorsque la granulométrie est hétérogène. A granulométrie fixée, les brais les plus hydrophiles contenant le plus de fonctions hydroxyle sont les plus sensibles à l'oxydation. Les évolutions de l'indice d'hydroxyle (IOH : pourcentage en poids de fonctions hydroxyle) et de la composition des brais en fractions « saturés, aromatiques et polaires » par chromatographie SARA, en fonction du temps de chute du potentiel, sont cohérentes avec ces explications (voir les résultats sur les figures 2a et 2b). Le brai B 1 le plus rapidement oxydé a les plus fortes concentrations en polaires et en composés hydroxylés. Le brai B 2 nettement différent a néanmoins une réactivité proche. Ceci peut être attribué d'une part à sa forte concentration en saturés oxydables et d'autre part à son taux élevé de substitution alkyle (voir en figure 3).

Il semble également que l'aromaticité des brais et leurs substituants alkyle jouent un rôle non négligeable sur la vitesse d'oxydation. L'étude de la figure 3 donnant l'évolution de la répartition des protons des différents brais en fonction de la vitesse d'oxydation

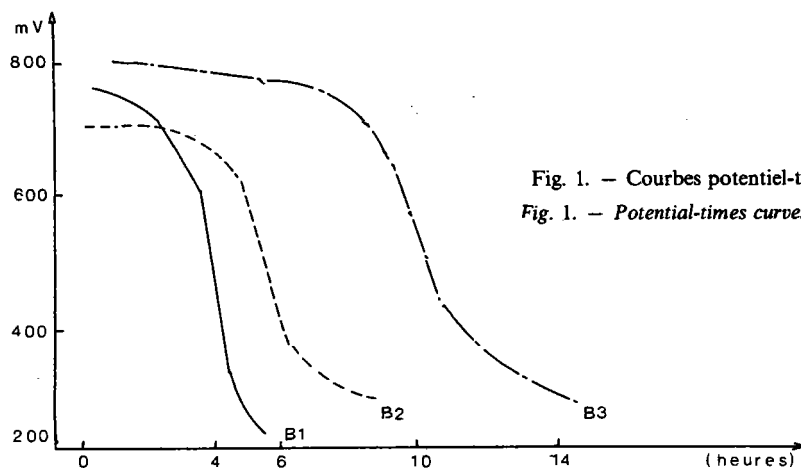


Fig. 1. — Courbes potentiel-temps des brais B1 à B3
Fig. 1. — Potential-times curves of the pitches B1 to B3.

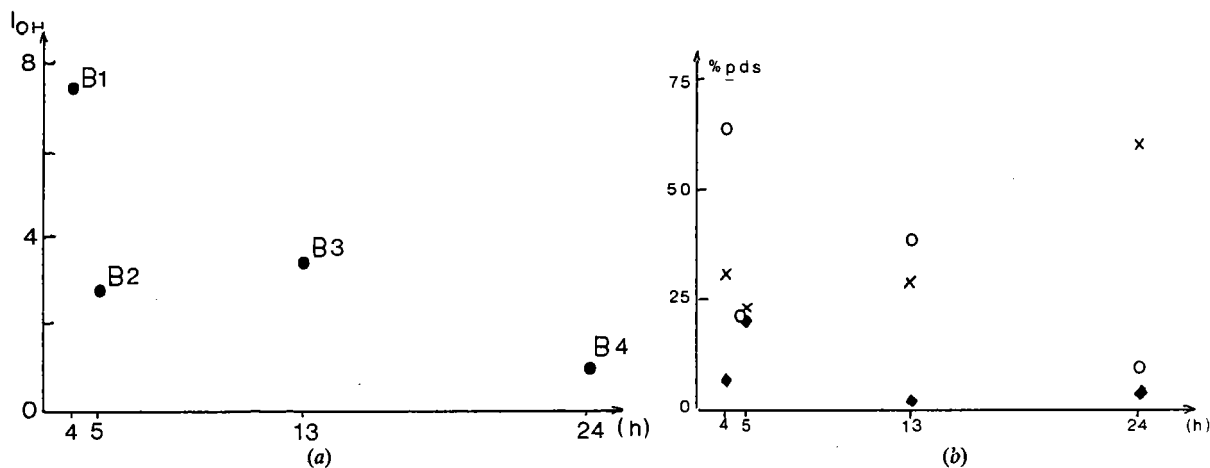


Fig. 2. — a. Évolution de l'indice d'hydroxyle (IOH) en fonction des temps de chute de potentiel.
b. Pourcentages en poids des fractions de chromatographie SARA en fonction des temps de chute de potentiel. — o polaires; x aromatiques; ♦ saturés.

Fig. 2. — a. Hydroxyl Index (IOH) of the pitches B1 to B4 versus potential fall off times. b. Amounts of the chromatographic fractions SARA versus potential fall off times of the pitches. — o polar; x aromatics; ♦ saturates.

montre que plus le brai est aromatique (voir tableau) et plus faible est la substitution, plus lente sera la vitesse d'oxydation. Le brai B3 présentant, à cet égard, des propriétés intermédiaires a une réactivité moindre que les brais B1 et B2.

Par conséquent pour les brais étudiés, il semble que les conditions d'une oxydation rapide soient : une forte concentration en polaires et une faible aromaticité liée à une forte substitution alkyle.

Les zones de variation du temps de chute de potentiel permettent de différencier les brais étudiés selon leurs origines et les traitements subis : brais de distillation de goudrons basse température : 4-7 h; brais de gazéification : 10-14 h et brais de distillation de goudrons haute température : > 24 h.

CONCLUSIONS. — Nous montrons que l'allure des courbes potentiel/temps obtenues pour des suspensions de brais dans une solution acide de dichromate de potassium permet

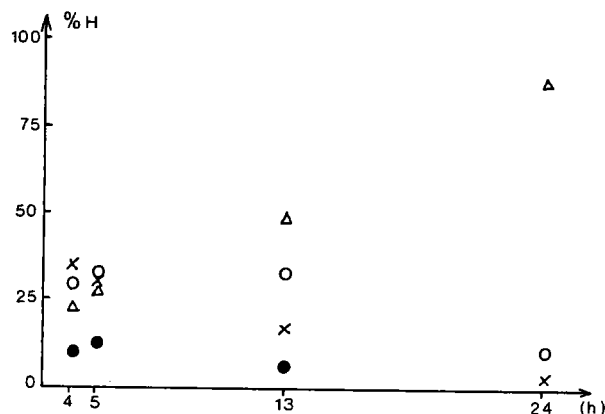


Fig. 3. — Brais B1 à B4 : évolution de la répartition des protons en fonction des temps de chute de potentiel. — Δ H aromatiques; o H γ; × H β; ● H α.

Fig. 3. — B1 to B4 pitches: ^1H NMR repartition versus potential fall off times — Δ H aromatics; o H γ; × H β; ● H α.

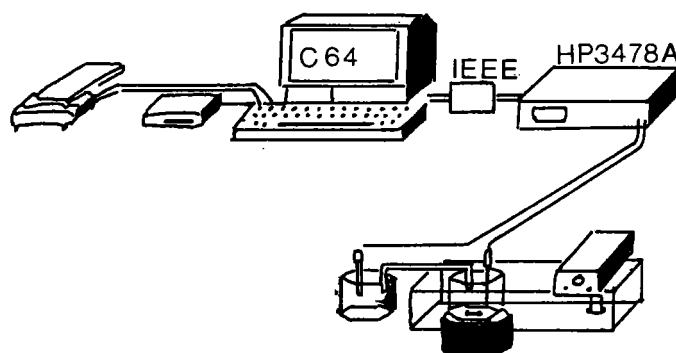


Fig. 4. — Montage expérimental.

Fig. 4. — Experimental scheme.

de classer les brais selon leurs origines et les traitements subis. Les brais issus de goudrons basse température sont les plus sensibles à l'oxydation. Les brais issus de goudrons haute température sont dans nos conditions peu réactifs. Cette méthode simple conduit à des résultats comparables à ceux obtenus par des méthodes plus lourdes et plus longues ([3], [4]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le montage expérimental est fourni sur la figure 4. La différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'électrode de référence au calomel est mesurée par un multimètre « HP3478 A » (5 digits). Le résultat de la mesure est stocké *via* une interface « IEEE » dans la mémoire d'un ordinateur « Commodore 64 ». La capacité mémoire de l'ordinateur (38 Ko) est suffisante pour conserver 24 h de mesures à un cadencement de 1 mesure à la minute. Le programme de commande a été développé en langage BASIC.

Le mode opératoire suivant a été adopté, après optimisation : 400 mg de brai de granulométrie comprise entre 100 et 200 μm sont mis en suspension dans 70 ml d'une solution 0,0005 M de dichromate de potassium et 8 N en acide sulfurique (qualité RP). La suspension est thermorégulée à 40°C et agitée magnétiquement (1 500 tr/mn).

Le fractionnement chromatographique des brais est réalisé selon la méthode SARA [14], les brais sont séparés sur colonne de silice en saturés élués à l'hexane, aromatiques élués au toluène et polaires élués au méthanol. Les spectres RMN du proton et du carbone-13 ont été réalisés sur « Bruker WP80 SY » selon les méthodes adaptées aux brais [19]. Les

résultats fournis dans le tableau sont obtenus après intégration des zones correspondantes selon les méthodes classiques ([12], [19]). L'indice d'hydroxyle (pourcentage en masse en fonctions hydroxyle) a été déterminé par enthalpimétrie selon [13].

Note remise le 27 octobre 1988, acceptée après révision le 18 janvier 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. McNEIL, *High-temperature Coal Tar*, in *Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume*, M. A. ELLIOTT éd. Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [2] M. ZANDER, *Fuel*, 66, 1987, p. 1459-1466.
- [3] M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA et G. WILHELMI, *Fuel*, 67, 1988, p. 792-797.
- [4] M. ALULA, D. DUMAY et D. CAGNIANT, *Int. Conf. on Coal Science*, Maastricht, J. A. MOULIN et coll. éd., Elsevier Sc. Publ. Amsterdam, 1987, p. 707-714.
- [5] J.-V. WEBER, M. SCHNEIDER et M. DARIF, Travaux soumis à publication dans *Fuel Process. Techn.*
- [6] S. COMPIN, R. BEN AIM, P. COUDERC et J. L. SAINT-ROMAIN, *Fuel*, 66, 1987, p. 1552-1554.
- [7] N. C. DENO, B. A. GREIGER et S. G. STROUD, *Fuel*, 57, 1978, p. 455-459.
- [8] S. K. CHAKRABARTY et H. D. KRETSHMER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, p. 222-228.
- [9] R. HAYATSU, S. MATSUOKA, R. G. SCOTT, M. H. STUDIER et E. ANDERS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1977, p. 1325-1339.
- [10] J. B. PIERCE, *New Approaches in Coal Chemistry*, B. D. BLAUSTEIN, B. C. BOCKRATH et S. FRIEDMAN éd., *A.C.S. Symposium Series*, 169, Am. Chem. Soc., Washington, 1981, p. 331.
- [11] J. MILLEY, *Fuel*, 67, 1988, p. 143-144.
- [12] J. K. BROWN et W. R. LADNER, *Fuel*, 39, 1960, p. 87-96.
- [13] G. V. VAUGHAN et J. J. SWITHENBANK, *Analyst*, 95, 1970, p. 890-893.
- [14] R. V. BARBOUR, S. M. DORRENCE, T. L. VOLLMER et J. D. HARRIS, *A.C.S. Division of Fuel Chem. prepr.*, 21, 1976, p. 278-289.
- [15] R. HAYATSU, R. G. SCOTT et R. E. WINANS, *Oxidation of Coal dans Oxidation in Organic Chemistry*, TRAHANOVSKY éd., Vol. 5-D, Academic Press, 1972, p. 279.
- [16] L. FRIEDMAN, D. L. FISHEL et H. SAECHTER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1453-1457.
- [17] R. HAYATSU, R. E. WINANS, R. G. SCOTT, R. L. MCBETH et L. P. MOORE, *Fuel*, 60, 1981, p. 77-82.
- [18] R. WENDLAND et J. LALONDE, *Org. Syn. Coll.*, IV, 1963, p. 757.
- [19] J. J. DELPUECH, D. NICOLE, J. M. DAUBENFELD et J. C. BOUBEL, *Fuel*, 64, 1985, p. 325-334.

Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse organique,
U.E.R. Sciences de Metz, Université de Metz,
Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex.

Nous présentons dans ce chapitre deux publications résumant nos travaux dans ce domaine.

J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU.

- Fuel Processing Technology, 24, 27-33, (1990).

également repris dans:

- Coal Characterization for conversion Processes 1989, Elsevier, Ed. W. PRINS, K. A. NATER, H. A. G. CHERMIN et J. A. MOULIJN, Amsterdam, 27-33, (1990).

J. V. WEBER, M. DARIF et R. BERTAU.

- Coke making International, 3, 31, (1991).

co-pyrolyse:

RELATION FLUIDITE DE LA PHASE PLASTIQUE / ANISOTROPIE DES SEMI-COKES ET COKES RESULTANTS

J.V. WEBER, M. SCHNIEDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU
Fuel Process. Technology, 24, 27-33, (1990)

également repris dans:

Coal Characterization for conversion Processss 1989, Elsevier, Ed. W. PRINS,
K. A. NATER, H. A. G. CHERMIN et J. A. MOULIJN, Amsterdam, 27-33, (1990).

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CO-PYROLYSE: CORRELATION ENTRE LES DONNEES ANALYTIQUES DES ADDITIFS ET LA TEXTURE OPTIQUE DU COKE RESULTANT

ABSTRACT

Experiments were made to correlate analytical data of co-carbonization additives with the optical texture of resultant cokes. The fifteen additives are carbopitches low and high temperature, anthracene and chrysene oils (hydrogenated or not), petroleum pitches and an heavy petroleum oil. These are added at 10% (in weight) to the additives-coal blends (high volatile bituminous coal Merlebach-France). The additives are characterized by physical chemical, spectroscopic and chromatographic methods providing 28 characteristic analytical data for each product. The mathematical treatment of analytical data leads to a division of additives according to their co-carbonization reactivity (active or passive additive). The most relevant characteristics for this classification are: elemental analysis; hydroxyl index IOH; aromaticity factor (^{13}C NMR) and chromatographic data. We also note that the sequence: plastometry of coal-additives blends and determination of the optical texture of resultant semi-cokes is a very convenient method to verify and/or to predict the influence of additives in co-carbonization. The analytical data of additives correlated with plastic properties of coal blends are: elemental analysis and chromatographic data.

INTRODUCTION

Les charbons cokéfiabiles sont devenus moins disponibles et le mélange de différents charbons pour la cokéfaction est une procédure classique dans l'industrie. La co-carbonisation des charbons non cokéfiabiles avec des résidus hydrocarbonés (brais charbonniers et pétroliers et extraits de charbon) permet la production de cokes métallurgiques. Le rôle des additifs dans la co-pyrolyse est d'augmenter l'anisotropie du coke résultant, et de modifier les propriétés physique des cokes (1,2). Actuellement, il n'existe pas de lois simples de prévision des phénomènes physico-chimiques ou chimiques dans la co-pyrolyse que ce soient en termes de rhéologie (3) ou de structures chimiques des additifs (4,5). Le concept de transfert d'hydrogène "hydrogene shuttling" est accepté maintenant pour expliquer le

développement de la mésophase dans la phase plastique, mais aussi le développement de l'anisotropie de la texture optique dans le cokes. L'étude de la phase plastique est essentielle pour la compréhension des interactions charbons - additifs. Le plastomètre Gieseler permet de mesurer certaines caractéristiques de la phase plastique (T1: température de ramollissement; T2: température du maximum de fluidité; T3: température de resolidification et le maximum de fluidité en ddpm). Récemment différentes études ont été consacrées à la détermination des corrélations entre la réactivité chimique et les propriétés physico-chimiques dans les brais (6-8). Cependant, aucune relation simple n'a été trouvée pour la prédiction des propriétés cokéfiantes des brais charbonniers (6). Dans la première partie de ce travail, nous avons tenté de relier les propriétés chimiques, physiques et spectroscopiques de 15 additifs d'origines charbonnières ou pétrolières avec leur comportement en co-pyrolyse (additifs actifs ou passifs selon la définition de H. MARSH (9)). Dans la seconde partie, nous avons étudié l'influence des propriétés physico-chimiques des brais sur les propriétés plastométriques de mélanges charbon de Merlebach (bitumineux) - additifs (avec 90-10 en pourcentage en poids respectivement) et sur les textures optiques des semi-cokes résultant de la plastométrie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires et les origines des 15 additifs bitumineux étudiés, ainsi que quelques caractéristiques du charbon Merlebach sont donnés sur les tableaux.III.1 et III.2.

Analyse chimique (% en poids sur sec)								Indice de Roga
M V	C	H	O	S	N	Cl	Cendres	
37,6	80,03	5,22	8,46	0,82	0,92	0,37	3,9	68

Tableau. III. 1. Quelques caractéristique du charbon Merlebach (Me 5/31)

N°	Origine ^a	C	H	N	O	S	H/C	Mn	Ti
A1	Charbonnier	83,62	7,74	0,91	5,65	0,49	1,11	310	13,7
A2	Charbonnier	85,32	7,22	1,18	5,07	0,92	1,02	380	60,7
A3	Charbonnier	77,06	10,85	0,83	7,81	1,69	1,69	315	44
A4	Charbonnier	84,32	6,12	1,79	6,69	0,52	0,87	265	9
A5	Charbonnier	84,97	6,57	1,76	5,87	0,49	0,93	460	20
A6	Charbonnier	91,92	4,67	1,22	1,62	0,84	0,61	435	31
A7	Charbonnier	93,03	4,21	1,06	0,83	0,56	0,57	500	46
A8	Charbonnier	91,11	4,59	0,83	1,92	0,31	0,6	315	22
A9	Pétrolier	92,16	6,07	0,48	1,32	0,3	0,79	510	9
A10	Pétrolier	89,85	7,24	0,05	0,81	2,14	0,97	250	0
A11	Pétrolier	91,37	5,6	0,18	2,29	1,01	0,74	500	11
A12	HA	91,00	5,76	0,96	1,91	0,65	0,76	205	0,5
A13	HAH	90,58	7,16	0,79	1,42	0,1	0,95	210	2
A14	HCH	90,55	7,56	0,55	0,65	0,02	1,0	225	0,1
A15	HC	92,43	5,45	1,03	0,39	0,79	0,71	235	0,3

a : HA = huile d'anthracène; HAH = huile d'anthracène hydrogénée;

HC = huile de chrysène; HCH = huile de chrysène hydrogénée

Tableau. III. 2. Analyses élémentaires et origines des additifs bitumineux étudiés.

Co-carbonisation et examen des cokes

Des mélanges charbon / additifs à 90 - 10% en poids ont été étudiés. Le choix du pourcentage d'additif résulte de deux préoccupations:

- 1) rester compatible avec la pratique industrielle;
- 2) avoir une modification sensible des propriétés des cokes.

L'influence du pourcentage d'additif sur les résultats de la co-pyrolyse (bilan massique, propriétés rhéologiques et propriétés des cokes) a fait l'objet d'un plan d'expériences. La fluidité de chaque mélange a été mesurée avec un plastomètre Gieseler selon la norme ASTM. Les mélanges charbon - additif ont été pyrolysés dans une cornue Jenkner (pour 1Kg de mélange à 10% en poids d'additif) à 1303°C avec une loi de chauffe de 2°C/min, les conditions opératoires détaillées sont décrites dans la référence 10. La texture optique des surfaces polies des semi-cokes obtenus à partir du plastomètre a été déterminée selon la référence 11.

Données analytiques sur les additifs

Les spectres RMN (résonance magnétique nucléaire) du proton et de carbone 13 sont obtenus en solution dans CDCl_3 sur un appareil BRUCKER WP. 80 SY. Les paramètres expérimentaux de la RMN H1 sont déterminés selon la référence 12 (H_α , H_β , H_γ , et H_{ar} sont respectivement le pourcentage des protons α , β , γ et aromatique). En RMN C13, le programme "Inversed gated decoupling" a été utilisé pour rendre les spectres semi-quantitatifs (13), (le facteur d'aromaticité est défini par: $f_a = C_{ar} / C_{total}$). Les analyses TG / DTG des additifs ont été réalisées sur METTLER TA 3000 (de 35°C à 950°C, sous azote avec une loi de chauffe de 20°C/min). ATG 400, 450 et res sont respectivement les pourcentages en poids résiduels à 400, 450 et 950°C obtenus par analyse thermogravimétrique. Dans les analyses par chromatographie liquide des additifs (silice (SiO_2) ou Alumine (Al_2O_3) comme support) (méthode SAPA) (14), trois fractions et un résidu R (sur la colonne) ont été obtenus: saturés S (élués à l'hexane); aromatiques A (élués au toluène) et polaires P (élués au méthanol). Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur le tableau.III.4. L'indice d'hydroxyle IOH (le pourcentage en poids de fonctions hydroxyle), Les nombres donneur d'hydrogène Da (en mg H_2 /g d'additif) (13), le pourcentage en poids de toluène insoluble IT et la masse moyenne en nombre (Mn) mesuré par osmométrie à pression de vapeur (VPO) dans la pyridine sont donnés sur les tableaux. III.2 et III.3.

Traitement mathématiques

Les traitements mathématiques (Analyse en Composante Principale ACP, Analyse en groupement hierarchique HCA et la régression multiple linéaire RLM) du tableau de données sont effectués par un programme en GW Basic, adapté par les auteurs (15-17)*.

* Je remercie vivement Michel SCHNIEDER, Maitre de conférences à l'Université de METZ, pour son aide dans ce travail.

RESULTATS et DISCUSSION

Partie I. Classification des additifs selon leur activité en co-pyrolyse

Selon la définition de H. Marsh (9), la classification des 15 additifs en actifs ou passifs a été effectuée après l'étude de la texture optique des cokes de cornue Jenkner (10).

N°	R M N							A T G		
	H α	H β	H γ	H α	Fa	Da	IOH	400	450	Res
A1	9	34	29	22	0,66	0	7,5	36	25	12
A2	7	23	34	32	0,82	1,6	3,9	41	35	14
A3	4	18	38	34	0,80	0	7,3	53	48	21
A4	5	18	31	43	0,70	0,3	3,9	52	38	18
A5	5	16	32	48	0,70	0,5	3,3	58	45	21
A6	0	2	13	85	0,90	1,8	0,4	62	51	37
A7	1	5	11	83	0,86	0,3	0,9	85	70	44
A8	0	2	10	88	0,90	1	0,9	64	53	37
A9	3	16	34	49	0,88	1,5	0,2	70	52	15
A10	0	11	25	63	0,86	0,8	0,3	20	11	5
A11	1	6	29	62	0,85	0,3	2,8	83	66	28
A12	1	8	20	70	0,90	0	2,3	0	0	0
A13	8	20	29	44	0,84	7,1	0,6	0	0	0
A14	4	25	35	35	0,83	6,7	0,4	0	0	0
A15	1	1	13	85	0,96	0	1,5	0	0	0

Tableau. III. 3. Propriétés physico-chimiques et spectroscopiques des additifs.

Dans le but de relier les propriétés physico-chimiques, spectroscopiques et chromatographiques des additifs, nous avons effectué l'analyse en composante principale (ACP). Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure. III.1. Les deux axes principaux, I et II expliquent plus de 65% de l'inertie totale du système. **Dans le plan principal (axes I, II) (figure. III.1), les additifs sont séparés en 3 groupes correspondants aux additifs actifs (brai HT) ou passifs (brais BT et huiles)**

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Texture optique)

avec l'exception de A1 à A10. L'explication du comportement particulier de ces produits est en cours d'étude. L'étude des variables les plus influentes, déduite de l'ACP est utilisée pour spécifier les critères caractérisant un additif actif ou un additif passif (tableau. III. 5). Parmi toutes les techniques analytiques utilisées, nous avons établie par ACH que la chromatographie SAPA (sur Al_2O_3) fournit la meilleur séparation entre additifs actifs et passifs (si une seule technique d'analyse est utilisée).

S A P A SiO_2					S A P A Al_2O_3				Classification ^a
N°	S	A	P	R	S	A	P	R	
A1	3	16	33	48	4	30	62	4	A
A2	3	17	35	45	12	23	46	19	P
A3	0	2	30	68	4	9	66	21	P
A4	1	18	44	37	2	60	9	28	P
A5	0	25	42	33	1	28	38	32	P
A6	0	38	21	41	5	55	10	30	SA
A7	0	22	10	68	0	51	6	43	SA
A8	0	30	18	52	3	60	9	28	A
A9	1	35	6	58	5	91	3	0	SA
A10	1	40	22	37	27	71	2	0	A
A11	1	42	17	40	1	85	2	11	SA
A12	2	69	17	11	24	58	10	8	P
A13	19	55	19	6	8	79	8	5	P
A14	4	62	10	24	27	66	4	3	P
A15	1	76	18	5	1	79	7	13	P

a Selon la définition de H. MARSH (9): additif superactif (SA); actif (A); et passif (P)
les résultats expérimentaux sont donnés dans la référence 10

Tableau. III. 4. Données chromatographiques SAPA des additifs

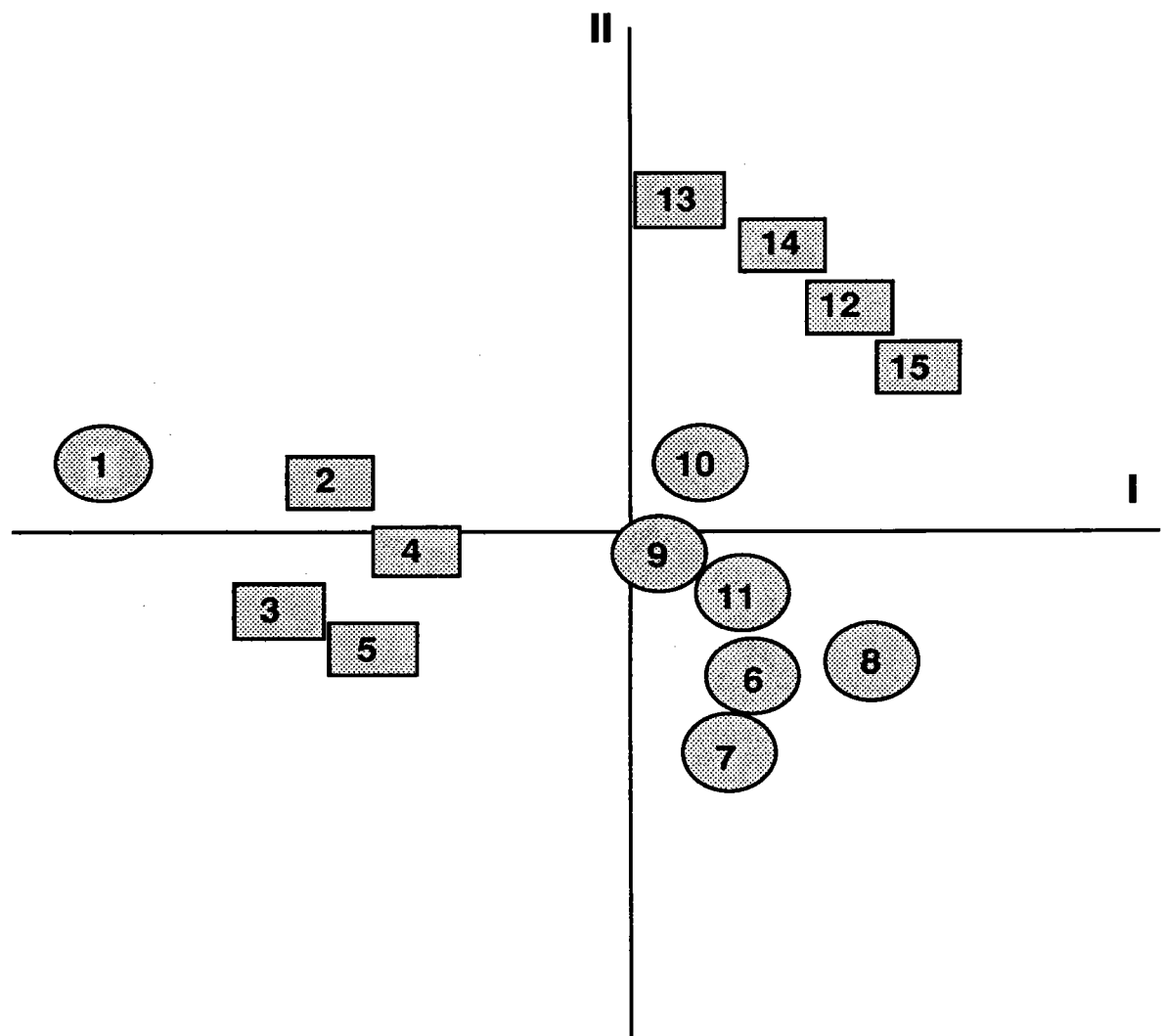


Figure. III. 1. Projection en deux dimensions du groupement des additifs (Plan I. II)
cercle additifs actifs et super actifs; carrés additifs passifs.

Additifs	%C	%O	IOH	Fa	PSiO2	ATG450	ATGres
P	<86	> 5	> 3	< 0,82	> 10	< 48	< 22
Aet SA	>86	< 2	< 3	> 0,82	< 10	> 50	> 12

Tableau. III. 5. Critères de classification des additifs.

- | | | |
|-----|--|-------------|
| I | %mos = 13,2 + 0,013 MF(ddpm) | (R = 0,914) |
| II | %mos = 103,96 - 12,18 %O - 2,76 Ssi | (R = 0,914) |
| III | log MF = -31,36 + 0,37 %C + 1,19 IOH - 0,001 Psi | (R = 0,991) |

Nous trouvons que le rôle fluidifiant de l'additif est primordial pour obtenir des textures anisotropes (équation I). Le rôle négatif de l'oxygène est également montré (équation II et III

CONCLUSION

A) L'étude d'un ensemble de propriétés chimiques, physico-chimiques, spectroscopiques et chromatographiques conduisent à la prédiction de l'activité des additifs hydrocarbonés dans la co-pyrolyse. Nous avons spécifiés les variables les plus importantes pour cette classification (%C, %O, IOH, Fa, Psi, ATGres) et leurs critères attribués.

B) Parmi toutes les méthodes utilisées, la chromatographie SAPA sur alumine est la meilleure pour la séparation des additifs en actifs et passifs.

C) Les résultats du plastomètre Gieseler permettent la prédiction qualitative des textures optiques des cokes de co-pyrolyse.

Références Bibliographiques

- 1 : I. MOCHIDA et H. MARSH, *Fuel*, 58, 803, (1979).
- 2 : I. MOCHIDA et H. MARSH, *Fuel*, 58, 797, (1979).
- 3 : K. MIYAZAWA, T. YOKONO, Y. SANADA et H. MARSH, *Fuel*, 58, 691, (1979).
- 4 : A. GRINT et H. MARSH, *Fuel*, 60, 519, (1981).
- 5 : H. MARSH et R. C. NEAVEL, *Fuel*, 59, 511, (1980).
- 6 : O. ABEL, R. BOSSE, K. BRATEK, H. KOPSCH, H. LORSON et H. HOELERT, *Erdöl und Kohle*, 41, 211, (1988).
- 7 : M.H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA et G. WILHELMI, *Fuel*, 67, 792, (1988).
- 8 : MING-FONG LIN et MING-TZAI HONG, *Fuel*, 65, 307, (1986).
- 9 : A. GRINT et H. MARSH, *Fuel*, 60, 513, (1981).
- 10 : Co-pyrolyse de charbon et de résidus hydrocarbonés, CECA convention 7220-EC/313, final report.
- 11 : D. VOGT, J. V. WEBER, J. N. ROUZAUD et M. SCHNEIDER, *Fuel Process. Techn*, 20, 155, (1988).
- 12 : J. K. BROWN et W. R. LADNER, *Fuel*, 39, 87, (1960).
- 13 : J. J. DELPUECH, D. NICOLE, J. M. DAUBENFELD et J. C. BOUBEL, *Fuel*, 64, 325, (1985).
- 14 : R. V. BARBOUR, S. M. DORRENCE, T. L. VOLLMER et J. D. HARRIS, *ACS Division of fuel prepr.*, 51, 278, (1976).
- 15 : T. FOUCART, *Analyse factorielle*, Masson Ed. Paris (1985).
- 16 : M. JAMBU et M. O. LEBEAU, *classification automatique pour l'analyse des données*, Dunod Ed. Paris (1978).
- 17 : E. R. MALINOWSKI et D. G. HOWERY, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, (1980).

co-pyrolyse:

RELATION FLUIDITE / COMPOSITION CHIMIQUE DES MELANGES ADDITIFS BITUMINEUX - CHARBONS

J. V. WEBER, M. DARIF et R. BERTAU

Coke making international,3, 31, (1991)

II INTERACTION ENTRE CHARBON ET ADDITIFS BITUMINEUX A L'EVIDENCE DE LA PLASTOMETRIE GIESELER.

SUMMARY.

The capability of bituminous additives of various origins (coal and petroleum) on the fluidity of coal blends is investigated. In this work the physical and chemical interactions during the plastic phase have been evidenced by the determination of the optical texture of resultant cokes and semi-cokes. We highlight that fluidity (measured by Gieseler plastometry) and optical texture of cokes and semi-cokes are correlated for copyrolysis with coals of various ranks (medium and high volatile coals). For the high volatile bituminous coal criteria are proposed for the partition of additives in active or passive ones. The positive effect of aromaticity of additives both on fluidity and evolution to anisotropic textures is showed. In contrast the negative role of oxygen is once more observed.

INTRODUCTION.

Environ un tiers des charbons extraits dans le monde sont utilisés dans la production de cokes, métallurgiques ou non. L'augmentation du coût et la diminution de la disponibilité des charbons cokéfiant ont entraîné la formulation de pâtes à cokes basées sur les mélanges de charbons non cokéfiants (moins chers) et d'additifs bitumineux. Dans ce cas, on parlera de co-pyrolyse ou cocarbonisation. Le rôle de ces additifs est de restaurer la fluidité des charbons non cokéfiants, critère indispensable pour l'obtention de cokes métallurgiques (1). Différents additifs ont été proposés dans ce but comme des extraits de charbon (2) et des brais charbonniers et pétroliers (3,4). A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthodes simples de prévision de la formulation des pâtes à cokes que ce soit en termes de rhéologie (5) ou en termes de composition chimique (6a,b). Il est cependant admis que les textures optiques des cokes et semi-cokes sont liées à la fluidité de la phase plastique pour la pyrolyse (1,7). De même les propriétés chimiques et physique des cokes sont corrélées à la texture optique de ceux-ci (8).

La plasticité des charbons pendant la pyrolyse (dans le domaine de température 350-500°C) est expliquée par leur dépolymérisation qui forme un milieu fluide, le métaplaste (9). La formation du métaplaste passe par un maximum pour les charbons cokéfiants et peut être

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

estimée par la quantité de résines β (partie des charbons soluble à 380°C dans l'huile d'anthracène)(10). Plusieurs phénomènes chimiques ont une influence sur la stabilité de la phase plastique en co-pyrolyse: le pouvoir donneur d'hydrogène des additifs (mesuré par le nombre de moles d'H₂ échangées, Da) (11-12); le pouvoir transféreur d'hydrogène (shuttle effect) (1,13); la compatibilité chimique charbons-additifs (14-15) et la composition chimique des additifs (aromaticité, substitution alkyle, teneur en hétéroatomes et groupes fonctionnels réactifs) (1). L'ensemble de ces facteurs va gouverner la chimie très complexe de la phase plastique.

Récemment, plusieurs auteurs ont cherché à corréler propriétés physico-chimiques des additifs et propriétés des cokes de co-pyrolyse (16-17). Parallèlement à ces travaux, nous avons précisé les corrélations entre propriétés chimiques, spectroscopiques et physico-chimiques des additifs étudiés (18). Dans ce travail nous étudions: les propriétés fluidifiantes de ces additifs en mélange avec des charbons de rangs différents (à des taux de 10% en poids); les relations entre propriétés physico-chimiques des additifs, propriétés de la phase plastique des mélanges (mesurées par plastométrie Gieseler), textures optiques des semi-cokes et cokes de co-pyrolyse. Nous tenterons de proposer des critères de classement des additifs en individus actifs ou passifs en co-pyrolyse (selon le classement de H. Marsh ref.1).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires et les origines des 15 additifs bitumineux étudiés sont rappelées sur le tableau.III.7. Les propriétés physiques, spectroscopiques et chimiques de ces produits sont fournies dans les références. 18, 23 et 26. Les mélanges charbon-additif ont été pyrolysés dans une cornue Jenkner (1kg de mélange à 10% en poids d'additif). Les conditions opératoires détaillées et les résultats obtenus sont décrits dans la référence. 26. Quelques caractéristiques des charbons utilisés dans cette étude sont fournies dans le tableau.III.8. Les propriétés rhéologiques de la phase plastique des mélanges ont été déterminées classiquement par plastométrie Gieseler (19). Les textures optiques des surfaces polies des semi-cokes obtenus, ainsi que celles des cokes de cornue Jenkner correspondants ont été mesurées selon les références.1,8. L'analyse thermogravimétrique des additifs a été réalisé sur METTLER TA 3000 (de 35 à 950°C, sous atmosphère inerte avec un gradient de 20°C/min). Le calcul des corrélations multiples entre propriétés fluidifiantes et propriétés physico-chimiques des additifs ont été réalisées par le programme de la régression multilinéaire pas à pas de la référence. 24, que nous avons adapté pour nos besoins.

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

additive	% C	% H	% N	% O	% S	Da (mg H2/g)
A1	83,6	7,7	0,9	5,7	0,5	0,0
A2	85,3	7,2	1,2	5,1	0,9	1,6
A3	77,1	10,9	0,8	7,8	1,7	0,0
A4	84,3	6,1	1,8	6,7	0,5	0,3
A5	85,0	6,6	1,8	5,9	0,5	0,5
A6	91,9	4,7	1,2	1,6	0,8	1,8
A7	93,0	4,2	1,1	0,8	0,6	0,3
A8	91,1	4,6	0,8	1,9	0,3	1,0
A9	92,2	6,1	0,5	1,3	0,30	1,5
A10	89,9	7,2	0,05	0,8	2,1	0,8
A11	91,4	5,6	0,2	2,3	1,01	0,3
A12	91,00	5,8	1,0	1,9	0,7	0,0
A13	90,6	7,2	0,8	1,4	0,10	7,0
A14	90,6	7,6	0,6	0,7	0,02	6,7
A15	92,4	5,5	1,03	0,4	0,8	0,0

Tableau. III. 7. Analyses élémentaires et Nombre donneur d'hydrogène des additifs bitumineux étudiés.

Charbon	CI	Sy	Cendres s/sec	%MV s/pur	% Ro	Vitrinite	Exinite	Inertinite	Fusinite	Minéraux
Merlebach	633	Me	9,2	35,8	0,78	73,4	6,8	11,4	4,2	4,2
Peakdown	434	PK	10,2	22,2	1,38	61,3	0,0	14,0	17,8	6,4
Pinnacle	333	PIN	5,6	18,3	1,54	73,6	0,0	15,2	9,0	2,2
Blackwate	432	BW	8,3	29,0	0,96	54,8	1,0	17,2	25,2	2,0

CI = Classification Internationale; Sy =Symbole; Ro = pouvoir réflecteur de la vitrinite

Tableau. III. 8. Quelques caractéristiques des charbons étudiés.

DISCUSSION

1- Effet fluidifiant des additifs

La fluidité de la phase plastique des charbons est une propriétés physique essentielle pour l'obtention de cokes ou semi-cokes à texture optique anisotrope (1). Ceci s'explique d'une part par la nécessité d'une viscosité suffisante pour autoriser le réarrangement des unités structurales de base (USB) par des attractions aromatiques - aromatiques (stacking) (10,13) et d'autre part pour favoriser les transferts de masse et de chaleur dans le milieu. En résumé, une viscosité trop faible induira le moussage néfaste à la qualité des cokes, par contre une viscosité trop forte conduira à la production de coke à texture optique isotrope. Il est facile dès lors de concevoir l'importance de la régulation de la fluidité de la phase plastique par l'ajout d'additif bitumineux.

Dans ce travail, nous avons utilisé le plastomètre Gieseler, actuellement le plus employé, pour caractériser certaines propriétés de la phase plastique (19-21).

Le tableau. III. 9 présente les résultats de la plastométrie Gieseler pour les additifs A1 -A11 (10% en poids avec les charbons Me, BW et PN).

Produits	100 Log MF	Produit	100 Log MF	Produits	100 Log MF
Me	52	BW	150	PN	250
Me+A1	300	BW+A1	250	PN+A1	415
Me+A2	50	BW+A2	260	PN+A2	370
Me+A3	52	BW+A3	75	PN+A3	102
Me+A4	ND	BW+A4	260	PN+A4	380
Me+A5	ND	BW+A5	260	PN+A5	370
Me+A6	315	BW+A6	325	PN+A6	380
Me+A7	385	BW+A7	360	PN+A7	402
Me+A8	ND	BW+A8	310	PN+A8	402
Me+A9	348	BW+A9	260	PN+A9	350
Me+A10	254	BW+A10	230	PN+A10	300
Me+A11	ND	BW+A11	330	PN+A11	445

Tableau. III. 9. Résultats de la plastométrie Gieseler des additifs A1 à A11 en mélange (10% en poids) avec les charbons Me - PN - BW

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

En général, l'effet fluidifiant des additifs varie dans le même sens (mais avec des amplitudes différentes selon le rang du charbon) pour les charbons examinés. Globalement les additifs étudiés peuvent être classés en: additifs non fluidifiant (A2-A3); additifs moyennement fluidifiants (A1, A4, A5, A9, A10) et additifs fluidifiants (A6 - A8, A11). Nous reviendrons dans la suite sur les huiles A12 - A15. La variation linéaire du log de la fluidité en fonction de la masse d'additif pour les mélanges (A11 - A14 - A15 / Me) manifeste l'augmentation du rapport phase fluide / phase solide dans la phase plastique (21)(voir Figure.III.2). Dans ce cas il est cependant nécessaire de tenir compte d'un autre facteur pour moduler ces résultats: la quantité d'additifs encore présente dans la phase plastique (350 - 500°C) (1). Cette information peut être obtenue à partir de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des additifs (26), en première approximation. La figure.III.3 fournie pour le charbon Me la correspondance entre log MF et certaines données de l'ATG (le pourcentage en poids de produit non distillé à 400°C et 950°C).

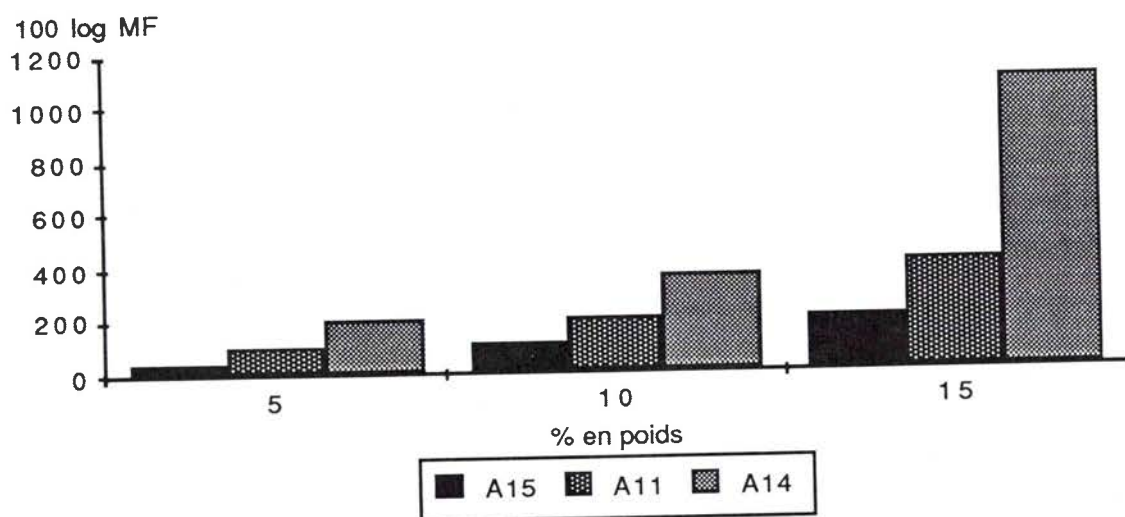


Figure.III. 2. Variation du log MF en fonction de la masse des additifs A11 - A14 et A15 en mélange avec Me.

Dans ce cas les additifs les plus volatils (A2 - A3) sont aussi les moins fluidifiants. Le pourcentage de résidus à 950°C est lui aussi représentatif: Plus il y a de résidu, plus fort est l'effet fluidifiant (A6 - A8). Ces effets se retrouvent pour tous les charbons étudiés. Signalons de plus que l'effet des solides (mésophase, carbone pyrolytique ...), présents dans les additifs, et responsables en partie du pourcentage de résidus à 950°C, peuvent influencer la texture optique des cokes de co-pyrolyse (21). L'exception de A14 (huile de chrysène hydrogénée) est remarquable (voir en figure.III.2). En effet, cet additif distillant quasi-

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)
entièrement à 380°C présente le plus fort effet fluidifiant des additifs étudiés. Ceci suggère

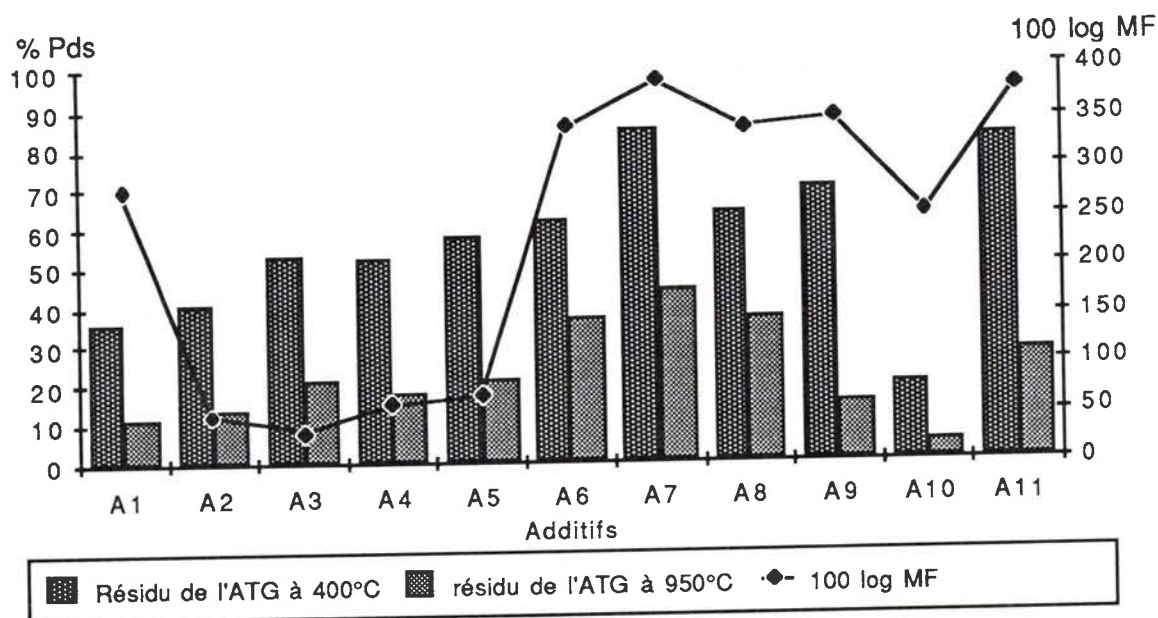


Figure.III. 3. Résultats comparatifs de l'évolution de la fluidité et l'ATG des mélanges charbon Me - additifs (Me/additifs: 9/1 en poids)

une interaction chimique, *avant la température de ramollissement du mélange, avec le charbon et / ou une action physique (dissolution partielle, gonflement...)*. Le nombre donneur d'hydrogène de cet additif, le plus fort mesuré ($Da = 7$, par contraste avec les additifs A1 - A13, Da compris entre 0 et 1 (18)) et sa grande réactivité a permis de réaliser des mélanges d'additifs (A8 - A14) combinant effet fluidifiant (A8) et pouvoir donneur d'hydrogène (A14) et modifiant sensiblement les textures optiques des cokes de co-pyrolyse avec le charbon Merlebach (25). Nous verrons dans la suite que A14 seul ne modifie que faiblement les textures optiques des cokes de co-pyrolyse (quel que soit le rang du charbon).

2-Relations fluidité-textures optiques des semi-cokes et cokes de co-pyrolyse

Plusieurs auteurs ont récemment montré que la fluidité des mélanges charbon-additifs bitumineux et texture optique des semi-cokes et cokes résultant sont liés (1,23). Le rôle de l'additif, outre son action de régulation de la viscosité de la phase plastique est aussi de réagir chimiquement avec les produits issus de la dépolymérisation de la matrice carbonée (1,14,15). Ceci pour réguler la population des radicaux et favoriser la croissance de grands domaines d'orientations moléculaires (10). Dans ce travail nous montrons qu'il existe, pour les additifs étudiés en mélange avec le charbon Me, une corrélation entre la fluidité des

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

mélanges (mesurée par log MF) et le pourcentage de mosaïques (généralement mosaïques fines (1)) pour les semi-cokes issus des expériences de plastométrie (voir figure.III.4 et équation I).

$$(I) \quad \% \text{mosaïques} = 13,2 + 0,013 \cdot \text{Log MF (ddpm)} \quad (R = 0,914)$$

Dans ce cas, d'autres relations déterminées par régression linéaire multiple pas à pas donnent les corrélations entre propriétés fluidifiantes et propriétés physico-chimiques des additifs étudiés (équations II et III).

$$(II) \quad \% \text{mosaïques} = 104 - 12,2 \cdot (\%O) - 2,8 \cdot (Ssi) \quad (R = 0,991)$$

$$(III) \quad \log \text{MF} = -31,4 + 0,38 \cdot (\%C) - 1,2 \cdot (IOH) - 0,01 \cdot (Psi) \quad (R = 0,972)$$

- régression calculées pour les additifs;
- %O et %C: résultats de l'analyse élémentaire (voir tableau.III.7);
- IOH: indice d'hydroxyle (% en masse de fonction OH dans l'additif);
- Psi et Ssi: résultats pondéraux de la chromatographie liquide SAPA sur silice, respectivement fraction polaire et saturée.

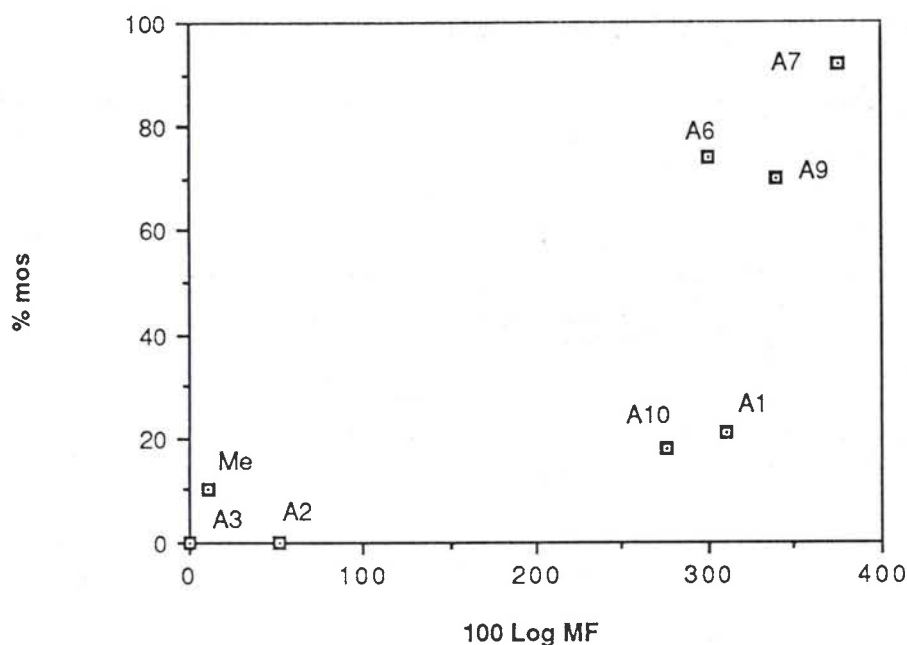


Figure.III.4. Comparaison des évolutions du log MF (par plastométrie Gieseler) et les pourcentages des mosaïques dans la co-pyrolyse des mélanges Me / additifs.

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

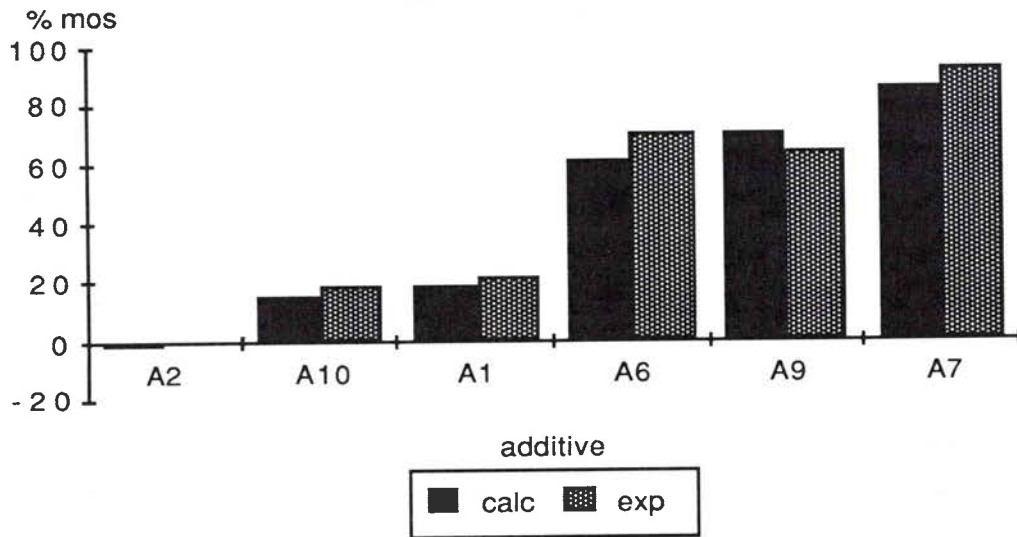


Figure.III.5. Comparaison des pourcentages des mosaïques calculés (équation II) et expérimentaux

Les textures optiques (% de mosaïques) calculées et expérimentales, des semi-cokes de plastométrie des mélanges Me - additifs, sont comparées sur la figure.III.5. Des expériences de co-pyrolyse en cornue Jenkner (sur 1kg de mélange) ont conduit à des résultats très comparables (25). L'ensemble de ces travaux nous a permis de définir les critères de classement **des additifs étudiés** en individus actifs ou passifs en co-pyrolyse (selon la définition de H. Marsh (1)) (pour les mélanges additifs - Me). Deux exemples extrêmes sont fournis dans la figure.III.6. L'additif A2 passif non fluidifiant carbonise indépendamment du charbon (Me), alors que la texture optique du mélange A11 - Me est constitué en majorité de mosaïques.

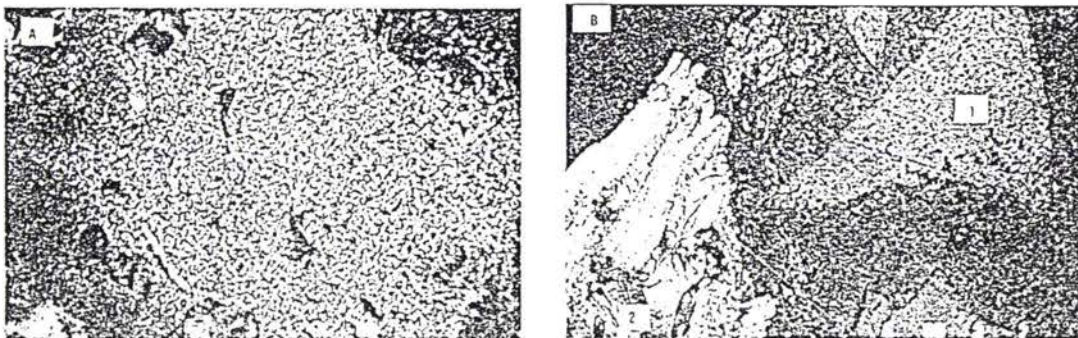


Figure.III.6. Photographies des semi-cokes de plastométrie

a - Me + A11 : mosaïques fine b - Me + A2; 1: partie carbonisé seule; 2: Me isotrope

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

Les critères discriminants entre additifs passifs ou actifs sont rassemblés dans le tableau.III. 10.

Additif	% C ^a	% O ^a	Fa ^b	ATGres 950°C ^c
Actif	> 86	< 2	> 0,82	> 22
Passif	< 86	> 5	< 0,82	< 12

a : résultats de l'analyse élémentaire;

b : facteur d'aromaticité calculé à partir de la RMN C13

c : % pondéral de l'ATG, % de résidu à 650°C.

Tableau.III.10. Critères caractérisant un additif actif ou passif en co-pyrolyse.

Dans cette étude les additifs actifs sont: A1, A6 - A11; les additifs passifs A2 - A15 et A12 - A15. De plus nous avons remarqué qu'un additif actif modifie les textures optiques proportionnellement à sa masse (dans le domaine 0 - 15 % en masse) alors qu'un additif passif a peu d'effet quelle que soit sa proportion pondérale.

Ce classement des additifs n'est plus valable pour les charbons cokéfiants (PK par exemple) car dans tous les cas la modification des textures optiques des cokes de co-pyrolyse est faible quels que soient les additifs.

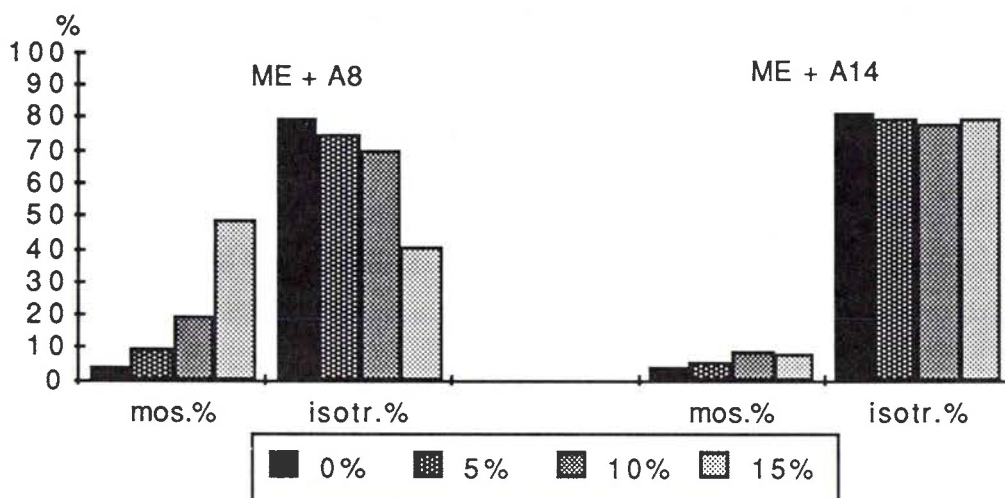


Figure.III.7. Variation des textures optiques des cokes de co-pyrolyse en fonction de la masse d'additif.

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

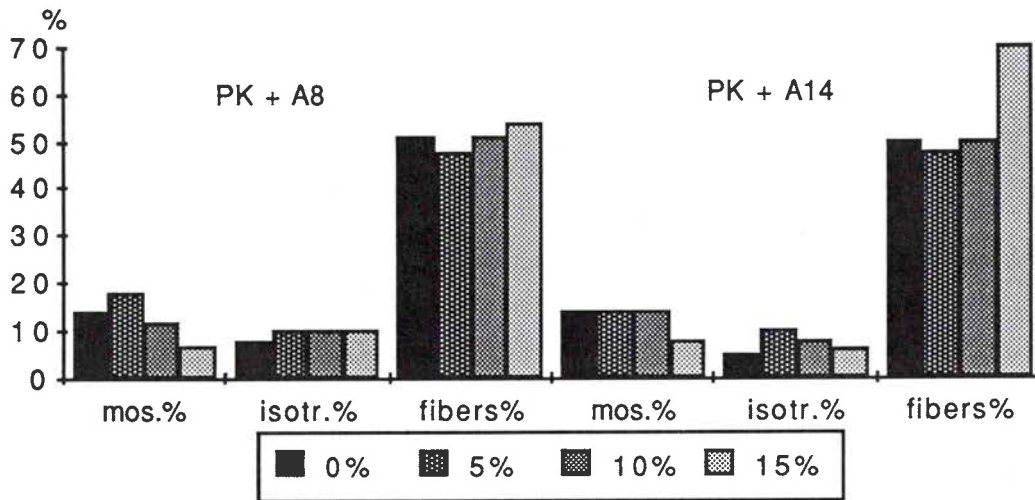


Figure.III.8. Variation des textures optiques des mélanges PK-additifs en fonction de la masse d'additifs

Il faut aussi noter que les critères définis pour le classement des additifs sont fournis à partir d'un nombre encore restreint d'échantillons et peuvent correspondre à des situations très différenciées. Ceci peut être remarqué par la mauvaise corrélation entre nombre donneur d'hydrogène (Da) et les autres propriétés physico-chimiques des additifs qui peut s'expliquer:

- soit par une différence dans la réactivité des additifs, de composition chimique différente (voir tableau 1).
- soit à un niveau minimum nécessaire d'hydrogène échangeable (donatable hydrogen). L'hydrogène supplémentaire nécessaire pouvant ensuite être pris au réseau polymérique via des réactions de transfert (shuttling effect).

CONCLUSIONS

A) Nous mettons en évidence le rôle important de certains paramètres chimiques et physiques sur la chimie de la phase plastique;

B) L'effet fluidifiant d'un additif, mesuré par plastométrie Gieseler, permet de prévoir qualitativement les textures optiques des semi-cokes et cokes de co-pyrolyse avec le charbon de Merlebach (Me). Des critères de classement en additifs actifs ou passifs sont alors proposés;

C) Nous montrons que dans certains cas les caractéristiques physico-chimiques des additifs bitumineux sont corrélées avec leur effet fluidifiant;

D) L'effet fluidifiant des additifs se retrouve, avec des amplitudes différentes, quel que soit le rang des charbons étudiés. Cependant la modification des textures optiques des cokes de co-pyrolyse n'est sensible que pour les charbons de plus bas rang (Me: High volatil bituminous coal);

E) L'effet néfaste des groupements fonctionnels oxygénés est de nouveau mis en évidence tant sur la fluidité des mélanges (coal blends) que pour la modification des textures optiques de co-pyrolyse (voir équations II et III). De même l'effet positif de l'aromaticité des additifs est confirmé (voir tableau.III.4). Des travaux sont en cours pour préciser le rôle exact des aromatiques condensés (transféreur d'hydrogène) et des aromatiques hydrogénés (donneur d'hydrogène) sur la stabilité de la phase plastique.

F) Le développement de méthode de prévision de la formulation des pâtes à cokes passera donc:

- par l'étude des influences de la composition chimique des additifs bitumineux sur la réactivité thermique des mélanges charbons - additifs, et la modélisation de ces phénomènes;

- par la prévision des effets fluidifiants des additifs. Dans ce cas des corrélations viscosité propre des additifs/fluidité des mélanges avec des charbons semblent possibles (21).

Références Bibliographiques

- 1 : H. MARSH et R. MENENDEZ, Fuel Process. Techn, 20, 269, (1988).
- 2 : A. GRINT, U. SWIETLIK et H. MARSH, Fuel, 58, 642, (1979).
- 3 : A. GRINT et H. MARSH, Fuel, 60, 519, (1981).
- 4 : M. HIGUCHI, M. IZUKA, K. KURODA, N. KAKAYAMA et H. SAITO, "coke quality required for operation of large blast furnace, coal, coke and the blaste furnace", The Metals Society, London, (1978).
- 5 : K. MIYAZAWA, T. YOKONO, Y. SANADA et H. MARSH, Fuel, 58, 691, (1981).
- 6 : a. A. GRINT et H. MARSH, Fuel, 60, 513, (1981).
b. A. GRINT et H. MARSH, Fuel, 60, 1115, (1981).
- 7 : K. KELINKO, L. A. CIAVAGHIA, B. N. NANDI et J. M. DENIS, Am. Chem. Soc., div. Fuel chem. prepr., 25, 138, (1980).
- 8 : D. VOGT, J. V. WEBER, M. SCHNEIDER et J. N. ROUZAUD, Fuel Process. Techn, 20, 155, (1988).
- 9 : D. FITZGERALD et D. W. VAN KREVELEN, Fuel, 38, 17, (1959).
- 10 : J. N. ROUZAUD, D. VOGT et A. OBERLIN, Fuel Process. Techn, 20, 143, (1988).
- 11 : T. YOKONO, T. OBARA, Y. SANADA, Y. SHIMOMURA et T. IMMAMURA, Carbon, 24, 29, (1986).
- 12 : T. YOKONO, T. UNO, et T. OBARA, Transaction ISIJ, 26, 513, (1986).
- 13 : J. W. LARSEN, Fuel Process. Techn, 20, 13, (1988).
- 14 : I. MOCHIDA, K. JAMARU, Y. KORAI, H. FUJITSU et K. TAKESHITA, Carbon, 21, 535, (1983).
- 15 : I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA, K. MUKAI, W. HIGITAYA et Y. SUETSUGU, Fuel, 60, 405, (1981).
- 16 : M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA et G. WILHELMI, Fuel, 67, 792, (1988).
- 17 : O. ABEL, R. ROSSE, K. BRATEK, H. LORSON et H. H. OELLERT, Erdöl und Khole, 41, 211, (1988).
- 18 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, Proceedings of international conf. "Pyrolysis and Gasification", Luxembourg, (1989).
- 19 : ASTM designation, Method D2639, Amer. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, P. A, (1985).
- 20 : K. GIESELER, Glckauf, 70, 178, (1934).
- 21 : W. G. LLOYD et L. P. YATES, Fuel, 66, 831, (1987).

Ch. III. co-pyrolyse (Relation fluidité/Composition chimique)

- 22 : G. R. ROMOVACEK, J. P. McCULLOUGH et A. J. PEROTTA, *Fuel*, 62, 1236, (1983).
- 23 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, *Fuel Process. Techn.*, 24, 27, (1990).
- 24 : N. R. DRAPER et H. SMITH, "Applied Regression analysis", Ed. Wiley et Sons, New-York, (1981).
- 25 : Co-pyrolyse de charbons et de résidus hydrocarbonés, CECA convention 7220-EC/313, final report, (1988).
- 26 : A. P. ROUET et R. BOVAZIZ, "Analyse thermique", vol. 1 et 2, Ed. Gauthier Villard, Paris, (1972).

ETUDES

RHEOLOGIQUES

I- INTRODUCTION

Plusieurs auteurs ont tenté de modéliser la réactivité chimique des charbons dans la phase plastique et les propriétés rhéologiques de celle-ci (1, 2, 3). Les modèles obtenus ont été confrontés avec de bons accords à l'expérience, mais uniquement pour des charbons de PRV inférieur à 1,4 et des lois de chauffe rapide. Dans tous les modèles étudiés, les auteurs ont montré l'extrême importance de la détermination de paramètres physico-chimiques et chimiques tels l'énergie d'activation, la viscosité du métaplaste ou les constantes de vitesse des réactions chimiques (et leurs énergies d'activation). Pour à peu près tous les charbons fondants pendant la période d'accroissement de la fluidité, et la période de diminution de la fluidité le $\log F = f(T)$ est quasi-linéaire (4), mais seules des conditions isothermes peuvent entraîner la linéarité des pentes de fusion (5,6) et de cokéfaction du $\log F = f(T)$ (3,4,7,8). Les traitements isothermes sont les seuls permettant l'estimation de l'énergie d'activation du maximum de fluidité (3,4,9,10) et d'isoler les différents mécanismes invoqués en fonction de la température. D'autres auteurs ont précisé les corrélations entre la fluidité et l'extraction par divers solvants (11,12) dans le but de prévoir la fluidité maximale, l'énergie d'activation et les pentes de fusion et de cokéfaction (12).

Nous avons montré (Ch. III.) que la modulation de la viscosité des mélanges charbons-additifs charbonniers est essentielle pour l'obtention de cokes anisotropes (charbon de Merlebach). Nous avons établi les relations entre fluidité-composition chimique des additifs et anisotropie des cokes (13,14). Nous avons suggéré que la plastométrie Gieseler dans les conditions standards était un outil extrêmement utile, mais non suffisant pour l'étude de l'évolution des propriétés de la phase plastique. Pour continuer l'étude du rôle d'additifs bitumineux sur la phase plastique des charbons, nous cherchons dans ce chapitre à préciser leurs modes d'actions: plastifiant et / ou modifiant chimique et / ou solvant. Pour bien différencier ces phénomènes, des études en plastométrie Gieseler en isotherme (conditions non standards) sont utilisées (1,2,3).

Nous traiterons dans ce chapitre les paragraphes suivantes:

- Répétabilité des mesures rhéologiques;
- Réversibilité de la fluidité de la phase plastique;
- Etude de l'évolution de la fluidité de mélanges charbons-additifs en isotherme.

ETUDE RHEOLOGIQUE.

Dans cette partie, nous avons étudié la réversibilité des propriétés rhéologiques de la phase plastique pour des charbons de rangs différents: Merlebach, Henri Robert et Black Water. L'évolution de la fluidité des mélanges additifs-charbons (Merlebach et Black water) à des taux de 10% en poids d'additifs en isotherme a été étudiée à:

- 400°C: température légèrement supérieure à la température de ramollissement du Merlebach (Me);
- 430°C: température de fluidité maximum et du maximum de dégagement des matières volatiles du Merlebach;
- 450°C: température de resolidification du Merlebach.

Des études préliminaires nous ont conduit à choisir les additifs utilisés au cours de ce travail.

- Brais: A240 brai pétrolier (A11) - Rütgers brai charbonnier (A7) et le BT Polonais (A1) dont quelques caractéristiques sont rappelées dans le tableau.IV.1.

Brais	C	H	N	O	S	H/C	O/C	Da	Aa	13C fa	1H fa
A240	91,37	5,60	0,18	2,29	1,01	0,735	0,019	0,57	1,15	0,85	0,62
RÜTGERS	93,03	4,21	1,06	0,83	0,56	0,57	0,067	0,35	1,2	0,86	0,83
BT POLO	83,52	7,74	0,91	5,65	0,49	1,11	0,051	0	N.D	0,66	0,23

ND: non déterminé

Tableau. IV. 1. Quelques caractéristiques des brais étudiés.

CHARBON	C	H	O	N	S	Cl	cendre	H/C	O/C	O/H	PRV
Merlebach	83,9	5,3	8,6	1,2	0,7	0,34	4,9	0,758	0,076	0,1	0,78
Black water	87,4	4,6	5,7	1,93	0,54	0,01	8,1	0,63	0,049	0,077	0,96

Tableau. IV. 2. Caractéristiques des charbons étudiés.

II- Répétabilité.

II.1- Partie Expérimentale

5g d'un mélange Brai-Charbon (10%-90 % en poids) de granulométrie < 0,5mm, mélangés dans un mortier sont chauffés jusqu'à 400°C dans un plastomètre Gieseler (avec une loi de chauffe de 3°C/min) puis abandonnés en isotherme jusqu'à l'arrêt complet du plastomètre. Les manipulations ont été répétées trois fois pour chaque mélange (Me-A240; Me-Rütgers). Les résultats sont rassemblés dans les figures ci-dessous:

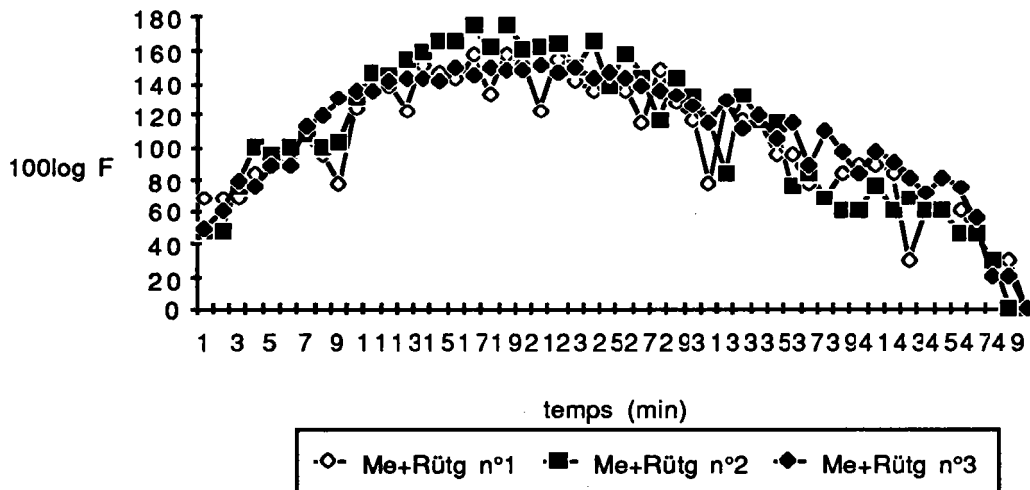


Figure.IV. 1. Répétabilité des résultats du mélange Me + Rütgers en isotherme à 400°C.

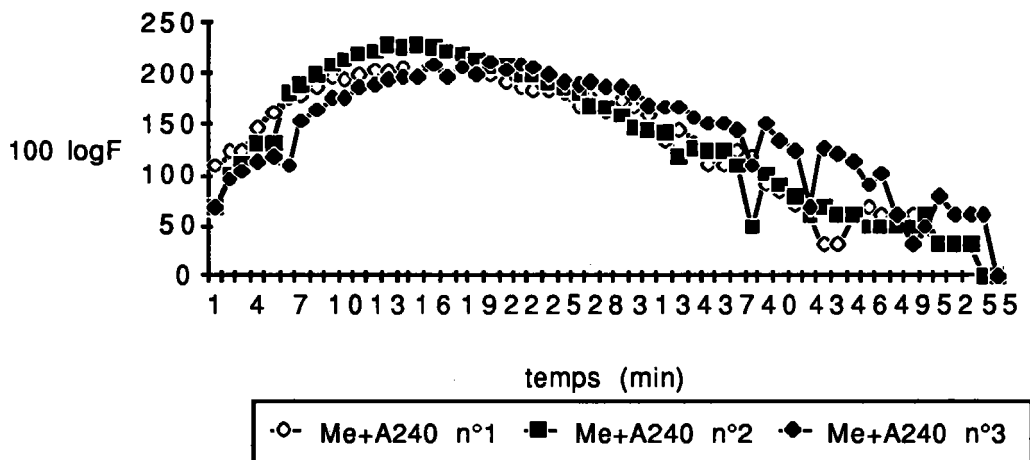


Figure.IV. 2. Répétabilité des résultats du mélange Me + A240 en isotherme à 400°C.

II. 2- Résultats

Nous constatons que l'évolution des fluidités en fonction du temps sont très proches pour les trois expériences (Rappelons en effet que la norme A.S.T.M.D 2639 admet une erreur de $\pm 10\%$ par rapport à la moyenne de deux déterminations de la fluidité) et des essais de répétabilité et reproductibilité menés sur le plastomètre Gieseler du C.P.M montrent que cet appareil répond aux exigences de la norme A.S.T.M. La durée de vie de la phase plastique est proche pour les trois expériences (ce qui montre une deuxième fois la bonne répétabilité des résultats d'une part et le bon fonctionnement du plastomètre ASTM d'autre part).

III- Etude de la réversibilité des propriétés rhéologiques de la phase plastique.

III.1- Partie expérimentale.

5g de charbon du Merlebach (BW et HR) de granulométrie 0,5mm placés dans un creuset sont chauffés jusqu'à 420°C (T supérieure à T_1 mais inférieure à T_2) avec une loi de chauffe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Après retour à température ambiante, une plastométrie Gieseler classique est réalisée. Les résultats obtenus pour Me, B-W et H-R sont donnés dans le tableau ci-après et sur la figure.IV.3:

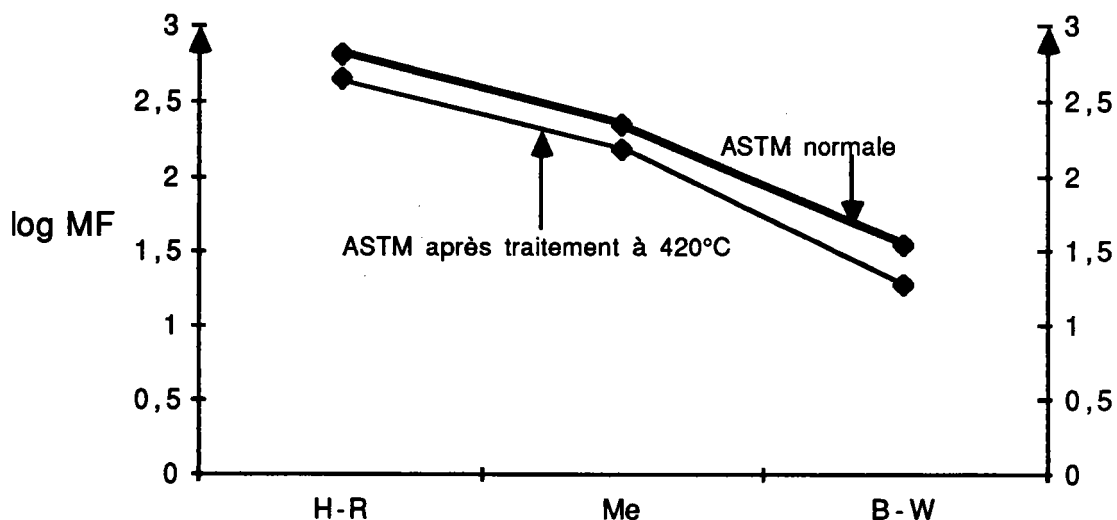


Figure.IV. 3. Courbes de log MF en fonction du charbon.

Produits \ Traitement	Traitement	T1 °C	T2 °C	T3 °C	(T3-T1)	MF(DDPM)
Me Brut	ASTM après traitement à 420°C	386	456	471	85	157
Me Brut	ASTM	376	443	469	93	221
H-R Brut	ASTM après traitement à 420°C	401	464	500	99	448
H-R Brut	ASTM	392	471	499	107	673
B-W Brut	ASTM après traitement à 420°C	399	459	478	79	19
B-W Brut	ASTM	303	456	481	78	35

Tableau. IV. 3. Résultats de l'étude de la réversibilité des charbons par plastométrie Gieseler.

Nous constatons que les températures caractéristiques (T1,T2 et T3) varient entre les charbons bruts et les charbons préchauffés, cependant les écarts T3-T1 restent constants tandis que les maximums de fluidité diffèrent sensiblement. *La faible variation des températures caractéristiques (T2 et T3) semble suggérer des raisons physiques plutôt que chimiques. Schématiquement, le ramollissement et la fusion partielle du métaplaste modifient irréversiblement la structure physique des charbons.* Nous reviendrons sur ce point dans la suite (voir le chapitre. V consacré à la MET).

IV- Etude de l'évolution de la fluidité de mélanges brais-charbons en isotherme.

L'action d'additifs bitumineux sur la phase plastique des charbons est d'ordre physique (fluidifiant) et chimique (solvant et stabilisant). Ce modèle peut également être appliqué dans la pyrolyse des charbons seuls, ou de mélanges de charbons. Dans ces cas les goudrons primaires peuvent être des adjuvants, on parlera alors d'auto-adjuvage. Il est donc utile de préciser le rôle des additifs sur:

- la viscosité et son évolution en fonction de la température;
- la réactivité des mélanges additifs-charbons lors de la recondensation;

Seules des mesures en isotherme permettent de préciser l'action de chacun des partenaires en fonction des mécanismes invoqués et de la température. Pour simplifier les interprétations, nous avons choisi des températures dans les domaines (T1-T2) et (T2-T3). De plus pour généraliser les données obtenues, la comparaison des résultats à une température de référence est nécessaire. Nous avons étudié le Merlebach (Me) et le Black Water (B-W) à 400, 430 et 450°C en présence de trois additifs (à 10% en poids). Le choix de la température est justifié par les courbes de plastométrie Gieseler rassemblées sur la figure.IV.4. Le choix du pourcentage d'additif est suggéré par nos études préalables (15).

IV.1- Partie Expérimentale.

5g du mélange **charbons** (Me et B-w)(90% en poids)-**additifs** (A240 et Rütgers 10% en poids), de granulométrie 0,5mm sont placés dans le plastomètre chauffé à 310°C, lorsque le creuset est à 310°C le chauffage est poursuivi à 3°C/min jusqu'à la température désirée (400, 430 et 450°C). Les températures sont enregistrées par un thermocouple dans le creuset. La variation des températures dans la partie isotherme a été, dans nos expériences de +/-3°C. Nous n'avons pas tenu compte des résultats lors de la montée en température (conditions non isothermes). La fluidité est suivie jusqu'à arrêt du plastomètre, les courbes $\log F = f(t)$ donnent la durée de vie de la phase plastique pour les trois températures 400, 430 et 450°C.

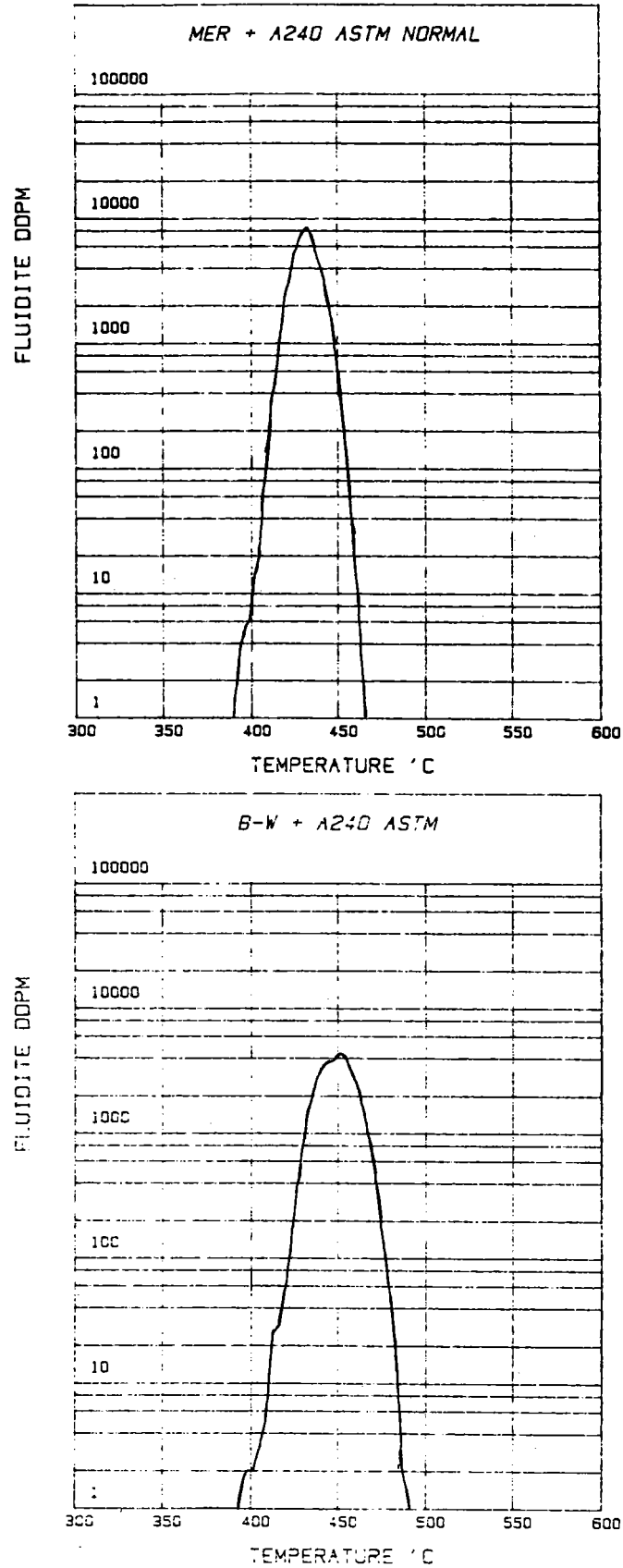


Figure. IV. 4. Courbe de plastométrie Gieseler ASTM des charbons Merlebach et Black Water dans les conditions standards

IV.2- Résultats.

Rappelons tout d'abord que l'évolution de la fluidité en fonction du temps peut être interprétée comme étant dans un premier temps la fusion du charbon, puis sa condensation (3). Dans ce cas (voir figure.IV.5 ci-dessous), l'évolution de la fluidité dans les conditions isothermes ($\log F = f(t)$) peut être schématiquement divisée en deux droites: la droite de fusion et la droite de recondensation.

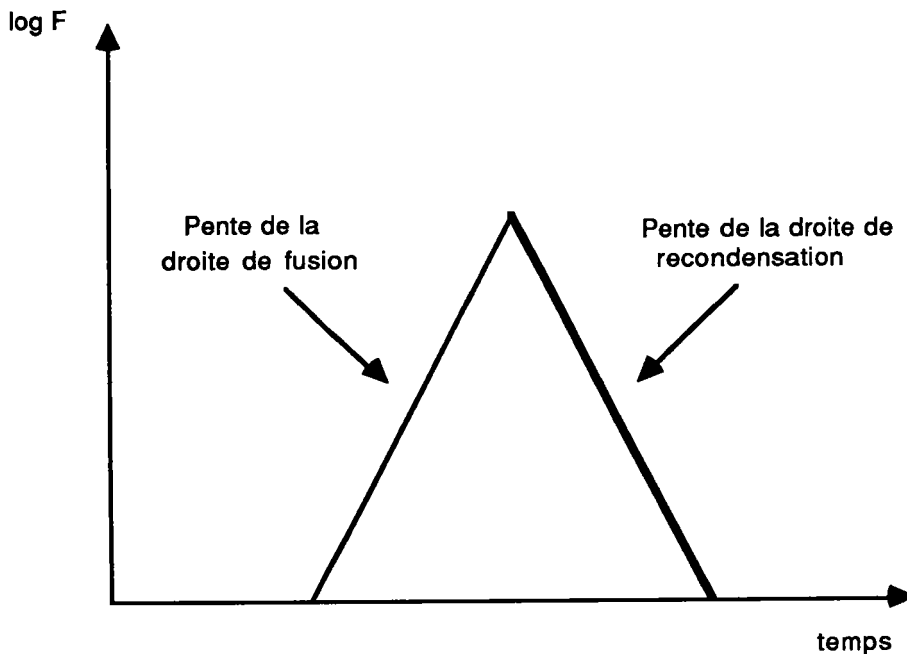


Figure.IV. 5. Evolution du log F en fonction du temps (traitement isotherme)

Pour préciser le rôle d'additifs bitumineux (brais A240 et Rütgers), nous avons au préalable vérifié que la viscosité des brais restait suffisamment constante dans l'intervalle de temps correspondant à la phase plastique des mélanges charbons-brais étudiés (100 minutes à 400°C). Les deux courbes (figure.IV.6) donnant les évolutions des fluidités de l'A240 à 400 et 450°C en fonction du temps sont révélatrices à cet égard. (N.B. Dans ce cas nous avons utilisé un plastomètre Gieseler-Hoehne modifié avec un couple de force de 10,5g/cm avec un poids de 1000 g).

Les résultats des expériences de plastométries isothermes pour les mélanges B-W et Me avec les brais Rütgers, A240 et BT Polonais sont fournis dans le tableau.IV.4.

Ch. IV. Etudes Rhéologiques

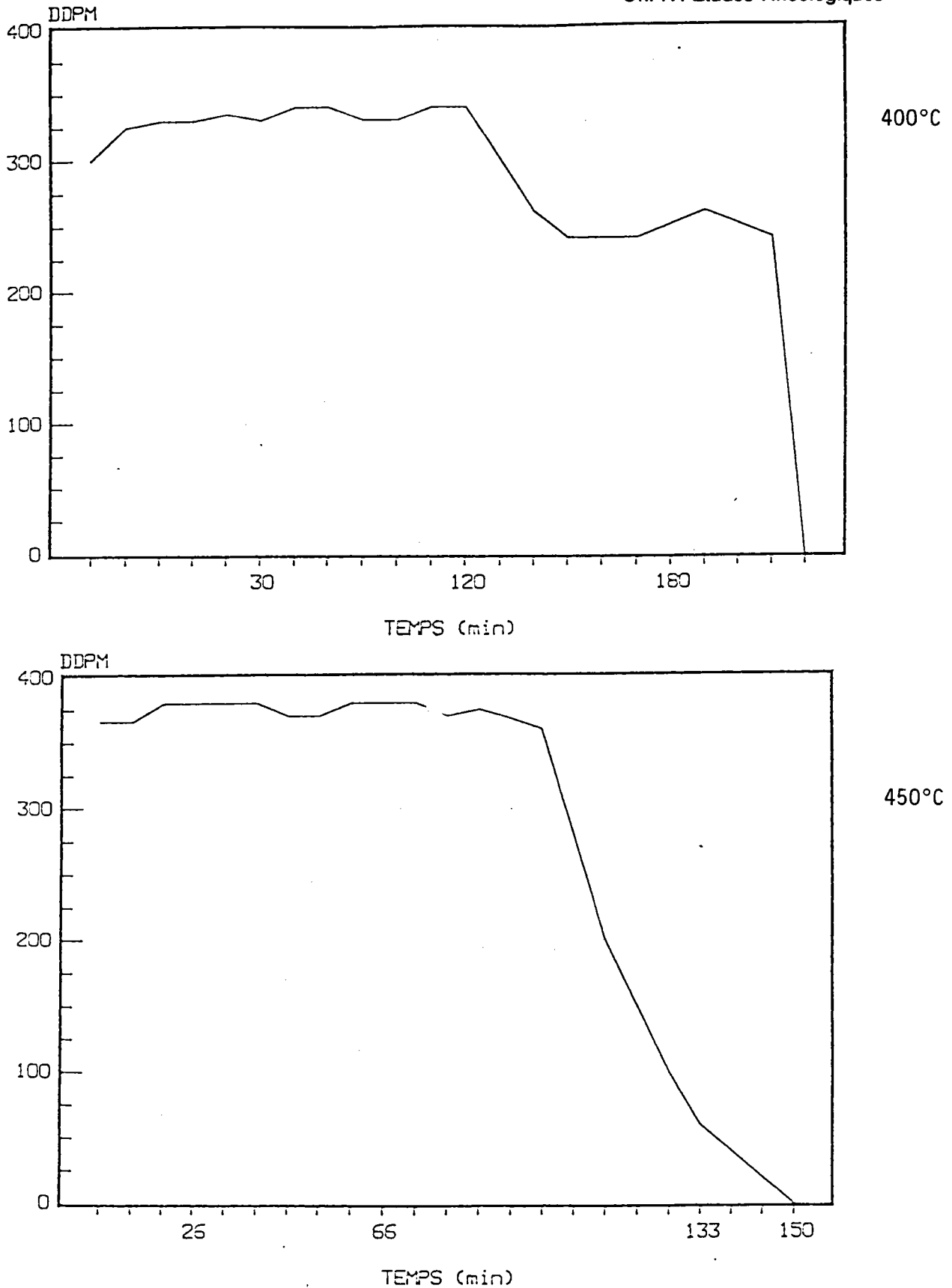


Figure. IV. 6. Courbes rhéologiques du brai A240 en isotherme à 400 et 450°C dans un plastomètre Gieseler-Hoehne modifié avec un couple de force de 10,5 g/cm

Produits	Traitement isotherme (en °C)	temps de vie de la fluidité (min)	MF (DDPM)	pente de la droite de cokefaction	R2 coefficient de corrélation
Me + Rütgers	400	50	57	-0,04 min ⁻¹	0,92
Me + Rütgers	430	20	1650	-0,21 min ⁻¹	0,99
Me+ Rütgers	450	5	3903	-0,49 min ⁻¹	0,98
Me + A240	400	51	123	-0,04 min ⁻¹	0,97
Me + A240	430	24	11815	-0,21 min ⁻¹	0,99
Me + A240	450	10	9583	-0,49 min ⁻¹	0,97
Me + BT	400	46	44	-0,04 min ⁻¹	0,94
Me + BT	430	12	807	-0,29 min ⁻¹	0,99
Me + BT	450	5	1139	-0,54 min ⁻¹	0,985
B-W+Rütgers	400	97	56	-0,02 min ⁻¹	0,97
B-W+Rütgers	430	40	2723	-0,1 min ⁻¹	0,99
B-W+Rütgers	450	17	4326	-0,24 min ⁻¹	0,99
B-W+A240	400	>72	164	-0,02 min ⁻¹	0,88
B-W+A240	430	38	29009	-0,13 min ⁻¹	0,99
B-W+A240	450	19	6810	-0,25 min ⁻¹	0,99
B-W+BT	400	>80	34	-0,02 min ⁻¹	0,93
B-W+BT	430	23	342	-0,15 min ⁻¹	0,99
B-W+BT	450	11	1483	-0,36 min ⁻¹	0,98

Tableau. IV. 4. Résultats de l'étude plastométrique des mélanges brais-charbons.

L'examen sur le tableau.IV.4 des résultats obtenus dans les études de plastométrie en conditions isothermes (400-430 et 450°C) montre:

-que la fluidité maximale dépend de l'additif;

Me + Rütgers : 57 ddpm

Me + A240 : 123 ddpm

Me + BT : 44 ddpm

B-W + Rütgers : 56 ddpm

B-W + A240 : 164 ddpm

B-W + BT : 34 ddpm

-que la pente de recondensation est fonction du charbon Me (BW).

Les pentes de recondensations sont semblables pour le brai Rütgers et A240 pour un charbon donné. Par contre le brai BT a une action néfaste déjà remarquée, par ailleurs (16) sur la durée de vie de la phase plastique.

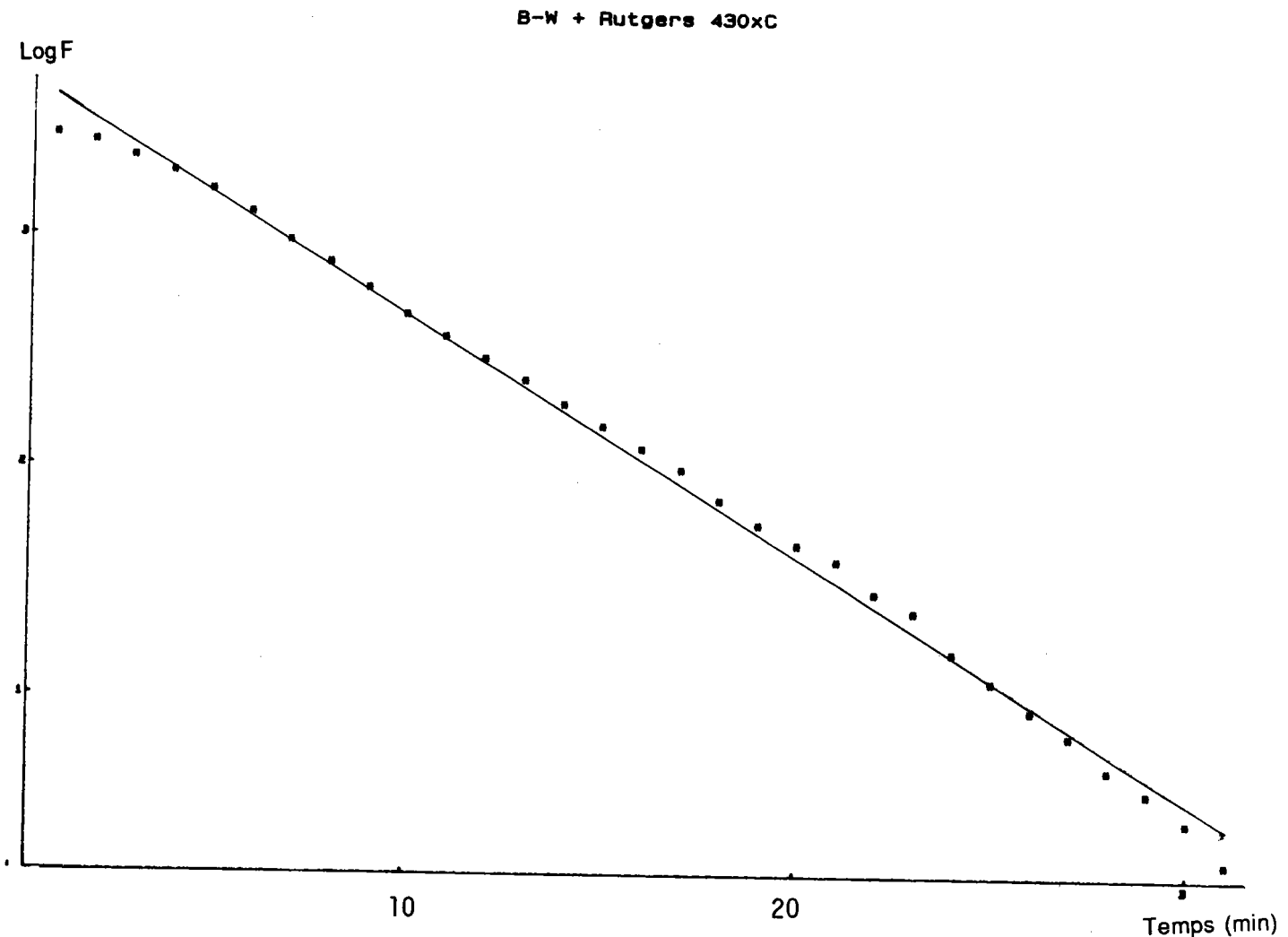


Figure.IV. 7. Courbe $\log F$ en fonction du temps du mélange B-W + Rütgers dans des conditions non standards isothermes à 430°C (pente de recondensation)

Les figures ci- dessous donnent l'évolution du log du maximum de la fluidité en fonction de la température pour les mélanges Me+Rütgers (A240, BT); BW+ Rütgers (A240, BT).

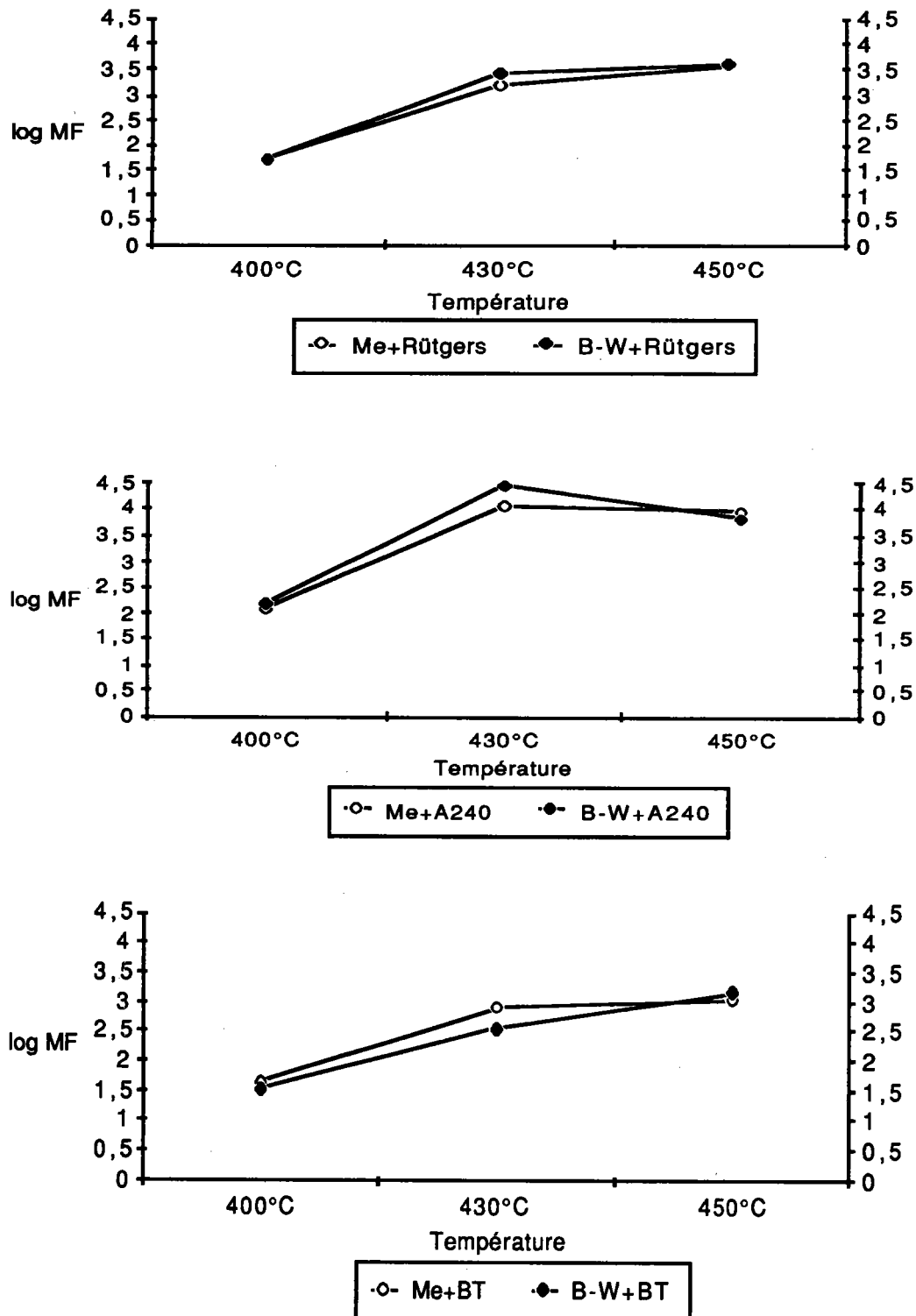


Figure. IV. 8. Evolutions des log MF en fonction de la température pour les mélanges charbons-brais étudiés.

Les évolutions de la durée de vie de la phase plastique en fonction de la température est représentée ci-dessous (figure .IV. 9).

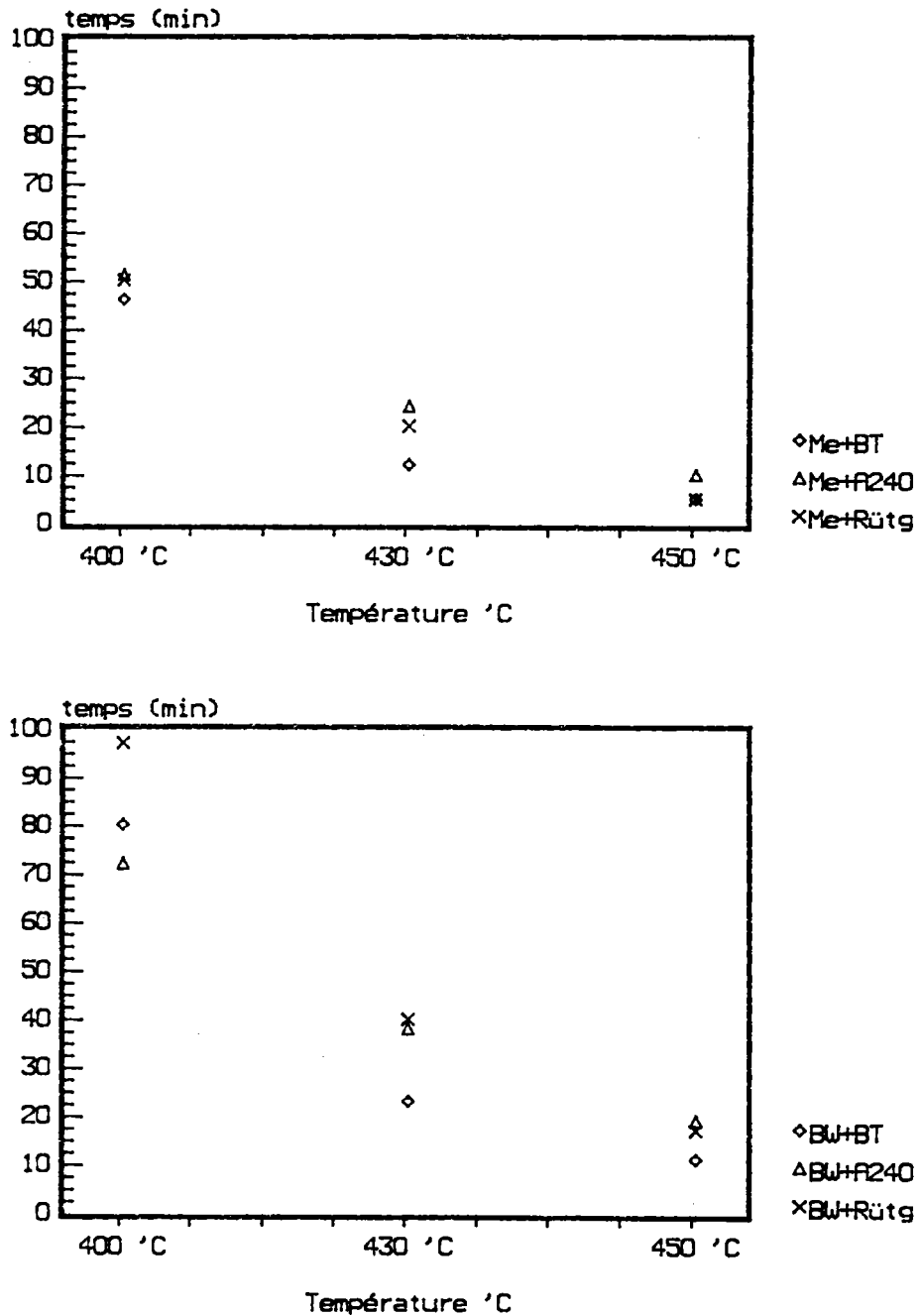


Figure. IV. 9. Evolution du temps de vie de la phase plastique selon la température en isotherme 400,430 et 450°C

La différence de durée de vie de la phase plastique entre les deux charbons est à attribuer à des pentes de recondensation différentes.

Nous pouvons constater que **dans la fusion, le brai impose la viscosité du milieu, par contre, lors de la condensation, le charbon impose sa réactivité** (constante de resolidification). Ceci, et pour les deux charbons étudiés, va dans le sens des hypothèses de M. S. Oh, P. R. Solomon et al, Llyod et Yates(1,2,3). Dans un premier temps le charbon fond, la quantité de métaplaste augmente, puis des réactions de recondensation augmentent la viscosité (phénomène de gel). L'évolution du log MF des mélanges charbons (Me et BW) + A240 en fonction de la température montre que $MF_{450} < MF_{430}$ contrairement aux deux autres brais. Nous attribuons ce phénomène au départ d'une fraction importante de matières volatiles entre 430 et 450°C, ce qui est montré par analyse thermogravimétrique en suivant les évolutions des courbes dm/dt ; pour le charbon seul, les brais seuls et les mélanges. Les résultats obtenus pour des quantités de l'ordre de 20mg devront être confirmés sur des quantités plus significatives (quelques dizaines de grammes).

IV.3- Evolution des Da et Aa des mélanges.

Les nombres donneurs et accepteurs d'hydrogène sont des critères utiles pour suivre l'évolution de la composition chimique dans la phase plastique. Pour mesurer ces grandeurs nous avons utilisés les conditions opératoires préconisées dans la littérature (17). Le produit est chauffé en mélange d'anthracène (dihydro 9-10 anthracène) jusqu'à 400°C avec une loi de chauffe de 3°C/min et abandonné en isotherme pendant 5 min , le filtrat chloroformique du produit obtenu est analysé par RMN H^1 , les calculs des Da et Aa sont faits selon les formules suivantes (voir annexe 1).

$$Da = \frac{I_{DHA} * m_{ech} * 2^a * 2^b}{I_{Ace} * m_{brai} * M_{DHA} * m_{RMN}}$$

$$Aa = \frac{I_A * m_{ech} * 2^a * 2^b}{I_{Ace} * m_{brai} * M_A * m_{RMN}}$$

m_{ech} : masse du produit +(dihydro)anthracène

m_{brai} : masse du brai dans l'échantillon

m_{RMN} : masse de l'échantillon dans la sonde

I_A , I_{DHA} et I_{Ace} sont les intensités des signaux de RMN H^1 à 8.4, 3.8 et 3.4 ppm

2^a : masse d'acénaphène ajoutée comme étalon

2^b : 1mole de A (DHA) échange une mole d' H_2 ($M_{H_2} = 2$)

Le tableau et les figures suivants résument les résultats obtenus.

Produits	T°C	temps (min)	Da (mgH2/g)	Aa (mgH2/gPr)
Me Brut	0	- - -	0,9	1,6
A240 Brut	0	- - -	0,5	1,2
Rütgers Brut	0	- - -	0,4	1,2
B - W	400	t	0,5	1,4
MER	400	t	0,4	1,5
Me+A240	400	5 1	0,5	1,1
Me+A240	430	2 4	0,5	1,2
Me+A240	430	1 2	0,5	1,6
Me+A240	430	6	0,4	1,5
Me+A240	450	1 0	0,4	1,4
Me+Rutgers	400	5 0	0,4	1,4
Me+Rutgers	430	2 0	0,4	1,4
Me+Rutgers	430	1 0	0,6	1,8
Me+Rutgers	430	5	0,5	1,5
Me+Rutgers	450	5	0,3	1,3

Tableau. IV. 5. Résultats des mesures des nombres donneur et accepteur d'hydrogène dans les traitements isothermes en fonction du temps.

Le traitement thermique du charbon de Merlebach à 400°C entraîne une forte diminution du Da (0,9 à 0,37). Ceci montre qu'à cette température des réactions chimiques consommant de l'hydrogène se produisent. Par contre la valeur du nombre accepteur d'hydrogène change peu. Ceci suggère que la condensation aromatique entraînant une aromatisation accrue des structures est faible (peri et Cata condensation). L'effet de l'ajout d'additif se traduit par de faibles variations de Da et Aa vis à vis du charbon de départ. (Ceci est normal au vu des valeurs de Da et Aa des brais qui sont les suivantes:

Da(Rütgers)=0,35, Aa(Rütgers)= 1,2, Da(A240)= 0,5, Aa(A240)= 1,15).

L'effet de la température pour les mélanges charbon (Me) + brais (10% en poids) est le suivant:

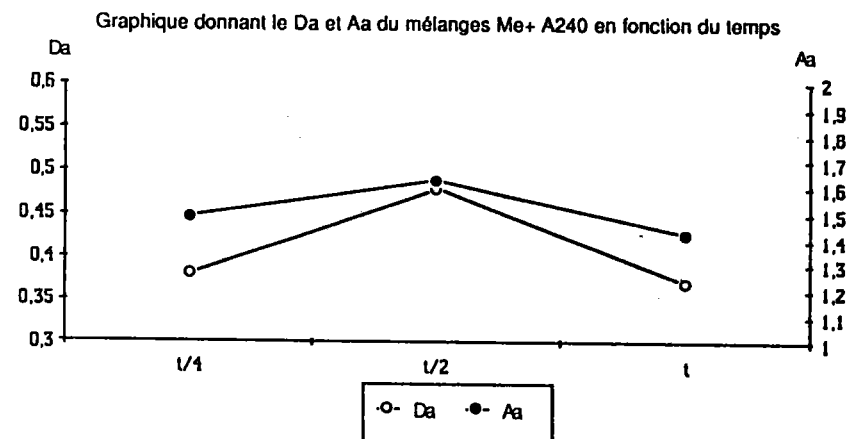
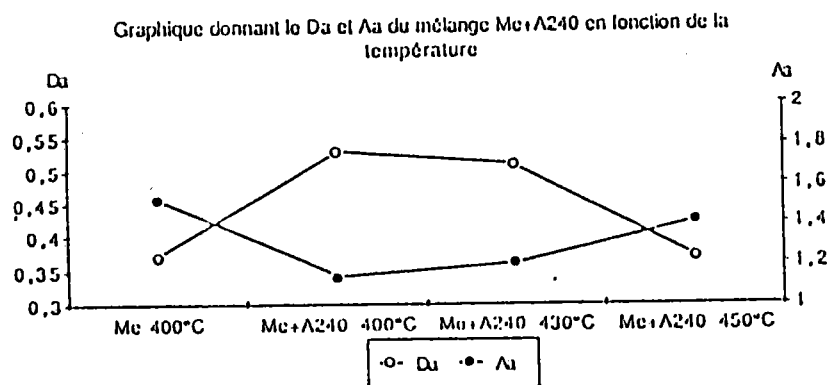
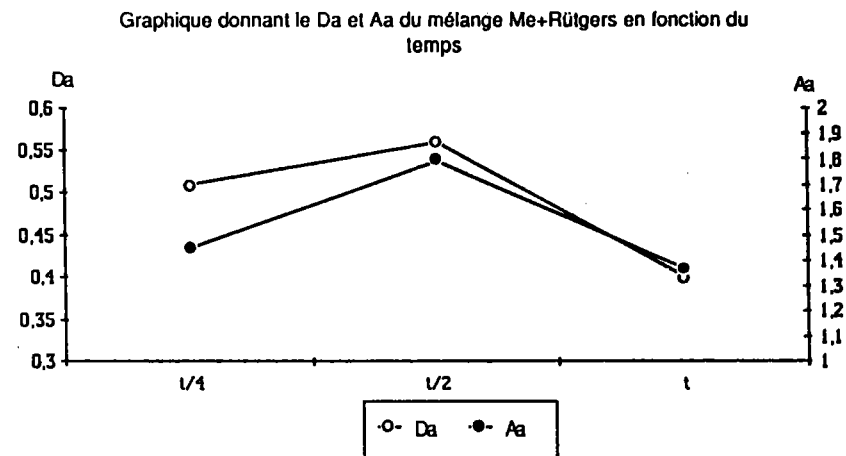
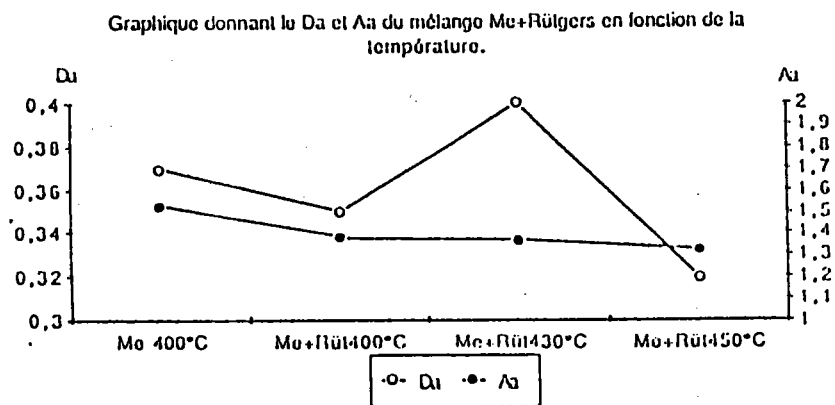


Figure. IV. 10. Da et Aa du mélange Me+Rütgers, Me+A240 en fonction de la température et du temps

Da diminue logiquement en fonction de la température, la chute est nettement plus forte entre 430 et 450°C (T2 de plastométrie). Ceci pour le Rütgers et l'A240.

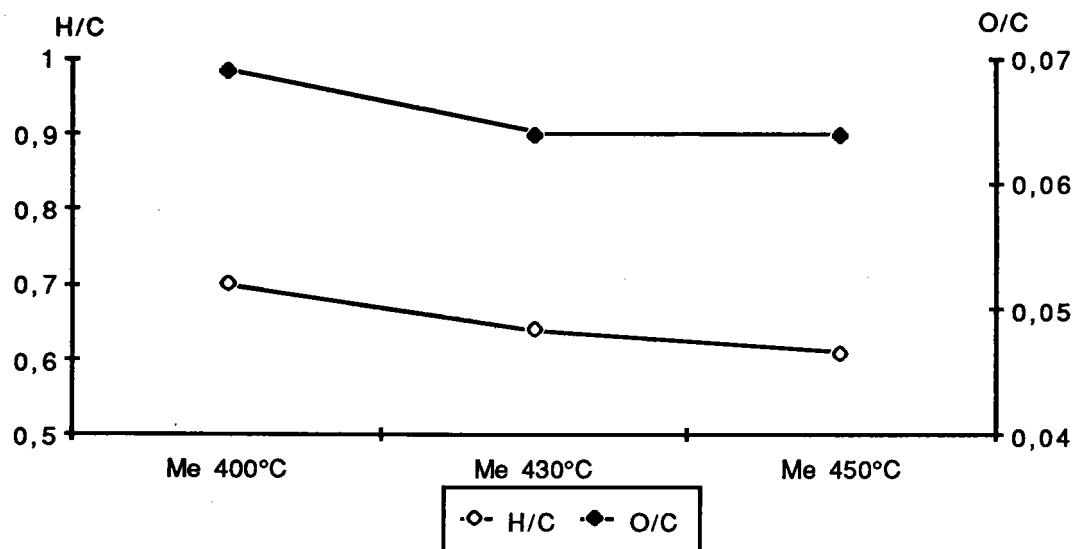
L'évolution de Aa est différenciée selon le brai. Aa varie peu pour le Rütgers, et augmente pour A240.

L'évolution des Da et Aa, dans un traitement en isotherme (à 430°C) pour les mélanges charbon Me-brais Rütgers et A240 est fournie sur la figure.IV. 10 ci-contre. Dans ce cas Aa et Da sont maximums pour le maximum de fluidité. Ensuite les Aa diminuent nettement (nous reviendrons sur ce point dans la discussion).

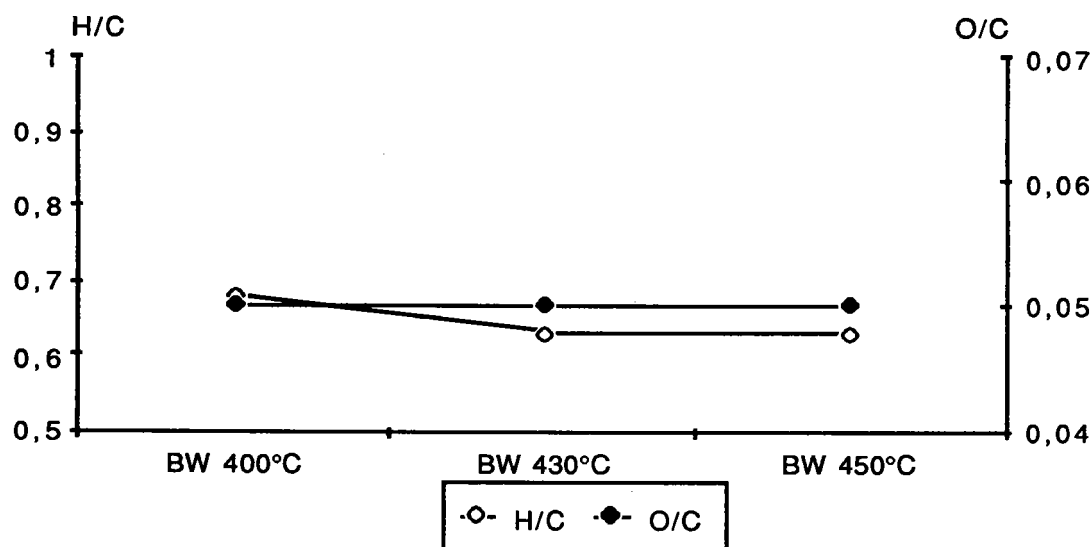
Les analyses élémentaires des culots de plastométrie sont fournies ci-dessous.

Produits	T°C	C	H	N	S	O	H/C	O/C	O/H
Me+Rütgers	400	85,4	3,9	1,6	0,5	8,5	0,5	0,1	0,1
Me+Rütgers	430	85	3,11	1,7	0,7	9,6	0,4	0,1	0,2
Me+Rütgers	450	85,8	3,6	1,5	0	9,1	0,5	0,1	0,2
Me+A240	400	84	4,3	1,7	-----	-----	0,6	-----	-----
Me+A240	430	86,4	3,3	1,6	0,4	8,4	0,5	0,1	0,2
Me+A240	450	84,1	3,2	1,8	1	10	0,5	0,1	0,2
Me+BT	400	79,7	4,1	1,5	1,2	13,5	0,6	0,1	0,2
Me+BT	430	81,8	4,1	1,4	1,5	11,3	0,6	0,1	0,2
Me+BT	450	82,8	4,1	1,5	0,9	10,8	0,6	0,1	0,2
BW+Rütgers	400	80,2	3,9	2	0,14	13,8	0,6	0,1	0,2
BW+Rütgers	430	83,3	3,9	2,2	0,4	10,3	0,6	0,1	0,2
BW+Rütgers	450	83	3,9	2,1	0,5	10,5	0,6	0,1	0,2
Bw+A240	400	82,7	4,2	2,1	0,5	10,6	0,6	0,1	0,2
BW+A240	430	85,9	4,2	2,2	0,4	7,3	0,6	0,1	0,1
BW+A240	450	82,1	3,7	2	0,5	11,8	0,5	0,1	0,2
BW+BT	400	80,3	4,1	2,2	0,5	13,1	0,6	0,1	0,2
BW+BT	430	82,6	3,9	2,2	0,4	11	0,6	0,1	0,2
BW+BT	450	82	3,7	2,1	0,3	11,9	0,5	0,1	0,2

Tableau. IV. 6 . Analyses élémentaires des culots de plastométrie Gieseler
(en conditions non standards).



a- Evolutions des rapports H/C et O/C du charbon Merlebach en fonction de la température



b- Evolutions des rapports H/C et O/C du charbon Black Water en fonction de la température.

Figure. IV. 11. Rapports H/C et O/C des charbons en fonction de la température.

Ch. IV. Etudes Rhéologiques

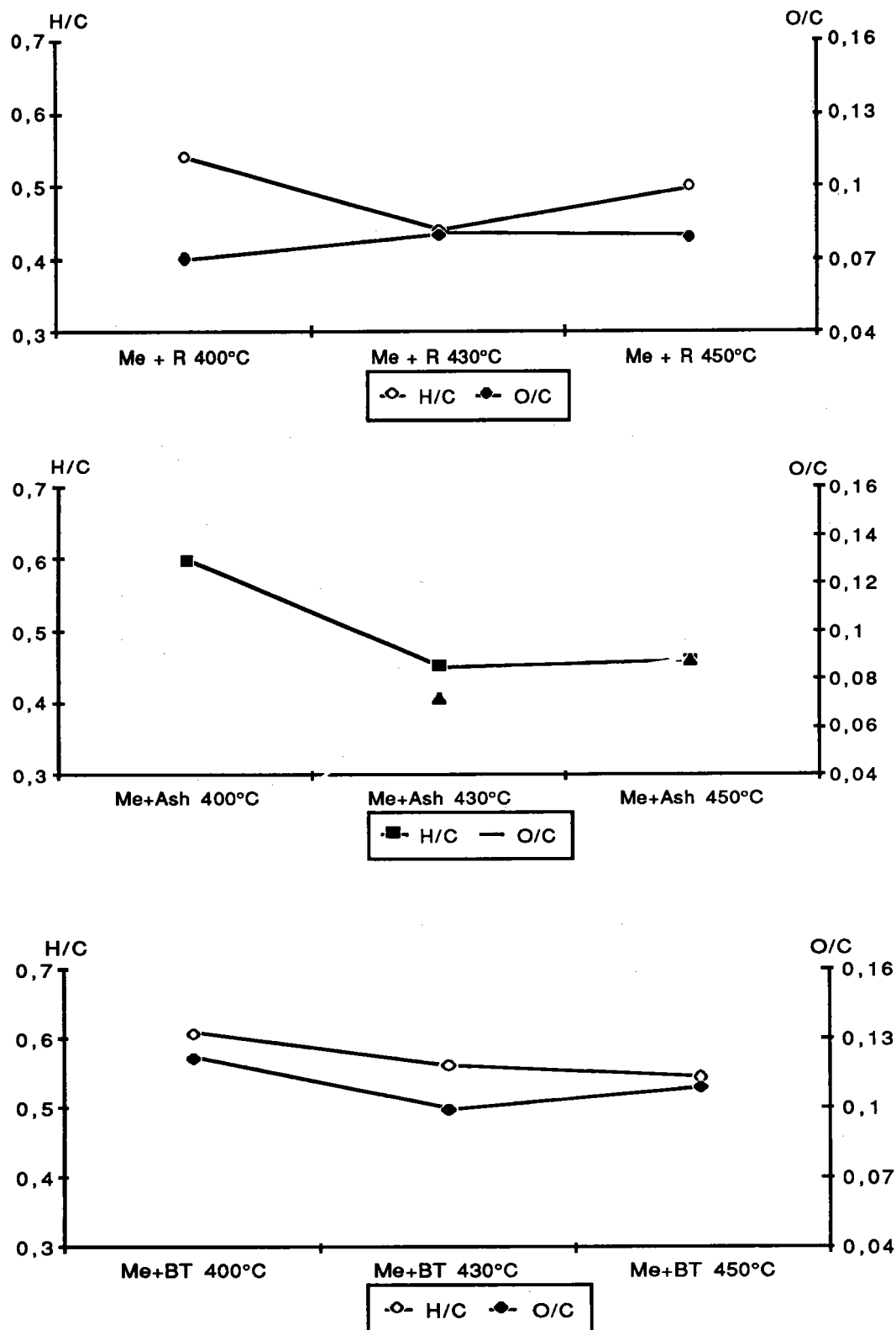


Figure. IV. 12 . Evolution des rapports de H/C et O/C des mélanges charbon Me+Brais en fonction de la température.

Les rapports H/C pour les mélanges diminuent en fonction de la température. Cette diminution est à attribuer à la perte des matières volatiles hydrogénés et aux réactions de condensation. La tendance observée est celle attendue. Les évolutions des rapports O/C sont à considérer avec plus de précautions. Des réactions d'oxydation peuvent en effet intervenir dans nos conditions.

IV.4- Discussion-Conclusions.

Pour les charbons fondants, donc passant par une phase plastique, il est admis que la fluidité du milieu liquide, la durée de vie de la phase plastique et la stabilité thermique du métaplaste sont des facteurs importants pour le développement de textures anisotropes dans les cokes résultants, ces facteurs n'étant pas indépendants (18).

Il est possible de modifier les propriétés physico-chimiques et chimiques de la phase plastique en ajoutant des additifs bitumineux (brais par exemple). Ce phénomène peut aussi se remarquer dans le four à coke par la modification des propriétés de la phase plastique induite par les goudrons primaires : on parlera alors d'autoadjuvage.

Nous constatons dans cette étude que le rôle du brai est multiple:

- **fluidifiant**: cet effet est remarqué par plastométrie Gieseler isotherme ou classique. Notons que cet effet fluidifiant **est peu sensible à la nature du charbon** (pour les deux charbons étudiés). Cependant une étude préalable a montré que cet effet se retrouvait aussi pour des charbons de rangs différents (19);

- **stabilisant de la phase plastique**: Ce rôle est complexe. Il se remarque aisément par l'augmentation de la durée de vie de la phase plastique. D'un point de vue chimique, il peut être attribué à un rôle de solvant/diluant les molécules réactives du métaplaste (indigènes ou thermiquement formés). Ceci est confirmé par le fait que pour le Me et le BW les pentes des droites de recondensation ne sont fonction que des charbons, pour les additifs thermiquement stables que sont A240 et Rütgers. D'autre part nous pensons que le rôle de vecteur d'hydrogène entre sites donneurs du charbon (réseau ou métaplaste) et sites accepteurs ne doit pas être négligé. Les courbes d'évolution des Da et Aa le confirme. Les études isothermes des mélanges charbons-brais montrent que les phénomènes physiques et physico-chimiques invoqués dans les traitements thermiques sont différents selon la température:

à 400-430°C:

- Aa diminue légèrement;
- Da a un comportement différencié selon l'additif;
- H/C diminue, O/C diminue (avec les réserves énoncées).

Rappelons que dans nos conditions les fonctions phénols (hydroxyaromatiques) sont des sites accepteurs d'hydrogènes (16), donc la diminution de Aa semble être due, dans cette zone de température à la disparition des fonctions oxygénées. H/C diminue également, ceci peut être dû d'une part à la consommation d'hydrogène dans la disparition des fonctions oxygénées et d'autre part à la perte des matières volatiles hydrogénés.

Lors d'une expériences en isotherme (430°C) nous constatons que Da et Aa sont les plus grands au maximum de fluidité (voir fig.IV.10). Ceci s'explique assez aisément, car dans ces conditions la proportion de métaplaste formée est optimum, sans que des réactions de recondensation consommant de l'hydrogène aient déjà lieu. Puis Aa et Da diminuent parallèlement confirmant ainsi l'hypothèse de Llyod (3) qui attribue la diminution de la fluidité aux réactions de condensation/polymérisation.

Dans le domaine 430-450°C nous remarquons que les Da diminuent sensiblement et que les Aa évoluent peu. D'autre part O/C et H/C varient peu dans ce domaine.

La diminution de Da est évidemment à attribuer à la forte consommation d'hydrogène dans ce domaine de température lié aux réactions de recondensation. Le cas particulier de l'A240 est remarquable. O/C augmente sensiblement entre 430 et 450°C pour ses mélanges avec le Me et le BW. Ceci semble lié au phénomène déjà signalé précédemment de la distillation importante de produits entre 430 et 450°C (remarquée par ATG et départ de matières volatiles).

L'allure des évolutions de la fluidité en fonction du temps lors des traitements en isotherme, semble confirmer les hypothèses couramment admises:

-augmentation du métaplaste et donc augmentation de la fraction de phase liquide. Dans un premier temps, c'est l'étape de diminution de la viscosité;

-recondensation des molécules thermiquement instables issues du charbon-(diminution de la fluidité jusqu'au point de gel). Nos expériences sont cohérentes avec ces explications. Cependant plusieurs expériences doivent encore être faites:

-mesure de la viscosité des bitumes indigènes. Une bonne approximation de cette phase pourrait être représentée par les extractibles à la NMP;

-réactivité thermique des phases extractibles à la NMP en fonction de la température;

-évolution de la composition de la phase extractible en fonction de la température;

-détermination du rôle des brais sur l'extrait NMP des charbons (solvant-stabilisant);

-variations des extraits NMP en isotherme en fonction du temps, travaux complémentaires de ceux de F.FORTIN, pour évaluer la quantité de métaplaste au cours du temps et du traitement thermique.

Enfin nous avons montré que:

I) Pour des charbons de PRV entre 0,5 et 1 l'action d'un additif bitumineux est la fluidification du milieu, son rôle de solvant peut être également considéré;

II) Le charbon semble imposer sa réactivité lors de la recondensation pour des additifs actifs. Pour des additifs passifs, le comportement thermique du mélange est plus complexe (rappelons la définition de Marsh : un additif actif modifie la texture optique d'un charbon tandis qu'un additif passif ne modifie pas l'anisotropie du charbon (17);

III) Les réactions et les phénomènes physico-chimiques invoqués lors de la pyrolyse sont très différents selon les domaines de température;

IV) Les traitements thermiques imposés aux charbons étudiés, et aux mélanges charbons-brais, perturbent irréversiblement la rhéologie de la phase plastique (diminution de MF par exemple) quelles que soient les températures subies (dans le domaine 380-500°C).

Références Bibliographiques

- 1 : M. S. OH, W. A. PETERS et J. B. HOWARD, AIChE. Journal, 35(5), 775, (1989).
- 2 : P. R. SOLOMON, P. E. BEST, Z. Z. YU et G. V. DESHPANDE, Amer, chem. Soc, Div. Fuel Chem. Prepr, 34(3), 895, (1989).
- 3 : W. G. LLOYD et L. P. YATES, Fuel, 66, 831, (1987).
- 4 : W. G. LLOYD, J. W. REASONNER, J. C. HOWER et L. P. YATES, Am. Chem. Soc, Div. Fuel Chem. Prepr, 29(1), 191, (1984).
- 5 : D. FITZGERALD, Fuel, 35, 178, (1956).
- 6 : D. FITZGERALD, Trans. Faraday Soc, 52, 362, (1956).
- 7 : W. G. LLOYD, J. W. REASONNER, J. C. HOWER et al. "Predictors of Plasticity in Bituminous Coals", Final Technical Report, US Dept. of Energy DE-FG22-81PC40793, (1984).
- 8 : W. G. LLOYD, J. W. REASONNER, J. C. HOWER et L. P. YATES, Energy & Fuels, 3, 585, (1989).
- 9 : D. W. VAN KREVELEN, F. J. HUNTJENS et H. N. M. DORMANS, Fuel, 35, 462, (1956).
- 10 : H. A. G. CHERMIN et D. W. VAN KREVELEN, Fuel, 36, 85, (1957).
- 11 : E. D. PIERRON, O. W. REES et G. L. CLARK, I11. State Geol. Survey Circular, 269, (1959).
- 12 : W. G. LLOYD, J. W. REASONNER, J. C. HOWER et L. P. YATES, Fuel, 69, 1257, (1990).
- 13 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAU, Fuel Process. Techn, 24, (1990), 27.
- 14 : J. V. WEBER, M. DARIF et R. BERTAU, Coke making International, 3, 31, (1991).
- 15 : Co-pyrolyse de charbon et de résidus hydrocarbonés, convention. 7220-EC/313 Rapport final.
- 16 : M. ALULA, Thèse Université de METZ, (1988).
- 17 : T. YOKONO, H. MARSH et M. YOKONO, Fuel, 60, 609, (1981).
- 18 : D. VOGT, J. V. WEBER, J. N. ROUZAUD et M. SCHNEIDER, Fuel Process. Techn, 20, 155, (1988).
- 22 : S. IYAMA, T. YOKONO et Y. SANADA, carbon, 24, 623, (1986).

EXTRACTION A LA NMP

***EXTRACTION DES CHARBONS PAR LA
NMP/RELATION AVEC LA PHASE
PLASTIQUE-TEM/COMPORTEMENT
THERMIQUE***

I. EXTRACTION A LA NMP

Le modèle biphasique des charbons est décrit par: une matrice tridimensionnelle composée d'unités aromatiques ou semi-aromatiques liées entre elles par des ponts oxygénés (éthers), sulfurés (thioéthers) ou des chaînes aliphatiques. Un des arguments en faveur d'une telle structure par exemple l'aptitude des charbons au gonflement en présence de solvants, comme le font les polymères réticulés (1,2). La matrice peut piéger des molécules organiques de petites tailles, dont certaines peuvent être extraites par les solvants. Elles constituent la phase liquide ou moléculaire (phase extractible). Certains auteurs parlent également de **phase mobile** des charbons (3-9), cette dénomination provenant de la mobilité des protons en RMN H1 et il semble donc y avoir une différence entre phase mobile et phase extractible.

Le concept du modèle biphasique permet d'envisager une approche structurale des charbons, d'une part par l'étude de la phase moléculaire, d'autre part par celle de la phase macromoléculaire. En collaboration avec Mr. J.N.Rouzaud (CNRS - Orléans) et Mme C. Wilhelm-Lacordaire (LCO-Metz) nous avons étudié, dans ce cadre, l'extraction de charbons par la N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP). Notre objectif étant l'étude de la phase plastique des charbons (domaine de température 350-500°C), nous avons effectué l'extraction des charbons par la NMP dans le but d'avoir des références pour les charbons étudiés n'ayant subi que des traitements thermiques modérés (point d'ébullition de la NMP).

Les relations propriétés chimiques et physiques des extraits et résidus - réactivité thermique et structures des charbons ont été développées par C. Wilhelm-Lacordaire (10) et seront approfondies par F. Fortin. Notre part a donc été de participer à ces travaux.

Expériences et résultats.

Le choix de la NMP comme solvant est fait selon les critères suivant:

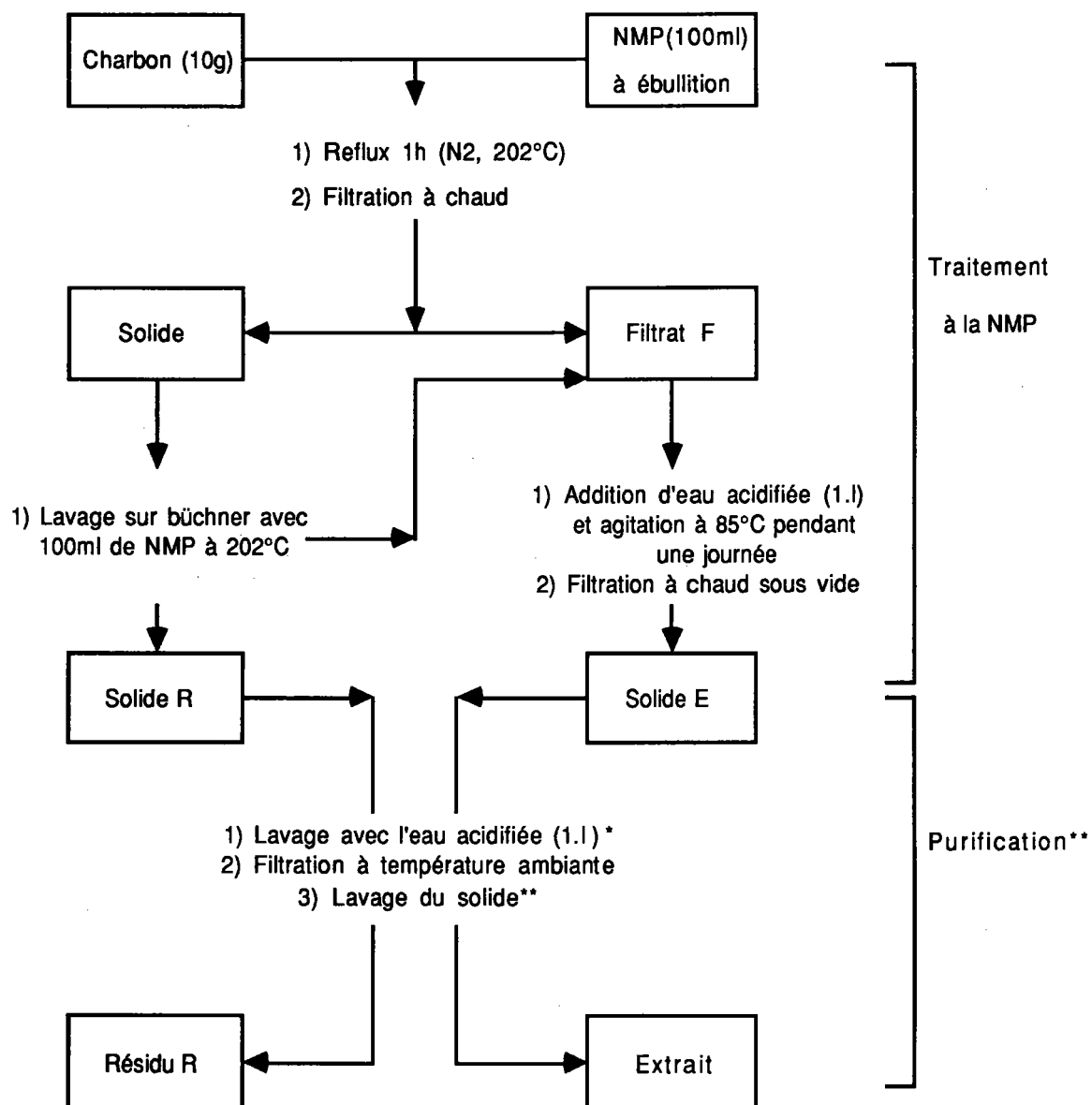
- Le solvant a une action physique et non chimique de façon à conserver dans l'extrait la structure initiale du matériau précurseur (10);
- Ce solvant est soluble dans l'eau donc facile à éliminer, ce qui n'est pas le cas de la pyridine ou d'autres solvants qui peuvent jouer le même rôle;
- Ce solvant a une bonne efficacité d'extraction.

Le tableau ci-dessous donne quelques caractéristiques des charbons étudiés .

Charbons	%PRV	%MV (/sec)	IG	% inert	% ex.	% vit.
Flame Coal	0,58	35,5	NA	33	12,0	52,9
Merlebach	0,78	37,6	5,5	15,6	6,8	73,4
Gas Coal	0,87	35,1	3,5	23	6,9	69,6
Orthocoking	1,01	30,5	8	18,2	7,4	71,1
Comphansen	1,02	31,3	8	13,8	4	77,8
Black Water	0,96	25,7	6,5	43,8	2	52,4
Maclure	1,06	25,8	7,5	29,2	5,2	64,6
Peakdown	1,26	20,8	8,0	25,4	0,0	72,2
Norwich Park	1,51	16,6	9,0	15,0	0,2	80,4
Pinnacle	1,55	18,3		24,2	0,0	73,6

Tableau. V. 1. Principales caractéristiques des charbons étudiés.

Le mode opératoire a été mis au point dans notre laboratoire (LCO) (10), et est décrit sur la figure. V. 1.



* les opérations 1 et 2 sont répétées 2 fois dans le cas du solide R

** Lavage à l'ether dans le cas du solide R et à l'eau pour le solide E

Figure. V. 1. Schéma descriptif de l'extraction avec la NMP.

Ce schéma se divise en deux étapes:

- Un traitement à la NMP
- Une purification des produits d'extraction.

Dans la première étape, le protocole décrit par Renganathan (11) a été conservé, excepté

Ch. V. Extraction à la NMP

pour la précipitation du solide. Le filtrat F est additionné d'eau acidifiée (2 ml HCl concentré pour 1 litre d'H₂O) puis agité un jour à 85°C. Le solide E est alors collecté par filtration à chaud, puis récupéré par addition d'acétone afin d'entraîner les particules agglutinées sur les parois du buchner et sur les filtres en vue de la phase de purification.

Les produits d'extraction obtenus après ces 2 étapes: Résidu R-NMP extrait E-NMP sont alors séchés sous vide à 100°C à poids constant. L'efficacité de l'élimination de la NMP est testée par IR ($\gamma_{C=O}$ à 1700 cm⁻¹).

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Produits	F.C	Me	G.C	B.W	OC	N.P	Pin
PRV	0,58	0,78	0,87	0,96	1,01	1,51	1,55
% Extrait	30,3	31,0	28,8	51,15	41,6	2,05	1,9

Tableau. V. 2. Rendement de l'extrait à la NMP des charbons

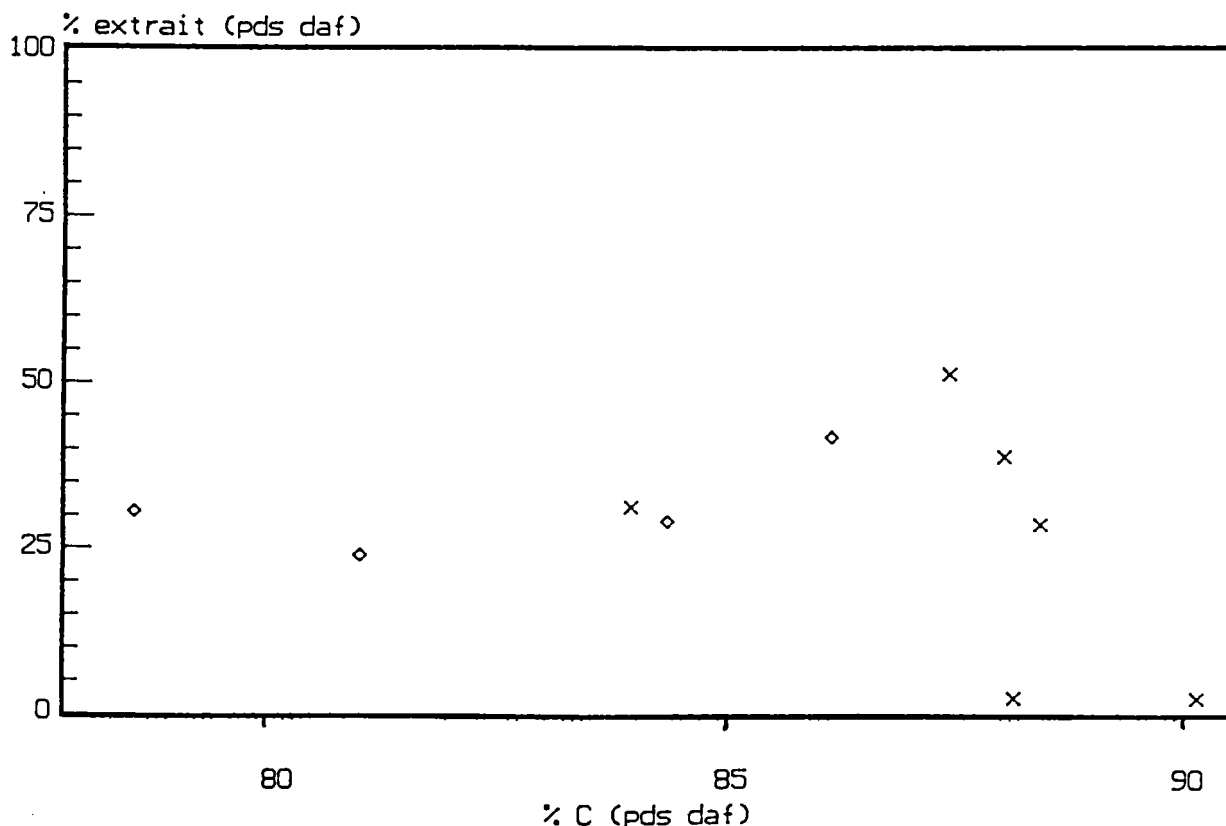


Figure. V. 2. Rendements d'extraction à la NMP en fonction de la teneur en carbone des charbons.

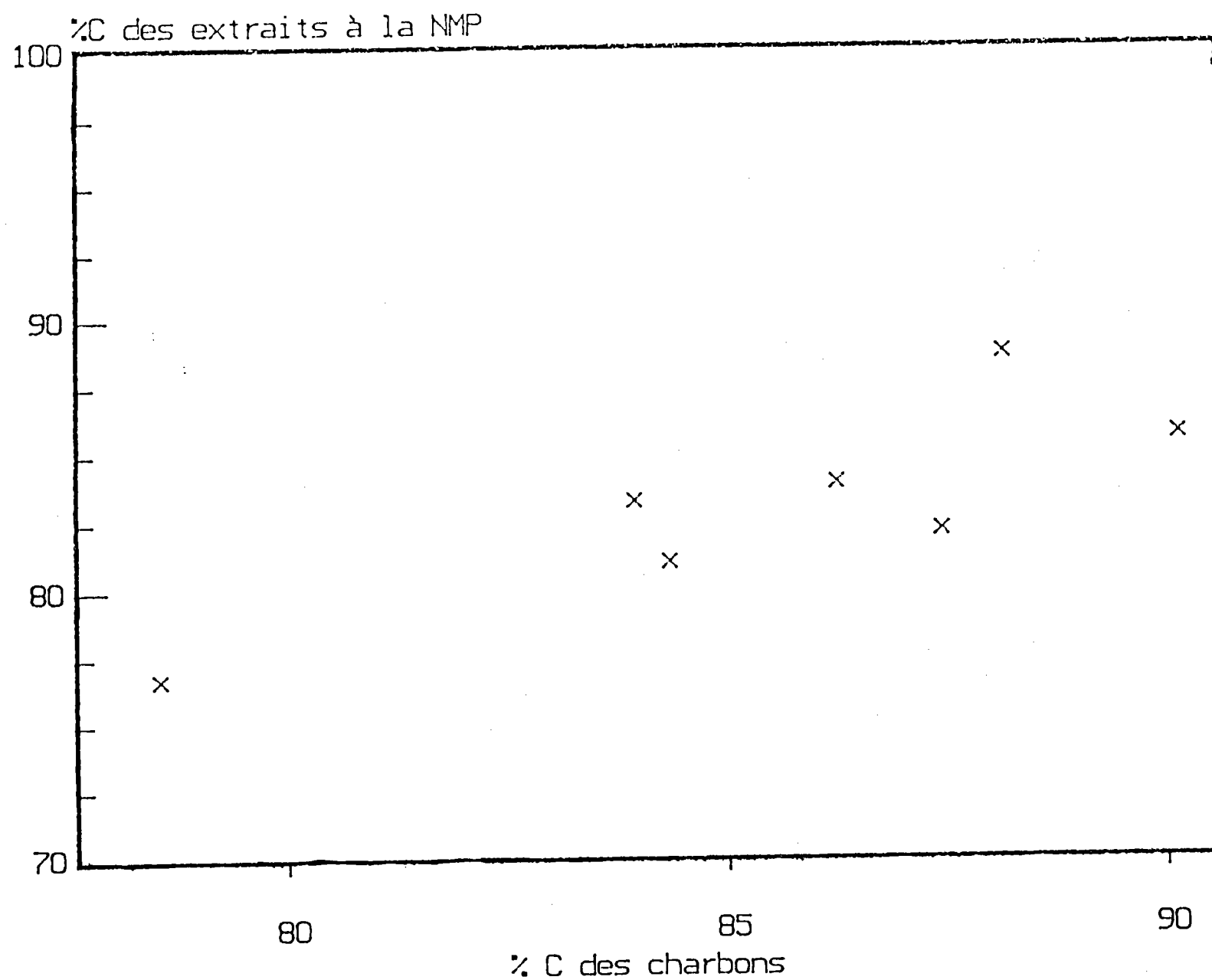


Figure.V.3. Evolution des pourcentages de carbone des extraits à la NMP en fonction des pourcentages de carbone des charbons parents.

Ch. V. Extraction à la NMP

Les analyses élémentaires des résidus et des extraits sont données dans le tableau ci-dessous.

Produits		C	H	N	O*	H/C	O/C
Me	Extrait	83,2	4,8	2,4	9,1	0,7	0,1
	Résidu	74,4	4,4	2,0	18,8	0,71	0,2
B.W	Extrait	82,1	5,5	1,6	10,8	0,8	0,1
	Résidu	73,9	4,7	1,4	19,8	0,8	0,2
PIN	Extrait	85,5	4,9	1,7	7,6	0,7	0,1
	Résidu	84,2	4,1	1,6	9,8	0,6	0,1
N.P	Extrait	88,6	5,3	2,65	3,5	0,7	0,03
	Résidu	78,2	7,5	2,2	15,2	0,7	0,2
F.C	Extrait	76,60	4,8	1,5	16,1	0,7	0,2
	Résidu	75,1	4,5	1,6	19,2	0,7	0,2
G.C	Extrait	80,9	5,3	1,8	9,6	0,8	0,1
	Résidu	78,2	4,7	1,8	13,5	0,7	0,1
O.C	Extrait	83,9	5,3	1,7	6,8	0,8	0,1
	Résidu	78,5	4,5	1,7	9,9	0,7	0,1

* Dosage direct

Tableau. V. 3. Analyses élémentaires des extraits et des résidus à la NMP des charbons étudiés

Il apparaît peu fiable de prendre en compte les analyses élémentaires des résidus. Par contre, les pourcentages en carbone des charbons et des extraits sont liés. (De même les rapports H/C correspondants).

Nous avons aussi déterminé la solubilité dans le THF pour quelques extraits.

Solubilité dans le THF des extraits à la NMP.

Partie expérimentale.

1 à 2g d'extrait à la NMP (pesés exactement) sont placés dans un bécher de 200ml, puis 40ml de THF par gramme de produit sont ajoutés. L'ensemble est alors immergé durant 15 min dans un bain à ultra-sons puis filtré sur papier millipore de 0,45 μ m. Le résidu est ensuite lavé au THF jusqu'à ce que le filtrat soit quasiment incolore (100 à 300ml de solvant). Après avoir chassé le THF, les deux fractions (THF soluble et THF insoluble) sont séchées sous vide à poids constant.

Les extraits obtenus à la NMP des charbons Me-BW-Pin-NP-OC-Mcl-PD et Pin ont été extraits au THF. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Produits	Ext Me	Ext B.W	Ext OC	Ext McL	Ext P D	Ext Pin	Ext N.P
THF-S	44,8	21,7	16,7	21,7	20,1	37,5	35,0

Tableau. V. 4 . Pourcentage de THF-soluble des extraits à la NMP calculé par rapport aux extraits NMP.

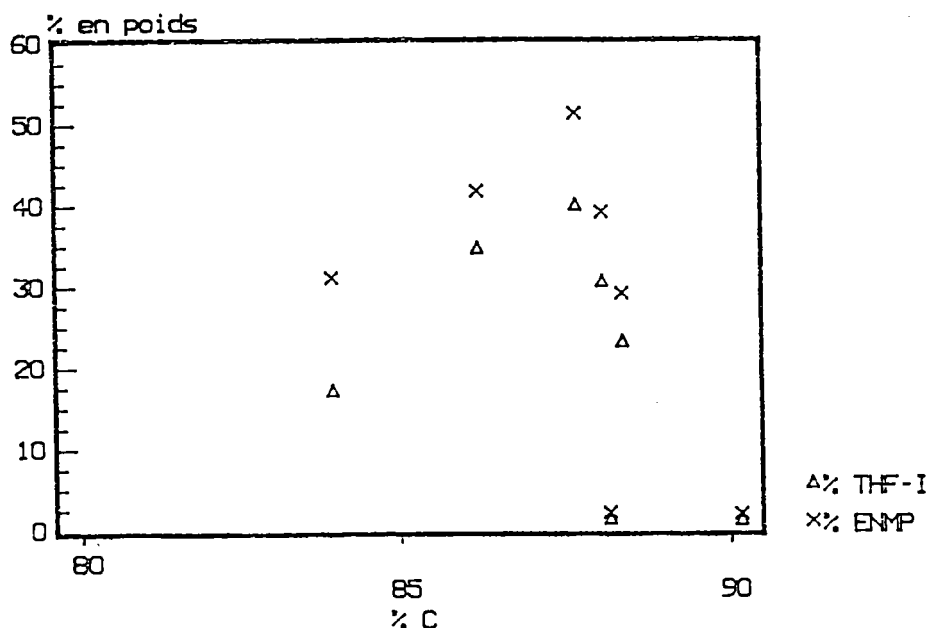


Figure. V. 4. Pourcentages calculés par rapport au charbon de départ des extraits à la NMP comparés aux THF-insolubles en fonction du rang charbon.

N. B. Dans le cas du Pin et NP, les pourcentages d'extraits à la NMP sont très faibles (1 à 2 % en poids). Les pourcentages de THF solubles sont donc dans ce cas peu significatifs.

II. FLUIDITE - EXTRACTION

Plusieurs auteurs ont étudié les relations entre propriétés physico-chimiques des charbons et leurs caractéristiques dans la phase plastique (maximum de fluidité, température de ramollissement, température de maximum de fluidité et température de resolidification) (12,13). Parmi les paramètres influants sur les caractéristiques de la phase plastique, les pourcentages d'extraits aux solvants THF (Tétrahydrofuranne) et DMF (Diméthylformamide) ont été remarqués (14). Par exemple Lloyd et Yates montrent dans une étude sur 40 charbons bitumineux que le pourcentage d'extrait au THF ou /et DMF des charbons sont d'excellents prédicteurs pour le maximum de fluidité, les pentes de cokéfaction et de fusion, et la température du maximum de fluidité (T2) comme le montrent les figures ci-dessous (pour la pente de fusion et le log du maximum de fluidité).

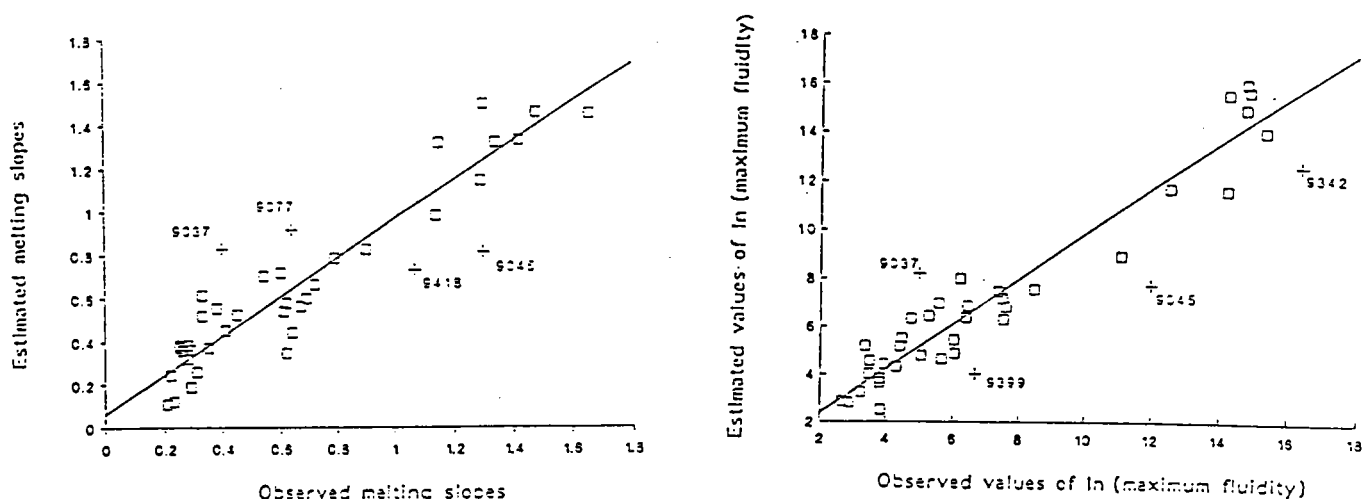


Figure. v. 5. Courbes de prédiction des pentes de fusion et de log du maximum de fluidité estimées par une régression multilinéaire (14)

Les équations correspondantes sont:

$$Km = -0,7622 + 0,044 \cdot \% \text{ Pseudo-Vitrinite} + 0,064 \cdot \% \text{ THF} + 0,1603 \cdot 3m + 0,0213 \cdot Cts$$

$$R^2 = 0,904$$

$$\text{Log MF} = -12,63 - 2,735 \cdot \% \text{ Sorg} + 0,7151 \cdot \text{FSI} + 0,3768 \cdot \% \text{ DMF} + 0,4066 \cdot \% \text{ THF} + 0,2335 \cdot Cts$$

$$R^2 = 0,927$$

Km : pente de fusion (unité: min^{-1});

MF : maximum de fluidité;

THF : pourcentage d'extrait du charbon au tétrahydrofuranne;

DMF : le pourcentage d'extrait des charbons à la diméthyleformamide;

Sorg : soufre organique;

FSI : indice de gonflement;

Résultats donnés par pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse.

3m : signal de pyrolysats repérés à des temps de rétention compris entre 3-4 min (dans les conditions utilisées (14);

Cts : intégration de pyrolysats total en unité arbitraire.

La relation entre extraction et fluidité pour les charbons fluides est bien connue par ailleurs (voir chap. I. page. 31,32). Différents auteurs ont tenté d'expliquer l'évolution des propriétés rhéologiques de la phase plastique par une variation de la proportion de la phase liquide dans le milieu (14). Par conséquent, dans ce paragraphe nous avons cherché à vérifier ces hypothèses en étudiant l'extraction par la NMP de mélanges charbons - additifs traités thermiquement en isotherme dans le domaine de la phase plastique. Ce travail rassemble les études réalisées en copyrolyse. Des études parallèles sur les charbons seuls ont été menées par l'équipe d'ORLEANS (J. N. ROUZAUD, F. FORTIN).

Résultats et discussion

La comparaison des courbes de fluidité (ASTM aux conditions standards, Figures.V.6-7) des mélanges et celles rassemblant les pourcentages d'extraits à la NMP en fonction de la température (Figures.V.8.9) montre que le maximum d'extraction a lieu à la température de maximum de fluidité (pour les deux charbons étudiés). Ceci est conforme aux modèles développés: au maximum de fluidité est associé le maximum de proportion en métaplaste dans le milieu.

PLASTOMETRIE ISOTHERME: Me+Rütgers

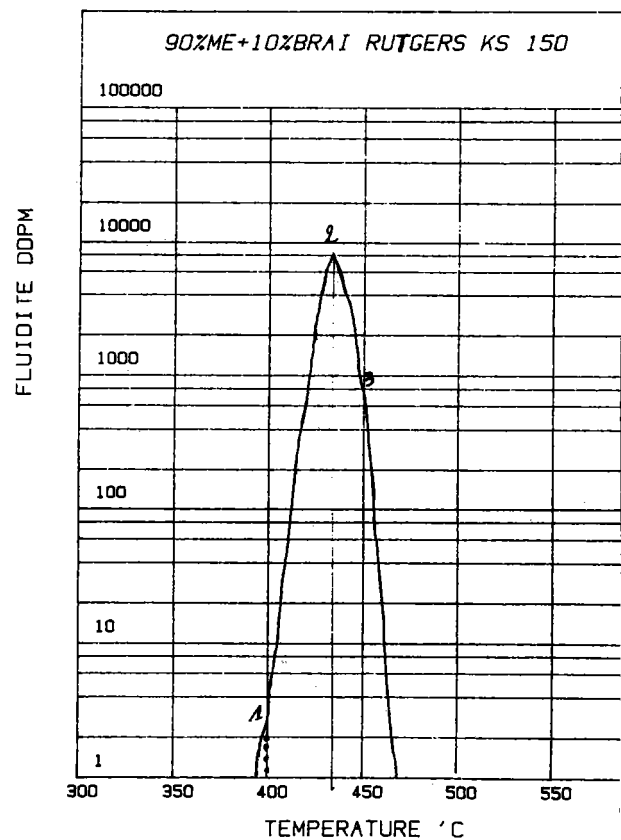
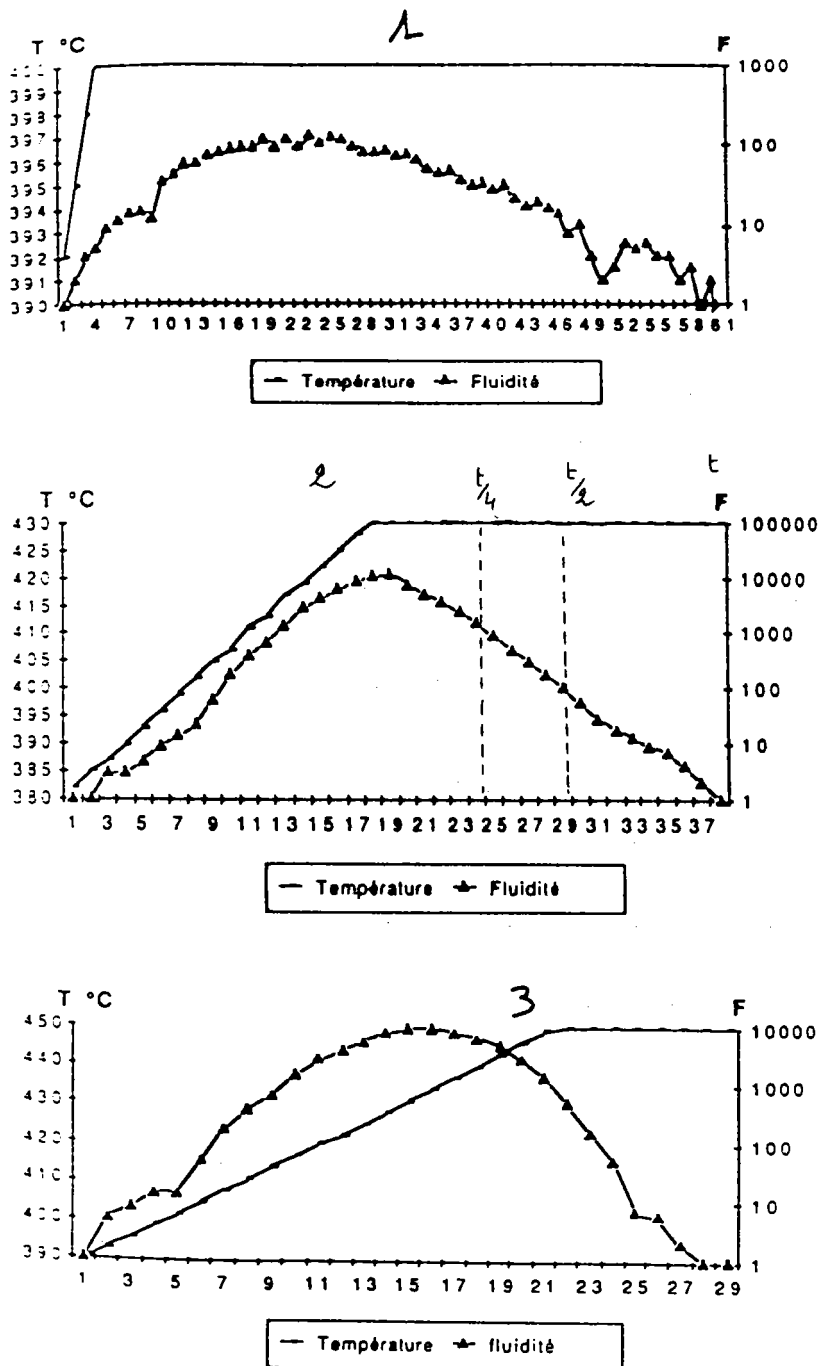


Figure. V. 6. Courbe de plastométrie isotherme et ASTM standard, du mélange Me+Rütgers

PLASTOMETRIE ISOTHERME: BW+Rütgers

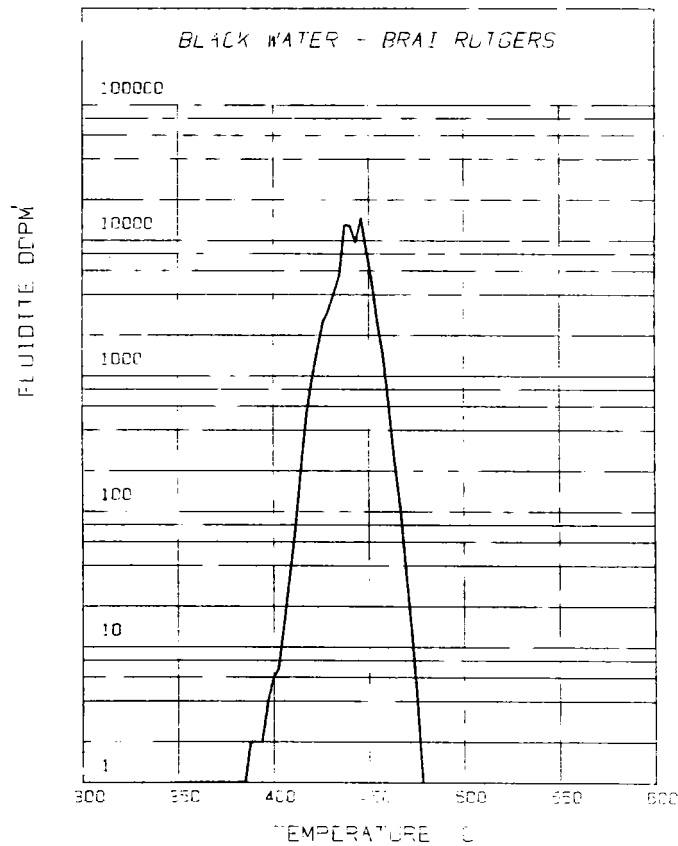
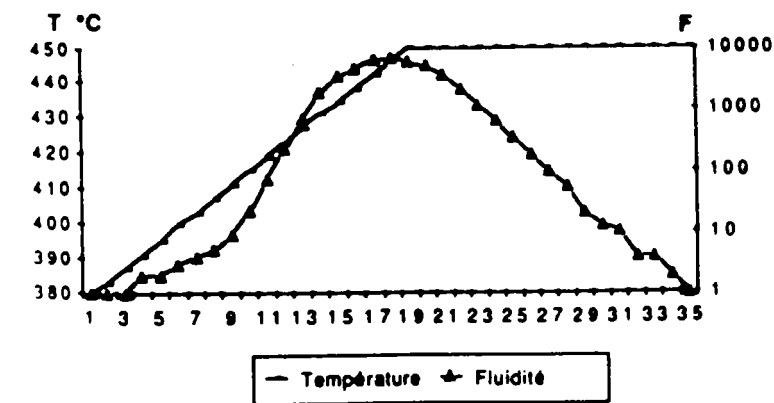
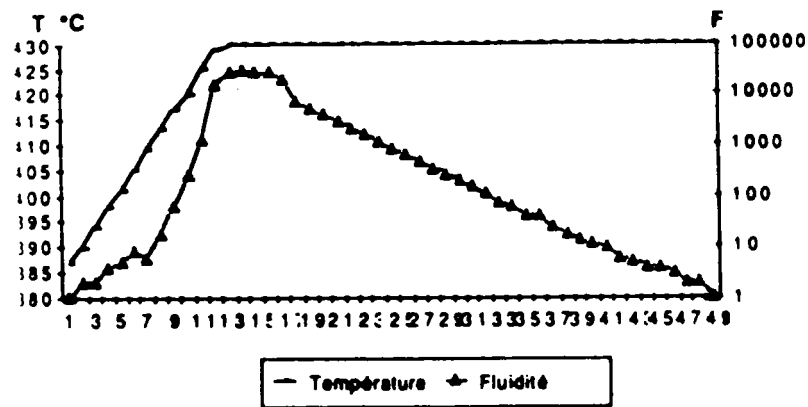
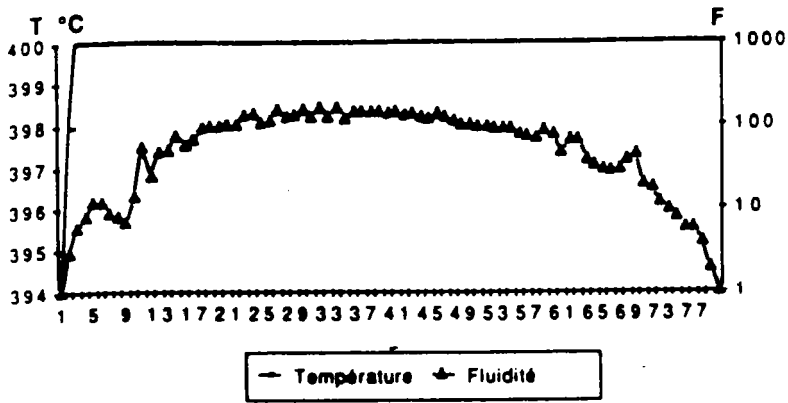


Figure. V. 7. Courbe de plastométrie isotherme et ASTM standard, du mélange BW+Rütgers

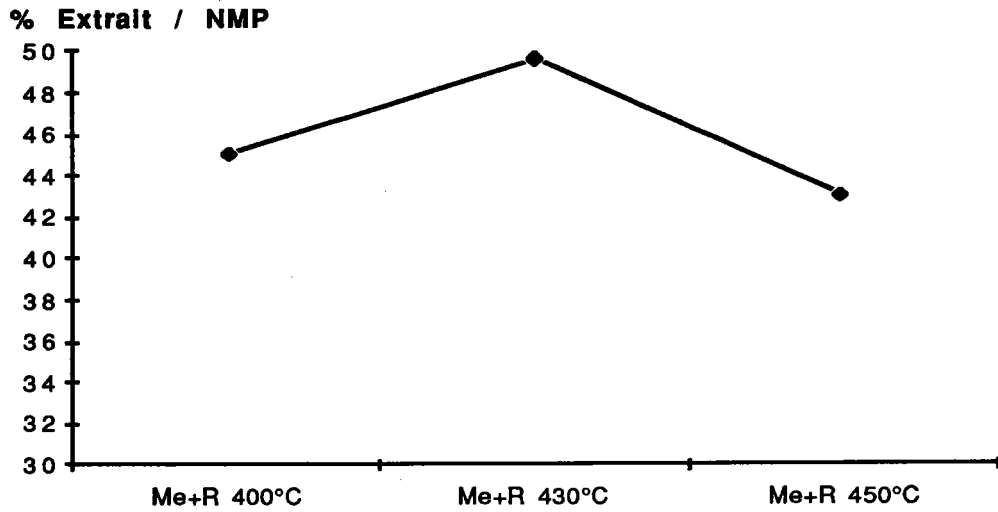


Figure. V. 8. Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange Me+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme (T° : 400-430-450°C).

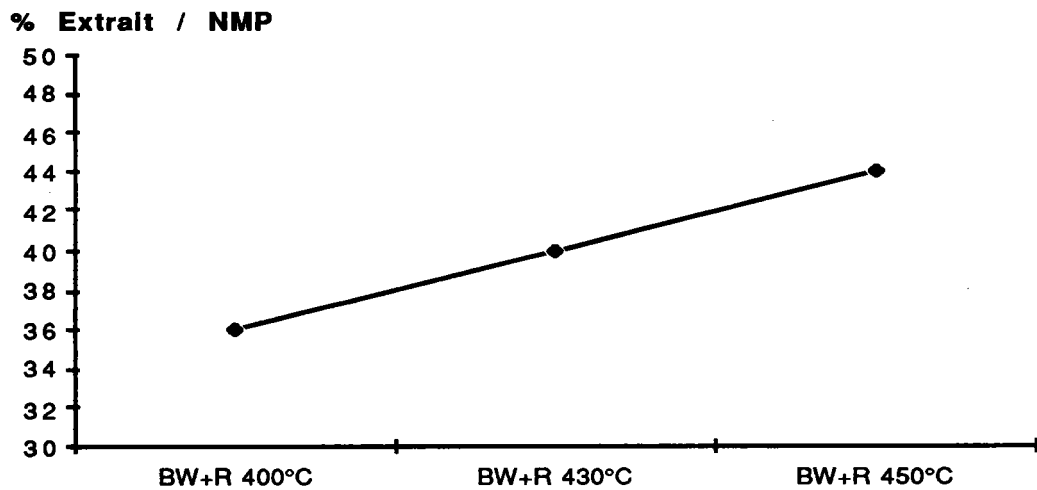


Figure. V. 9. Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange BW+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme (T° : 400-430-450°C).

L'évolution du pourcentage d'extrait dans un traitement isotherme à 430°C (T_2 du mélange Me-additifs) va dans le même sens. Les Figures.V.10 et 11. donnent l'évolution des pourcentages d'extrait en fonction du temps de vie de la phase plastique que nous noterons par la suite t .

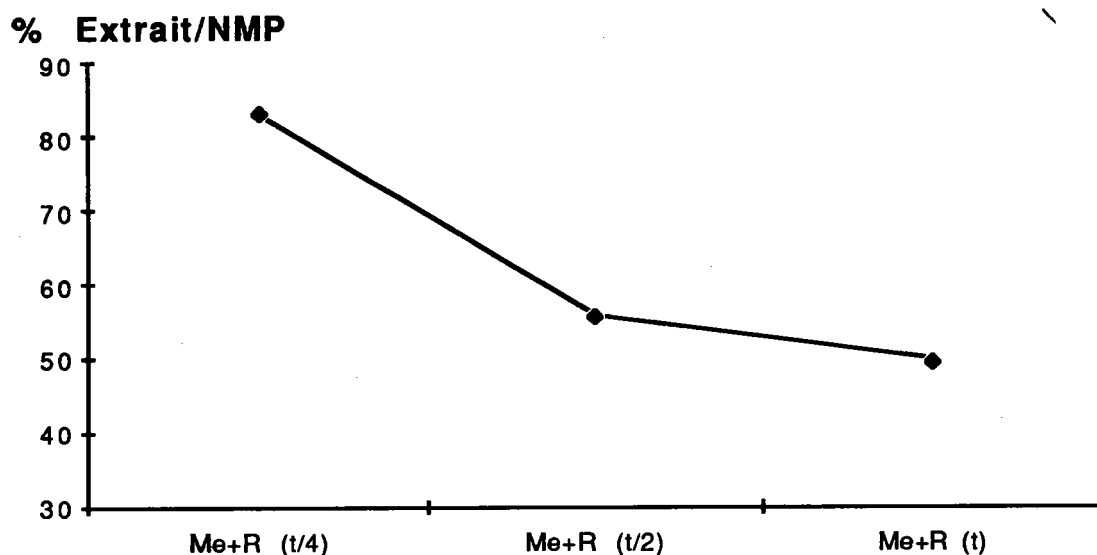


Figure. V. 10. Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange Me+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme à 430°C en fonction du temps
t : durée de vie de la phase plastique, t/2: demi temps de vie de la phase plastique;
t/4: quart de temps de vie de la phase plastique.

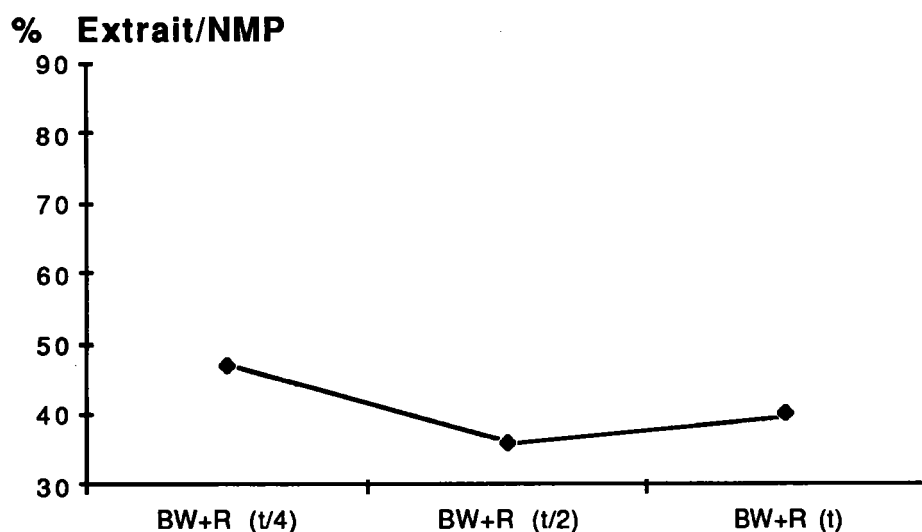


Figure. V. 11. Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange BW+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme à 430°C en fonction du temps
t : durée de vie de la phase plastique, t/2: demi temps de vie de la phase plastique;
t/4: quart de temps de vie de la phase plastique.

on peut constater que fluidité et pourcentages d'extraction varient à nouveau dans le même sens. Quelques propriétés physico-chimiques des extraits et résidus sont fournies dans la suite.

Ch. V. Extraction à la NMP

Produits	T °C	t (min)	C	H	N	S	O	H/C	O/C
Me+R/ENMP	25	t	80	5,3	0,2	0,9	10,6	0,8	0,1
Me+R/RNMP	25	t	76,1	4,7	0,2	1	13,4	0,7	0,1
Me+R/ENMP	400	t	82,4	5	0,1	0,9	9	0,7	0,1
Me+R/RNMP	400	t	76,9	4,1	0,1	0,8	12,5	0,6	0,1
Me+R/ENMP	430	t	80,4	4,8	0,2	0,5	14,5	0,7	0,1
Me+R/RNMP	430	t	74,9	4	0,1	1,4	11,8	0,6	0,1
Me+R/ENMP	450	t	72,2	5,3	1,4	0,4	19,8	0,9	0,2
Me+R/RNMP	450	t	76,5	3,7	1,5	0,7	12,5	0,6	0,1
Me+R/ENMP	430	t/2	82,6	4,9	1,5	0,5	9,4	0,1	0,1
Me+R/RNMP	430	t/2	75,7	3,6	1,5	0,7	12,8	0,6	0,1
Me+R/ENMP	430	t/4	80,1	5,3	1,5	0,9	11,2	0,8	0,1
Me+R/RNMP	430	t/4	73,7	3,9	1,6	0,7	13,4	0,6	0,1

Tableau. V. 5. Analyses élémentaires des extraits et résidus à la NMP du mélange Me+Rütgers en fonction du traitement thermique.

Produits	T °C	t (min)	C	H	N	S	O	H/C	O/C
BW+R/ENMP	25	t	83	4,9	2,3	1,5	8,1	0,7	0,1
BW+R/RNMP	25	t	74	3,8	1,9	0,5	10	0,6	0,1
BW+R/ENMP	400	t	80,6	5,7	0,6	1,4	8,3	0,9	0,1
BW+R/RNMP	400	t	74,8	3,8	0,2	0,7	10,4	0,6	0,1
BW+R/ENMP	430	t	82	4,8	2,3	0,8	8,3	0,7	0,1
BW+R/RNMP	430	t	75,4	3,7	0,2	1	10,5	0,6	0,1
BW+R/ENMP	450	t	78,1	4,5	2,1	0,4	11,7	0,7	0,1
BW+R/RNMP	450	t	74,5	3,5	2	0,4	10,8	0,6	0,1
BW+R/ENMP	430	t/2	80,5	4,7	2	0,4	9,8	0,7	0,1
BW+R/RNMP	430	t/2	74,5	3,6	1,8	0,4	9,7	0,6	0,1
BW+R/ENMP	430	t/4	80,9	4,8	2,4	0,4	9,1	0,7	0,1
BW+R/RNMP	430	t/4	73,9	3,7	1,9	0,4	10,1	0,6	0,1

Tableau. V. 6. Analyse élémentaire des extraits et résidus à la NMP du mélange BW+Rütgers en fonction du traitement thermique.

ENMP: extrait à la NMP; RNMP: résidu à la NMP

Me + R : mélange charbon Merlebach-brai Rütgers

BW + R: mélange charbon Black Water - brai Rütgers

t : durée de vie de la phase plastique; t/2: demi temps de vie de la phase plastique;

t/4: quart de temps de vie de la phase plastique.

Il convient de considérer les analyses fournies avec précautions, pour des raisons déjà développées.

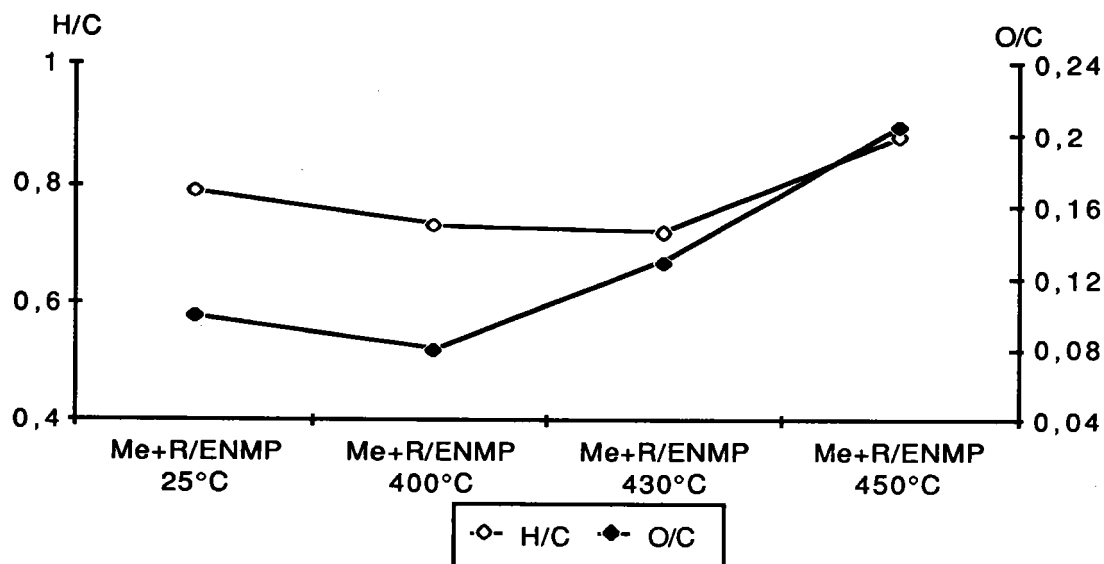


Figure. V. 12. Evolution des rapports H/C et O/C des extraits à la NMP du mélange BW+Rütgers en fonction de la température (à la fin des traitements thermique)

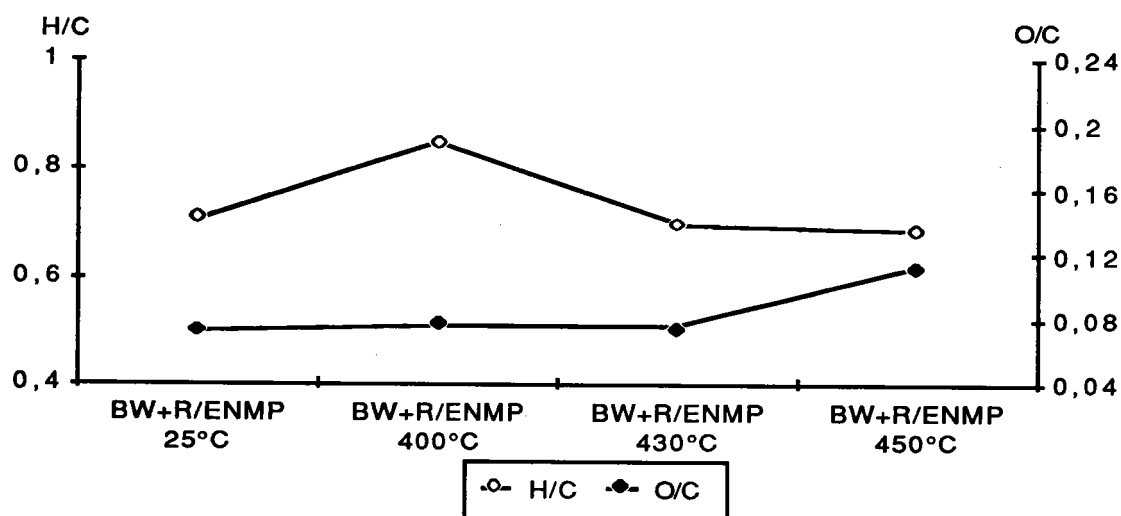


Figure. V. 13. Evolution des rapports H/C et O/C des extraits à la NMP du mélange BW+Rütgers en fonction de la température (à la fin des traitements thermiques).

Les figures. V. 12 et 13. donnant les rapports atomiques H/C et O/C des extraits à la NMP en fonction de la température du traitement isotherme montre que les rapports H/C diminuent nettement entre 400 et 430°C pour le mélange BW-Rütgers puis ces rapports restent constants, tandis que pour le mélange Me-Rütgers le H/C reste constant entre 400 et 430°C et augmente entre 430 et 450°C. Le rapport O/C reste constant entre 400 et 430°C pour le mélange BW-Rütgers et augmente entre 430 et 450°C, par contre pour le mélange Me-Rütgers, le rapport O/C augmente sensiblement entre 400-430 et 450°C.

Les évolutions des pourcentages de THF insolubles sont données ci-dessous.

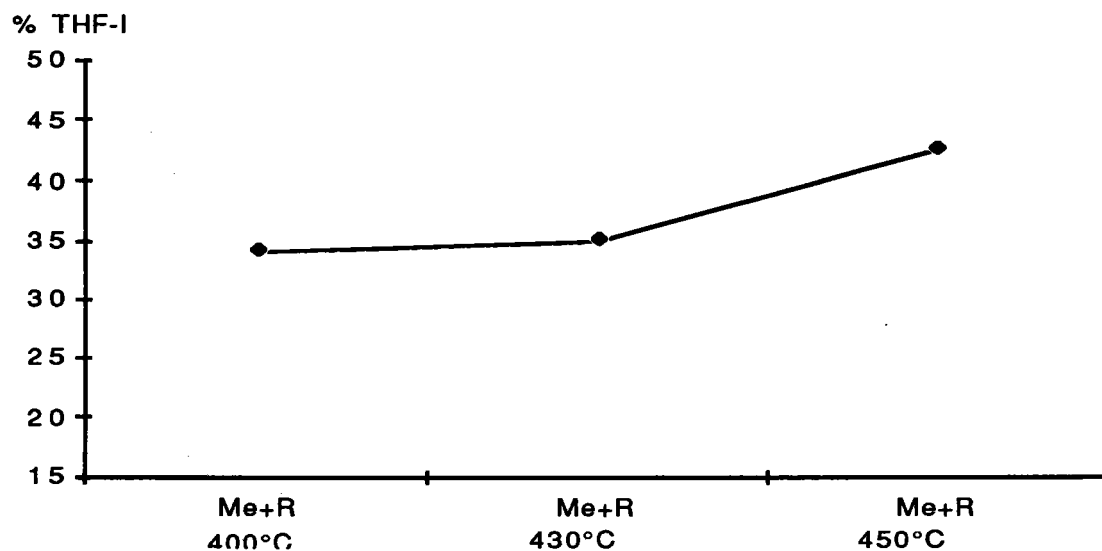


Figure. V. 14. Evolution des pourcentages de THF insoluble des extraits à la NMP du mélange Me +Rütgers en fonction de la température

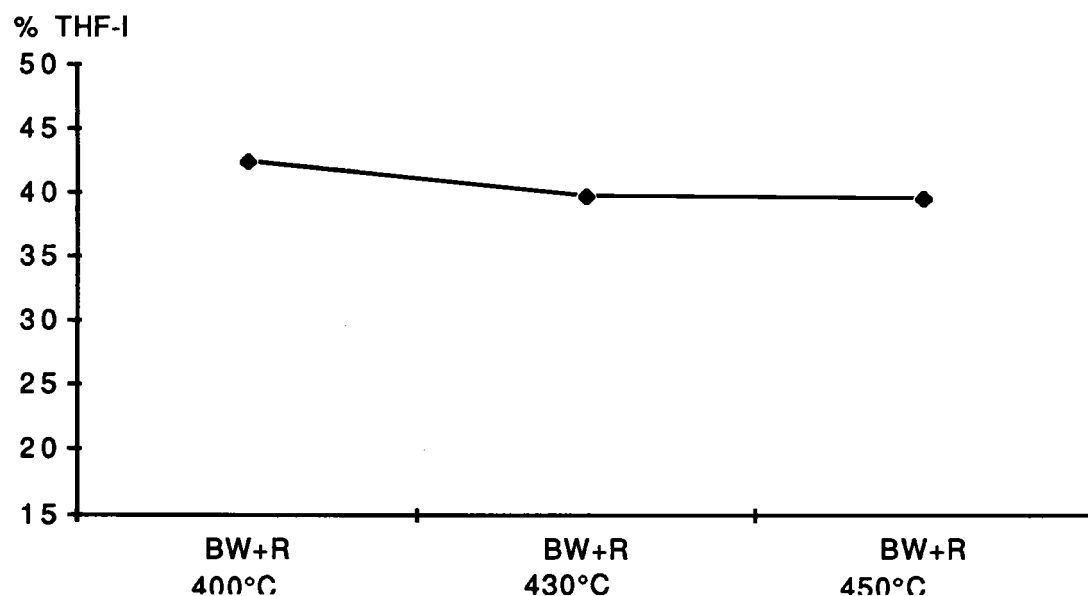


Figure. V. 15. Evolution des pourcentages de THF insoluble des extraits à la NMP du mélange BW +Rütgers en fonction de la température

Il semble donc que la proportion de THF.I dans les extraits NMP soit *minimale au maximum de fluidité (à t/4)*. Cependant les résultats demandent à être confirmés sans brais (charbon seul). Après la température du maximum de fluidité (cas du Me 450°C) la

proportion de THF-I augmente, vraisemblablement en raison des réactions de recondensation. Pour une température donnée de 430°C, les évolutions des THF-I en fonction du temps sont fournies sur les figures V. 16 et 17).

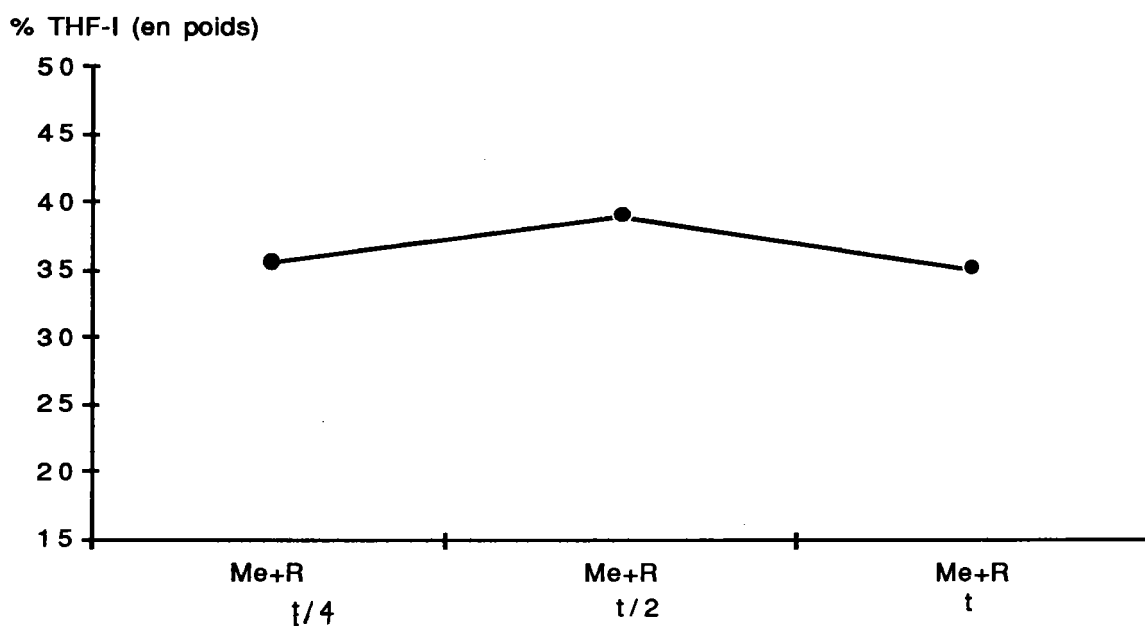


Figure. V. 16. Evolutions des pourcentages de THF insoluble des extraits à la NMP du mélange Me +Rütgers en fonction de temps (traitement thermique isotherme à 430°C).

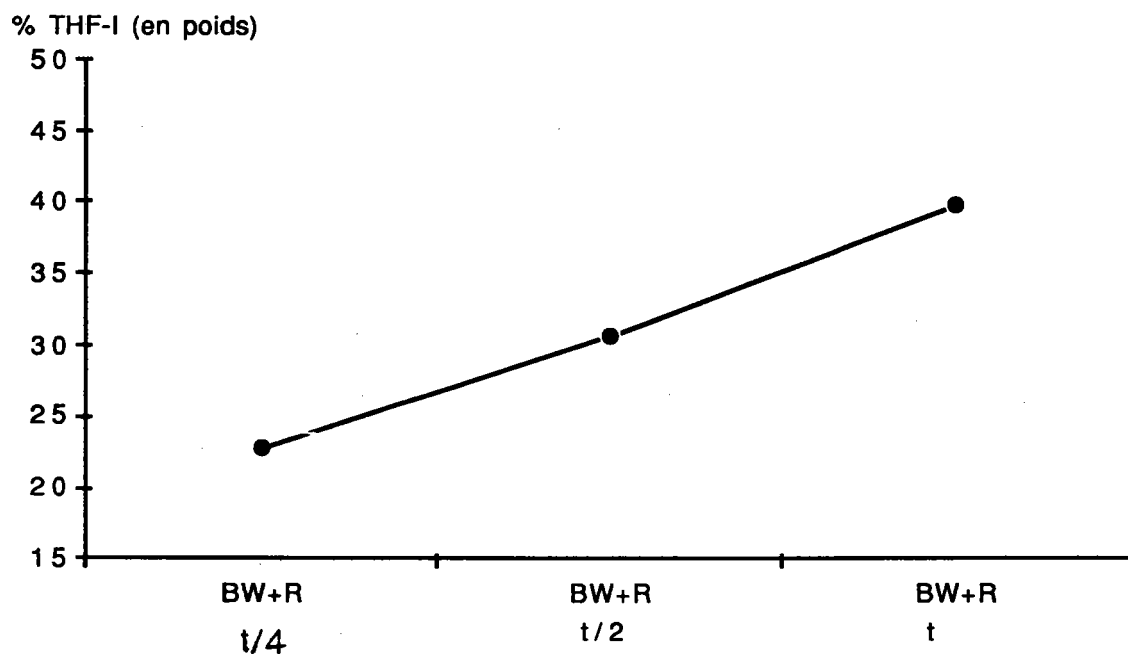


Figure. V. 17. Evolutions des pourcentages de THF insoluble des extraits à la NMP du mélange BW +Rütgers en fonction de temps (traitement thermique isotherme à 430°C).

Dans le cas du BW, l'évolution est celle attendue. Au maximum de fluidité (1/4) il y a le minimum de THF-I et au minimum de fluidité il y a le maximum de THF-I. Notons dans ce cas que le pourcentage d'extrait à la NMP est sensiblement constant (figure. V. 11).

Dans le cas du Me, si l'évolution des pourcentages des extraits est spectaculaire (voir figure. V. 10) les THF-I n'évoluent cependant que faiblement.

En conclusion:

I) Nous montrons pour les mélanges étudiés que fluidité et pourcentages d'extraction sont liés.

- Plus le milieu est fluide, plus le pourcentage d'extrait est grand. Ceci confirme les hypothèses émises depuis déjà un certain temps (voir théorie du métaplaste).

II) Les études isothermes menées, principalement dans le domaine de la recondensation (après le maximum de fluidité) semblent montrer que dans ce cas ***le charbon impose sa réactivité propre.***

- Ceci se remarque par la différence des comportements des deux charbons étudiés (avec des additifs identiques). Ainsi l'évolution des pourcentages d'extraits à la NMP est très ***différente*** pour une même température en fonction des temps (voir 430°C). D'autre part l'évolution des THF insolubles des extraits à la NMP obtenu lors de traitement isotherme est aussi différente.

- ***Pour le mélange Merlebach-Rütgers à 430°C*** (T2 du mélange: 430°C ASTM), les pourcentages de THF insolubles restent constants (fig.V.6). Par contre, les pourcentages d'extraits diminuent au cours du temps (de la condensation) (fig V.10).

- ***Pour le mélange Black Water-Rütgers à 430°C*** (T2 du mélange: 456°C ASTM), les pourcentages de THF insolubles augmentent en fonction du temps, alors que les pourcentages d'extraits à la NMP restent à peu près constants.

A l'évidence, composition des charbons et mécanismes chimiques (fonction de la température) doivent être invoqués pour tenter d'expliquer ces comportements.

Retenons que ces conclusions sont cohérentes avec celles déjà énoncées précédemment, dans l'étude cinétique du phénomène (chap. IV).

III) Si l'étude des évolutions de la solubilité dans les solvants (THF-I) est une piste à ne pas négliger, il semble, par contre, que les résultats obtenus doivent être manipulés avec précaution. Aucune généralisation ne pourra être faite concernant ces évolutions, sur des résultats obtenus en dehors de conditions isothermes (notamment).

IV) L'examen des analyses élémentaires, conduit à manier ces résultats avec précaution. Toute conclusion, concernant l'évolution des structures basées sur ces analyses ne peut, actuellement être énoncée.

Des études complémentaires sont nécessaires (et même indispensables) pour préciser les phénomènes durant les extractions. Oxydation, rétention de solvant ou même une part de solvolysse pourraient être impliquées et donc fausser les résultats!

III. COMPORTEMENT THERMIQUE DES CHARBONS ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

INTRODUCTION

Cette partie de notre travail a été réalisée au Centre de Recherche sur les solides à Organisation Cristalline Imparfaite (C R S O C I) au CNRS à Orléans en collaboration avec M. J. N. Rouzaud que nous remercions tout particulièrement.

Le but de cette collaboration est l'étude de l'influence des phases extractibles (extrait) et non extractibles (résidu) obtenues par extraction à la NMP sur le comportement des charbons dans la cokéfaction. Nos objectifs ont été d'étudier le comportement thermique des extraits NMP (phase extractible des charbons) et le rôle des additifs bitumineux dans la co-pyrolyse par MET. Nous avons donc effectué les analyses microtexturales des cokes résultants de la pyrolyse à 1000°C de charbons, des produits d'extraction et des mélanges: charbon-additif; charbon-extrait NMP; charbon-résidu NMP et extrait NMP-résidu NMP par microscopie électronique à transmission (MET) (15,16,17).

Analyse microtexturale.

La technique de microscopie électronique à transmission permet d'imager directement la structure (nature des unités structurales de base) et la microtexture (orientation mutuelle dans l'espace de ces unités structurales) (18);

- **Modèle structural:** Tous les charbons quelques soient leurs rangs contiennent des petits empilements de feuillet aromatiques, de moins de 10 Å (19), similaires a ceux mis en évidence dans toutes les matières carbonées (20,21,22,23). Ce sont **les unités structurales de base (USB)** des matériaux carbonés. Elles sont constituées de petits feuillets polyaromatiques plans de moins de 12 cycles, empilés par 2 ou par 3 (voir figure.V.18). Sur les bords des feuillets sont greffées des fonctions oxygénées et hydrogénées progressivement éliminées au cours de la houillification (et/ou de la pyrolyse).

- **Modèle microtextural.** Deux stades de houillification peuvent être décrits:

* Dans un premier stade, les charbons libèrent d'abord leur fonctions oxygénées sous forme d'eau et de gaz carbonique, puis leurs fonctions hydrogénées sous forme d'hydrocarbures liquides. Il s'ensuit un enrichissement en unités structurales de base

USB. Les charbons de ce stade sont généralement constitués de particules solides à l'intérieur desquelles les unités structurales de base sont en désordre mutuel total. La fin de premier stade (19,24) est marquée chimiquement par la fin du départ des hydrocarbures liquides. Elle est marquée microtexturalement par la disparition des particules liquides et l'apparition, dans les fragments solides, d'orientations moléculaires locales d'une centaine d'Angströms.

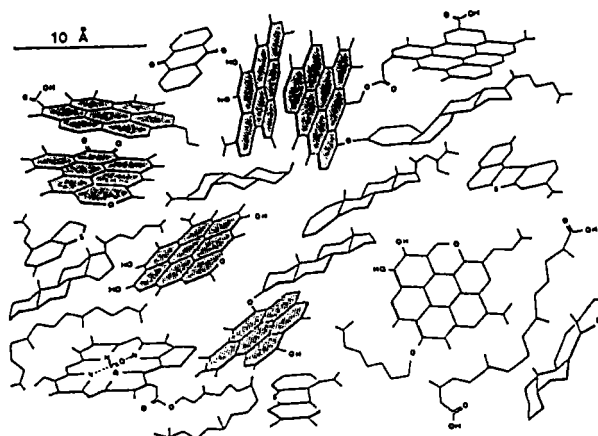


Figure. V. 18. Modèle structural de matériau carboné peu évolué (17).

Les charbons sont devenus des solides microporeux dont chaque paroi de pore est constituée d'une zone d'orientation moléculaire homogène comme le montre la figure ci-dessous.

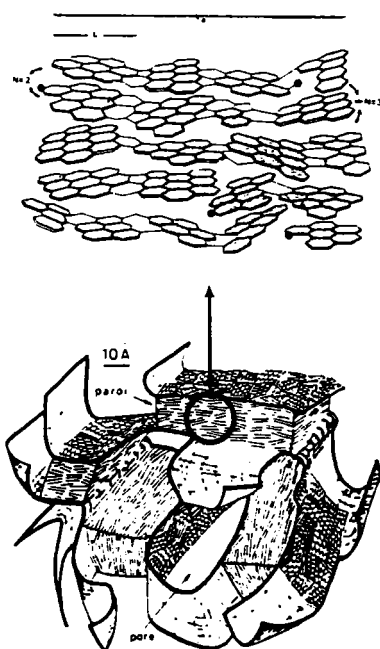


Figure. V. 19. Modèle structural de matériau carboné évolué

Dans un deuxième stade, les charbons ne libèrent plus que des hydrocarbures gazeux. Sous des contraintes mécaniques énormes, les pores s'aplatissent et une orientation moléculaire statistique à grande distance apparaît.

Analyse des cokes.

Au cours du traitement thermique, les matières carbonées passent par une phase plastique plus au moins prononcée avant de se resolidifier sous forme de semi-coke vers 500°C. Elles forment ensuite, au dessus de 1000°C, un coke dont les propriétés physico-chimiques dépendent du charbon de départ (25,26). Grâce à la MET, qui permet de visualiser directement les USB, un schéma d'évolution de la microtexture durant la pyrolyse d'un charbon a pu être développé (16) (figure. V. 20), en se basant sur l'hypothèse de l'existence d'un modèle structural biphasique.

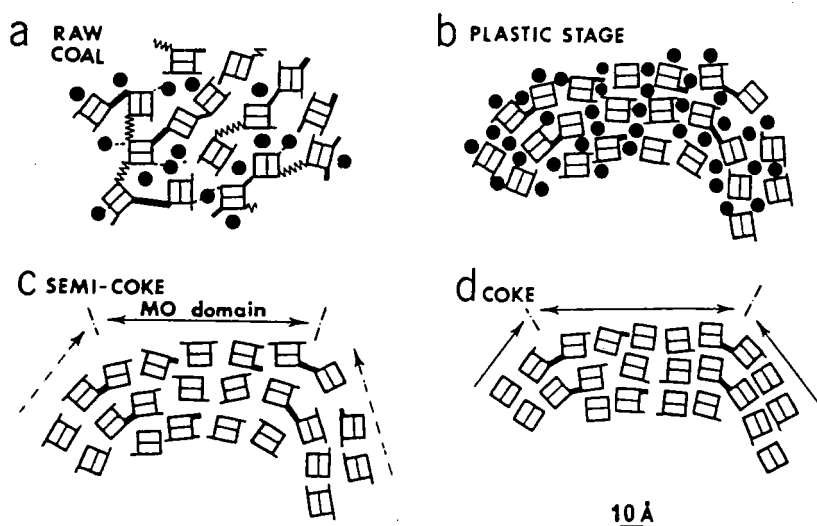


Figure. V.20. Evolution de la microtexture du charbon durant la pyrolyse ou la houillification (16).

a. charbon; b. phase plastique; c. stade semi-coke; d. coke.

Selon Rouzaud (16), la phase macromoléculaire est constituée d'USB orientées au hasard et reliées entre elles par des ponts oxygénés (—) ou par des chaînes aliphatiques (~~~~). Les groupes oxygénés ou les hydrogènes aromatiques contenus dans le plans moyen des USB n'affectent pas leur aptitude à une possible réorientation en parallèle. A l'intérieur du réseau macromoléculaire, la composante moléculaire est plus ou moins fortement liée. Un modèle du processus d'acquisition de *l'orientation moléculaire (OM)*, peut-être

décrit en termes de système colloïdal qui reprend la théorie du métaplaste (27,28). Dans cette théorie, les unités structurales de base sont les micelles, tandis que la fraction légère produite par le craquage thermique est le milieu suspensif ou métaplaste. L'orientation des unités structurales de base entre elles est liée à leur mobilité et à la possibilité qu'elles ont de s'orienter dans le champ de contraintes d'écoulement créé par le départ des fractions les plus légères pour former des **domaines d'orientation moléculaire (DOM)** (29). Deux facteurs antagonistes contrôlent donc la mobilité des unités structurales de base: La concentration de la phase dispersante (métaplaste) et la réticulation des unités structurales de base entre elles (caractère "gélifiant").

- Le facteur de dilution de la phase dispersante est contrôlé par un équilibre dynamique entre deux effets également antagonistes: L'effet de production du métaplaste issu du craquage et la destruction du métaplaste par aromatisation et élimination des hydrocarbures volatils hors du milieu;

- Le deuxième facteur est l'effet réticulant de certains hétéroatomes qui interdit ou réduit la mobilité des unités structurales de base en assurant par exemples des ponts (S ou O).

Pour toutes les matières carbonées, tous ces stades correspondent à un même modèle avec des concentrations en groupes fonctionnels différents. En considérant les données de la microscopie optique et la microscopie électronique, trois catégories peuvent être définies: les lamelles planes (LP. Classe 10) correspondant à toutes les mosaïques grossières et au-dessus, les lamelles distordues ou lamelles gaufrées (LG. Classe 9) correspondant aux mosaïques moyennes et fines, et les pores (Classe 8 à 1) qui sont généralement optiquement isotropes. L'étude de l'orientation moléculaire locale OML pour chaque classe de pore est la suivante; Classe 8, 1000- > 2000 Å; Classe 7, 500 -1000 Å; Classe 6, 350-500 Å; Classe 5, 250-350 Å; Classe 4, 150-250 Å; Classe 3, 100-150 Å; Classe 2, 50-100 Å et Classe 1, < 50 Å .

Expériences et Résultats.

Les produits extraits, ainsi que leurs résidus ont été analysés par microscopie électronique à transmission M. E. T selon le mode opératoire suivant:

5 mg de produit sont carbonisés dans un creuset jusqu'à 1000°C avec une loi de chauffe de 4°C/min sous balayage d'azote. Le carbonisat obtenu est broyé dans un mortier avec quelques gouttes d'alcool. La grille ainsi préparée est analysée en microscopie électronique à transmission en fond clair ainsi qu'en fond noir 002 (30). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. V.7.

Ch. V. Extraction à la NMP

[illegible]

Ch. V. Extraction à la NMP

RNMPOC+F2	6	55	11	4	2	2	1	3	1	0
%	7	65	13	4,7	2,4	2,4	1,2	3,5	1,2	0
OM	2,7									
RNMPOC+F3	7	51	1	0	0	0	0	0	0	0
%	11,9	86,4	1,64	0	0	0	0	0	0	0
OM	1,9									
RNMPOC+F4	15	12	1	0	0	0	0	0	0	0
%	53,5	42,8	3,6	0	0	0	0	0	0	0
OM	1,5									
+++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Me + Rütgers	2	10	8	0	2	4	10	23	29	9
%	2,1	10,3	8,2	0	2,1	4,1	10,3	23,7	29,9	9,3
OM	7,1									
+++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
ENMP OC+RNMP Me	6	54	5	3	0	0	0	0	0	0
%	8,8	79,4	7,4	4,4	0	0	0	0	0	0
OM	2,1									
+++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
RNMP Me+ Rütgers	3	61	12	1	0	1	1	1	2	11
%	3,2	65,6	12,9	1,07	0	1,1	1,07	1,07	2,15	11,8
OM	3,37									
+++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
ENMP OC+RNMP OC	11	47	11	9	0	1	1	0	0	1
%	13,6	58	13,6	11,1	0	1,2	1,23	0	0	1,23
OM	2,43									

Tableau. V. 7. Résultats de l'étude par la MET des charbons, Extraits, Résidus à la NMP et mélanges charbons+ fractions d'extrographie.

F.C : Flame Coal.

G.G:GasCoal.

O. C : Orthococking Coal.

Me : Merlebach.

RNMP : Résidu à la NMP.

ENMP : Extrait à la NMP.

Fi : Fraction d'extrographie.

O M : Orientation moléculaire.

Pyrolyse des extraits et résidus à la NMP.

La carbonisation des résidus et extraits des charbons Flame coal (FC), Merlebach (Me), Gas coal (G C) et Orthococking coal (O C) donne après analyse les résultats suivants:

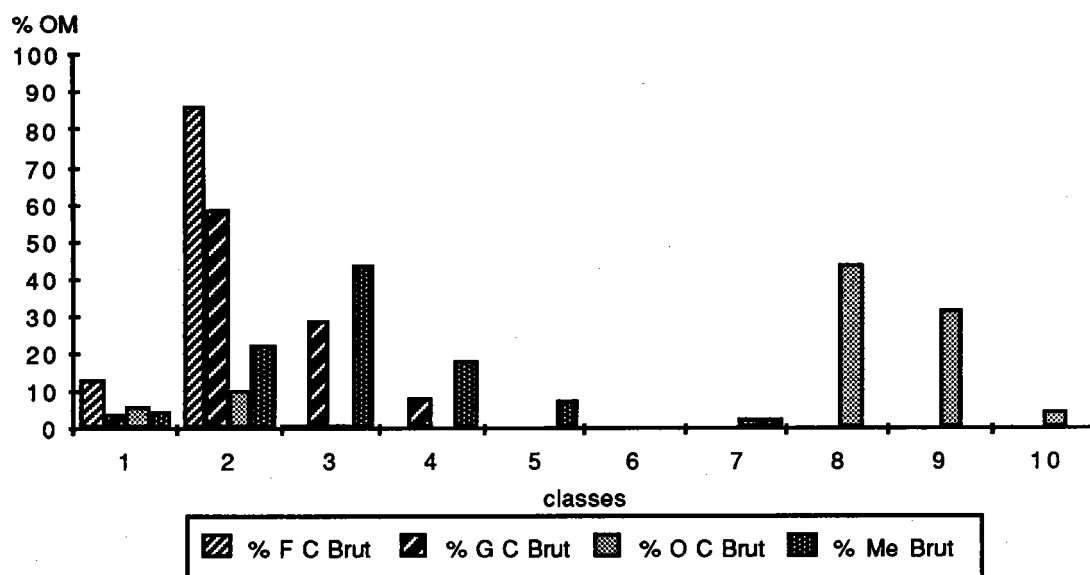


Figure. V.21. Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse des charbons

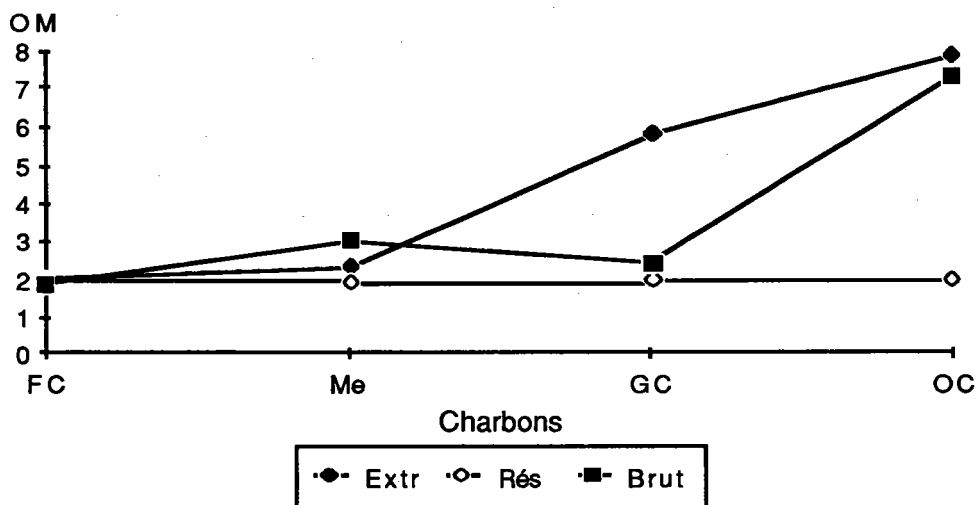


Figure. V. 22. Domaines d'orientations moléculaires (DOM) en fonction des charbons des extraits NMP, résidus NMP et charbons Bruts.

Nous constatons que les résidus NMP conduisent toujours à des cokes de *classe moyenne 2*. La texture microscopique de l'extrait NMP est par contre fortement liée au rang du charbon. La différence très importante du comportement extrait-résidu nécessite des investigations supplémentaires pour être expliquée.

Ch. V. Extraction à la NMP

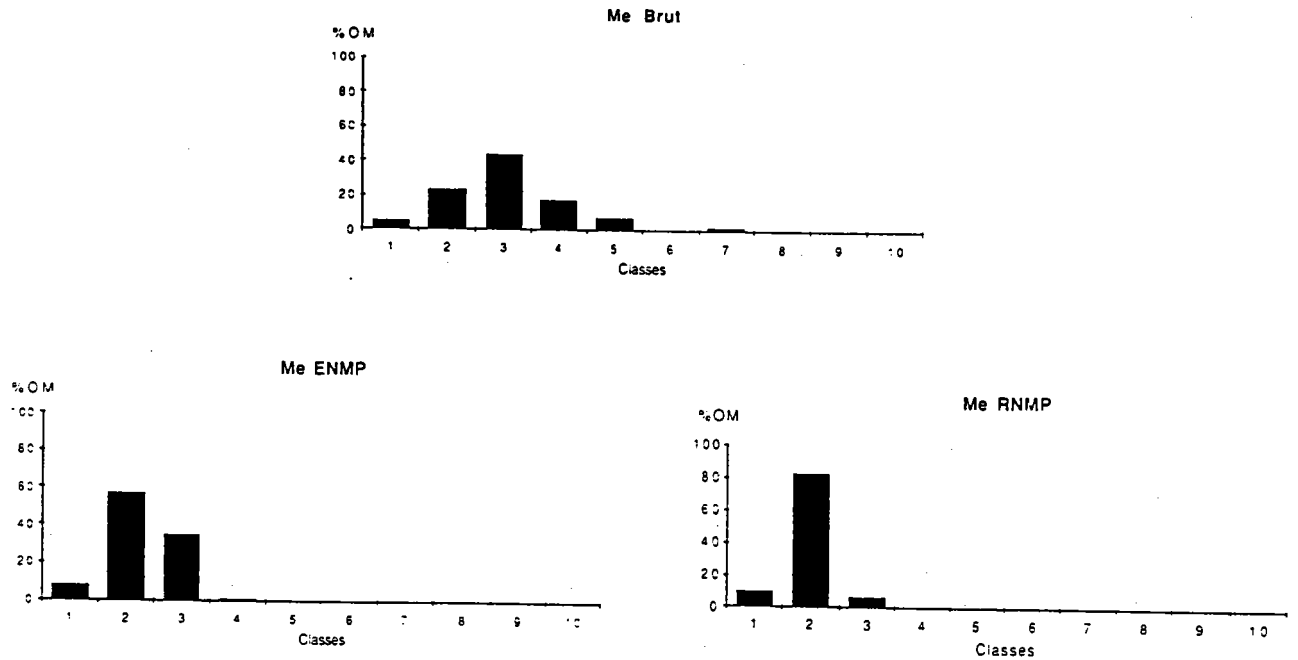


Figure. V. 23. Histogrammes des DOM des coques issus de la pyrolyse du Me et de ses produits d'extraction: Me ENMP et Me RNMP.

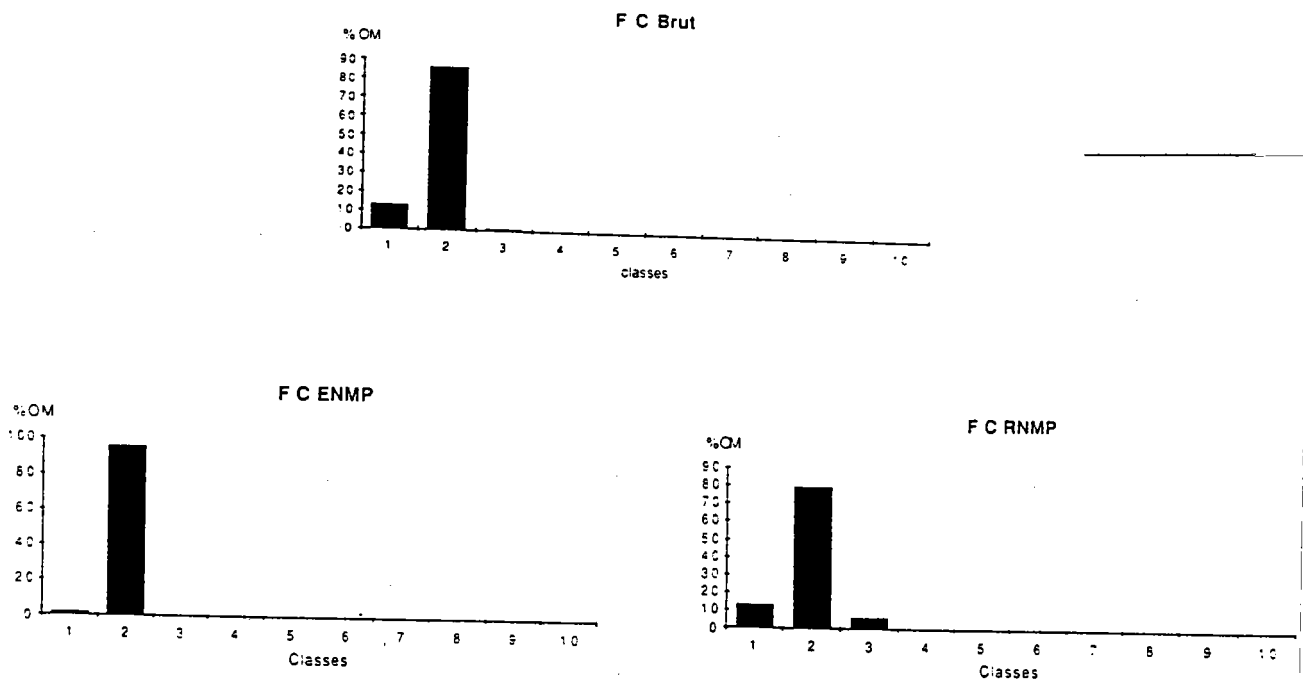


Figure. V. 24. Histogrammes des DOM des coques issus de la pyrolyse du F C et de ses produits d'extraction: F C ENMP et F C RNMP.

Ch. V. Extraction à la NMP

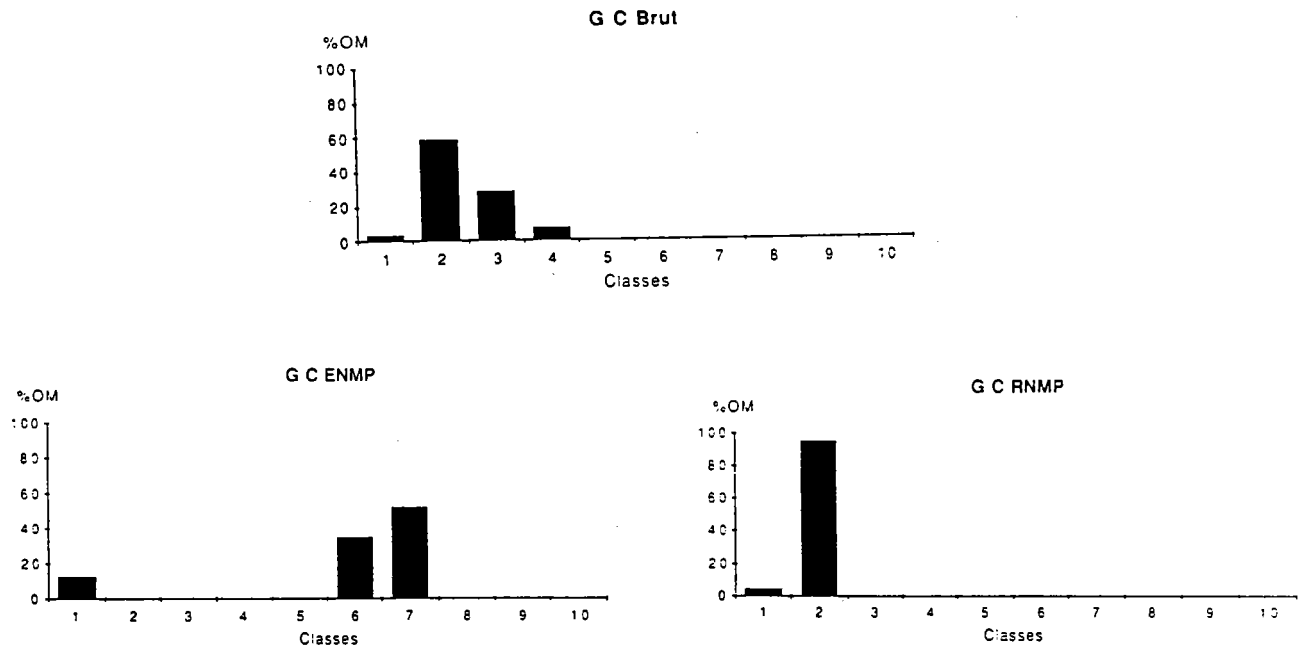


Figure. V. 25. Histogrammes des DOM des coques issus de la pyrolyse du **G C** et de ses produits d'extraction: **G C ENMP** et **G C RNMP**.

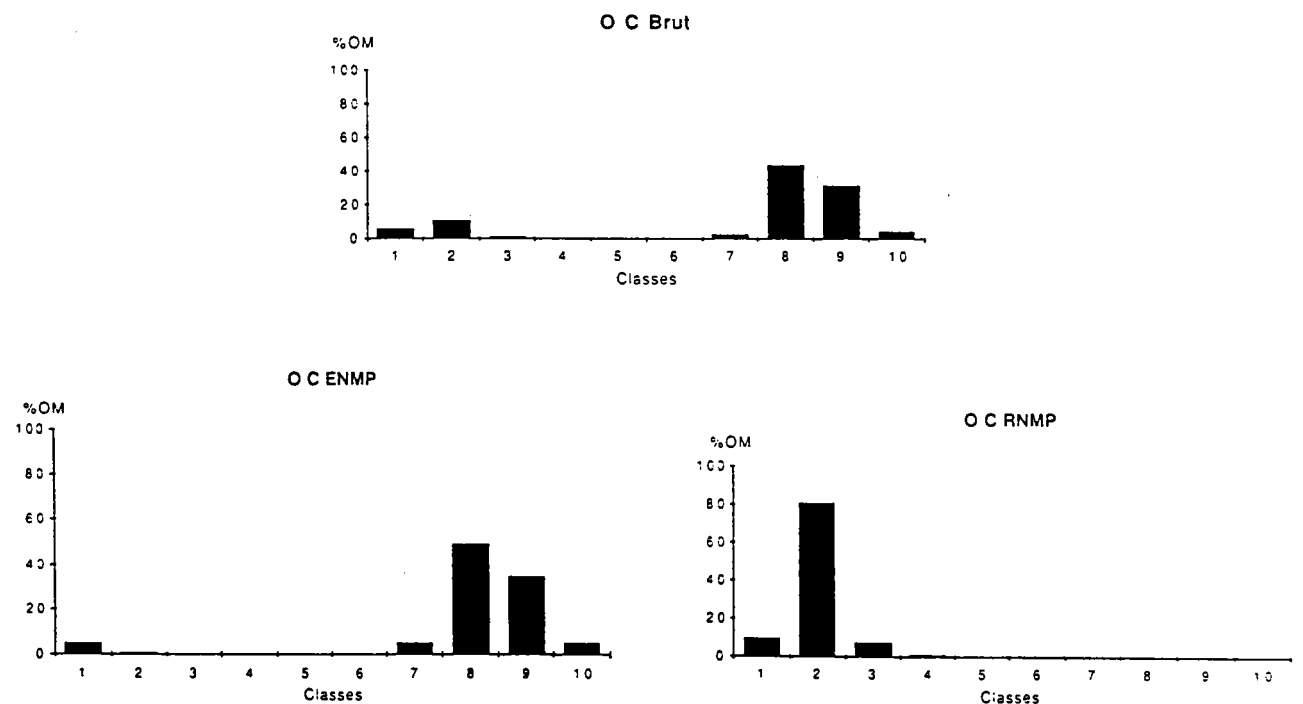


Figure. V. 26. Histogrammes des DOM des coques issus de la pyrolyse du **O C** et de ses produits d'extraction: **O C ENMP** et **O C RNMP**.

Ch. V. Extraction à la NMP

Constatons cependant que pour l'orthococking Coal (OC)(voir figure ci-dessous) le mélange résidu + extrait ne conduit pas aux résultats du charbon de départ (les proportions massiques étant respectées). Le mélange extrait + résidu donne des résultats proches **du résidu seul**. Ceci est à rapprocher des mesures concernant l'irréversibilité des expériences de plastométrie. Il semble donc que la fusion du métaplaste, entraîne une modification irréversible de la structure physique des charbons.

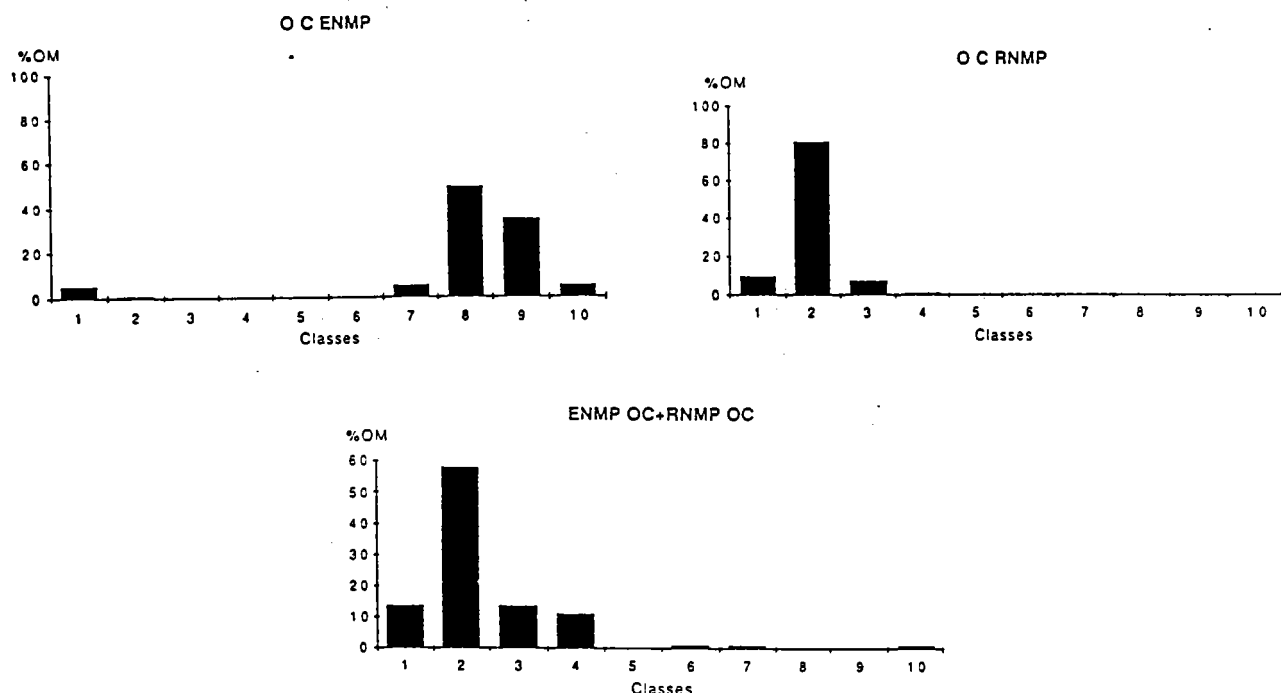


Figure. V. 27. Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du produits d'extraction: **O C ENMP** , **O C RNMP** et du mélange **O C ENMP + O C RNMP**.

avec:

O C RNMP : résidu de l'orthococking coal à la NMP

O C ENMP : extrait de l'orthococking coal à la NMP

co-pyrolyse Me + Rütgers.

Il a été montré (31,32,33) que l'addition d'additifs bitumineux pouvait sensiblement modifier les textures optique des cokes dit de co-pyrolyse. Nous appliquons ce concept aux textures microscopiques en utilisant le charbon déjà étudié de Merlebach et l'additif charbonnier le plus actif en co-pyrolyse (Rütgers) (32).

Les histogrammes suivants (figure 29) donnent les résultats obtenus.

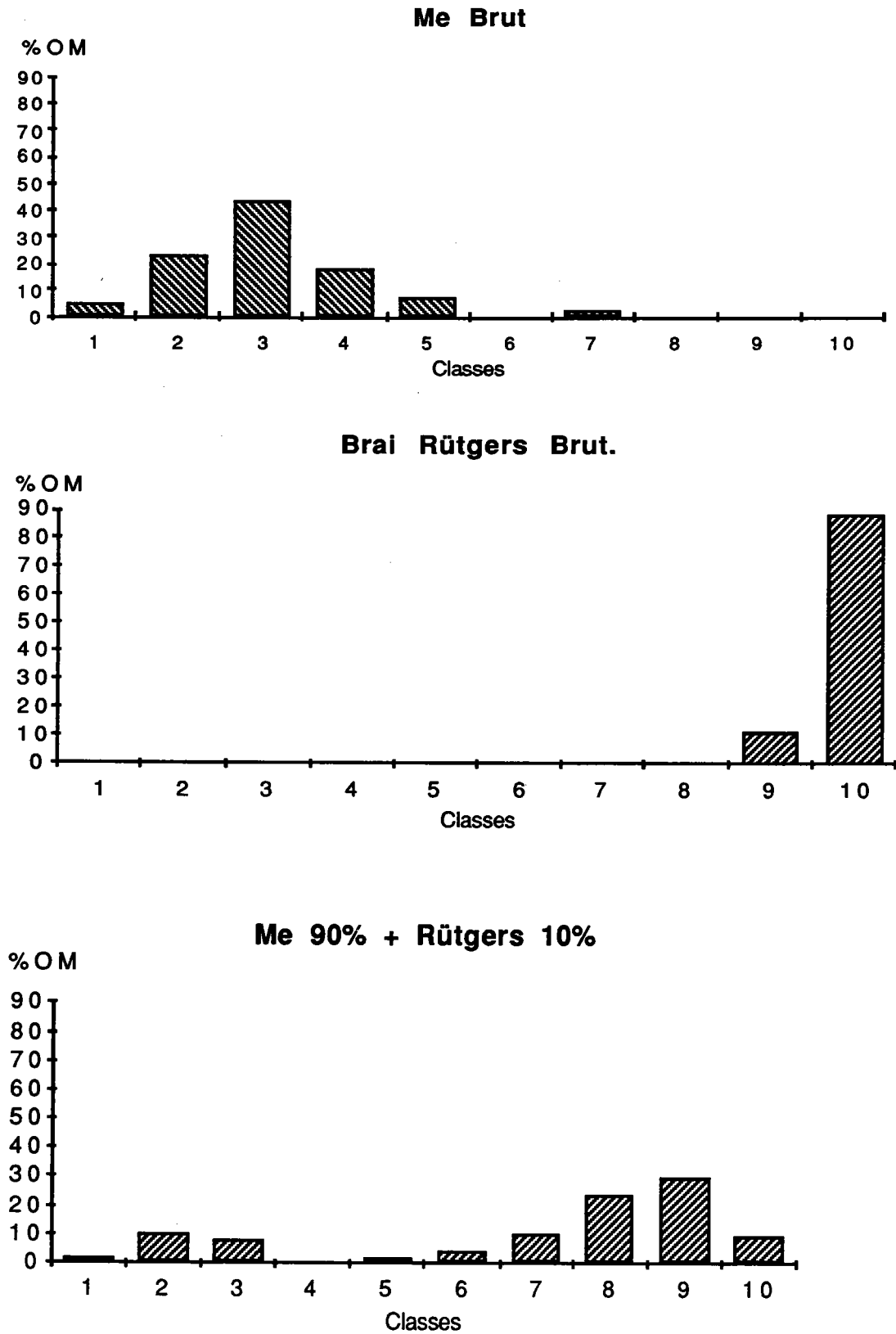


Figure. V. 28. Histogrammes des DOM du Brai Rütgers, Charbon Me et leur mélange.

Le brai Rütgers seul est pratiquement centré sur la classe 10 (en MET), le Merlebach à une classe moyenne 3 (Figure. V.28). Nous constatons que le mélange Me-Rütgers (90%-10% en poids) conduit à une modification sensible de la microtexture du coke résultant. Nous nous sommes aperçu que le résidu NMP conduit quel que soit le charbon à des cokes de classe moyenne 2. Pour tenter de comprendre l'effet de l'additif nous avons étudié l'effet du brai Rütgers sur le résidu NMP du charbon de Merlebach (Figure. V. 29).

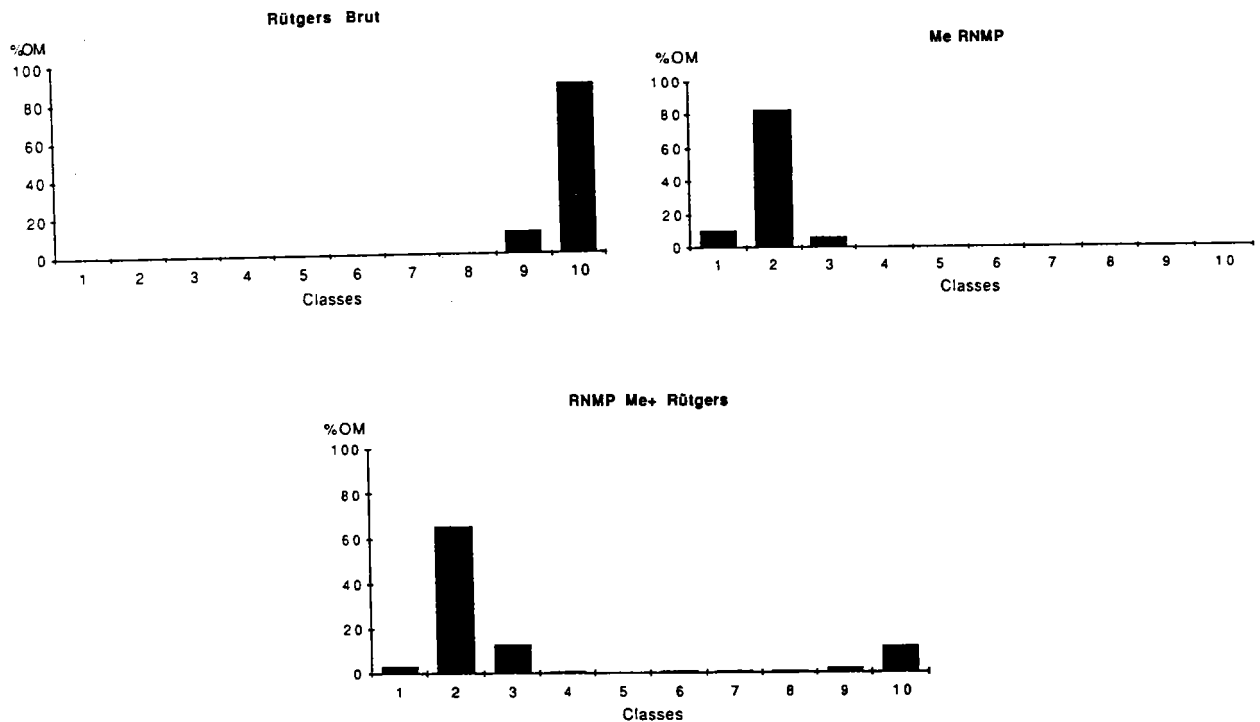


Figure. V. 29. Histogrammes donnant l'effet du brai Rütgers sur le résidu NMP du Me.

Aucune amélioration n'est constaté sur la microtexture du coke issu du résidu.

Il a été démontré que les fractions d'extrographie des brais pouvaient avoir des réactivités thermiques différenciées, fonction de leur composition (34). C'est pourquoi nous avons aussi testé l'action des fractions d'extrographie du Rütgers sur le résidu NMP du charbon de Merlebach (Figure. V. 30) et de l'orthococking coal (Figure. V. 31). Dans ces cas quel que soit la fraction, l'effet modifiant est faible.

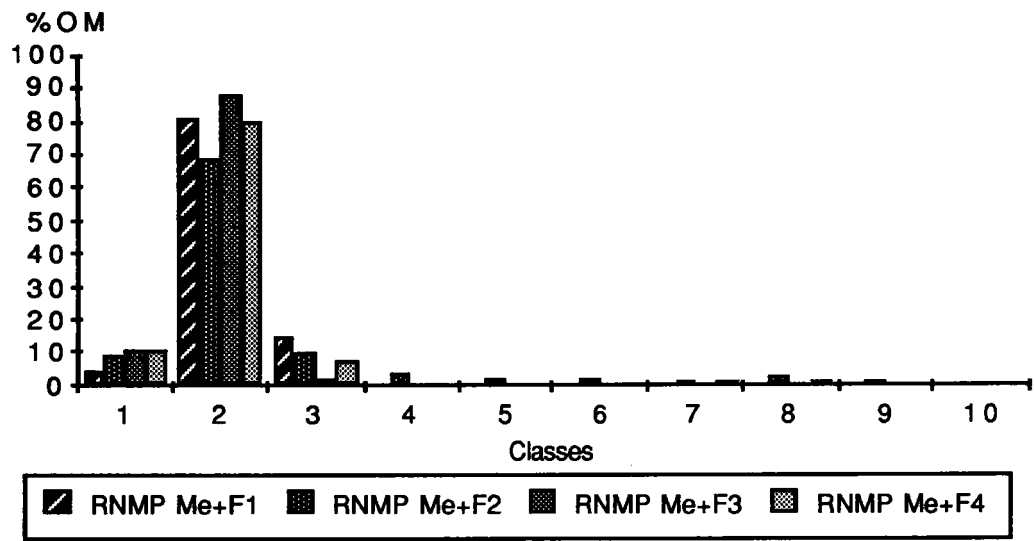


Figure. V. 30. Histogramme des tailles des DOM du mélange résidu NMP du Me avec les fractions d'extrographie du brai Rütgers.

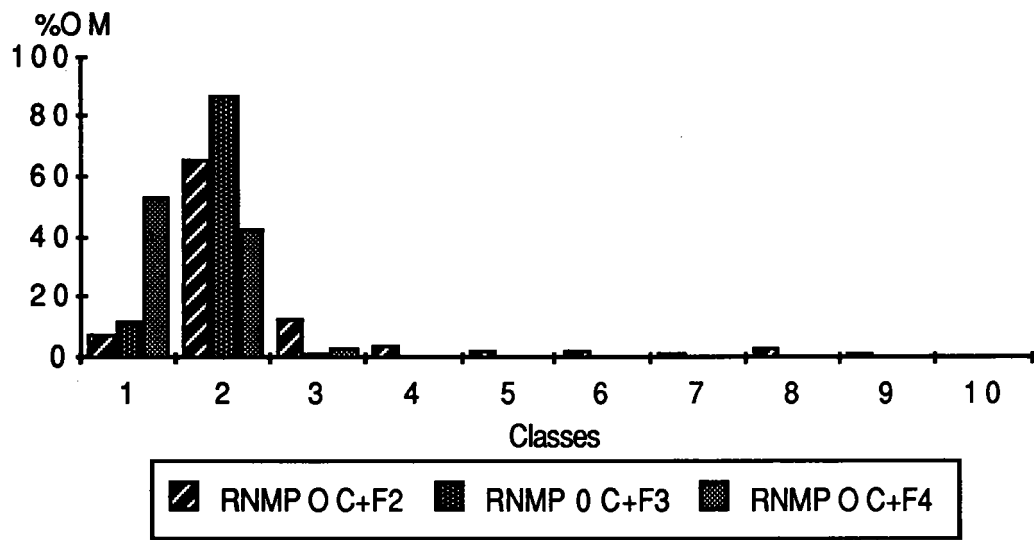


Figure. V. 31. Histogramme des tailles des DOM du mélange résidu NMP de l'orthococking avec les fractions d'extrographie du brai Rütgers.

CONCLUSIONS.

A partir des résultats très incomplets présentés, nous pouvons énoncer les constatations suivantes:

I) Les cokes résultant de la pyrolyse des résidus d'extraction à la NMP d'un charbon présente quelque soit le rang du charbon des DOM centrés autour de la classe 2.

II) Il semble difficile d'améliorer l'anisotropie de ces résidus, par l'ajout de brai ou de fractions actives de brai.

III) Les cokes de la pyrolyse de mélange extrait-résidu ne redonnent pas les mêmes résultats que le produit initial.

IV) Un brai modifie la microtexture d'un charbon, en **présence** de la phase moléculaire (extractible) **dans le charbon**.

Ceci est évidemment relié à différentes remarques déjà formulées:

- irréversibilité de la fusion des charbons;

- modification irréversible des propriétés d'un charbon par extraction aux solvants.

V) Le problème central, non résolu, est de comprendre le comportement thermique très différencié des extraits à la NMP en fonction du rang des charbons.

Références Bibliographiques

- 1 : T. K. GREEN et J. V. LARSEN, *Fuel*, 63, 1538, (1984).
- 2 : L. M. LUCHT et N. A. PEPPAS, *Erdöl und Kohle*, 11, 483, (1987).
- 3 : A. GRINT, S. MEHANI, H. TREWHELLA et M. J. CROOK, *Fuel*, 64, 1355, (1985).
- 4 : D. BODZEK et A. MARZEC, *Fuel*, 60, 47, (1981).
- 5 : A. JURKIEWICZ, A. MARZEC et N. PISLEWSKI, *Fuel*, 61, 647, (1982).
- 6 : P. H. GIVEN, A. MARZEC, W. A. BARTON, L. J. LYNCH et B. C. GERSTEIN, *Fuel*, 65, 155, (1986).
- 7 : F. DERBYSHIRE, A. MARZEC, H. R. SCHULTEN, M. A. WILSON, A. DAVIS, P. TEKELY, J. J. DELPUECH, A. JURKIEWICZ, C. E. BRONNIMANN, R. A. WIND, G. E. MACIEL, R. NARAYAN, K. BARTLE et C. SNAPE, *Fuel*, 68, 1091, (1989).
- 8 : A. JURKIEWICZ, A. MARZEC et S. IDZIAK, *Fuel*, 60, 1167, (1981).
- 9 : A. MARZEC, A. JURKIEWICZ et N. PISLEWSKI, *Fuel*, 62, 996, (1983).
- 10 : C. LACORDAIRE, Thèse de l'Université de METZ, (1990).
- 11 : K. RENGANATHAN, J. W. ZONDOL, A. H. STILLER, G. PHILLIPS et E. A. MINTZ. *Inter Conf on Coal Science*. Amsterdam, 367, (1987).
- 12 : H. SEKI, J. KUMAGAI, M. MATSUDA, O. ITO et M. LINO, *Fuel*, 68, 978, (1989).
- 13 : E. D. PIERRON, O. W. REES et G. L. CLARK, *111 State Geol Survey Circular*, 269, (1959).
- 14 : W. G. LLOYD, J. W. REASONER, J. C. HOWER et L. P. YATES, *Fuel*, 69, 1257, (1990).
- 15 : J. N. ROUZAUD, Thèse d'Etats de l'Université d'ORLEANS, (1984).
- 16 : J. N. ROUZAUD, *Fuel Process. Techn.*, 24, 55, (1990).
- 17 : J. N. ROUZAUD, F. BENSAID et A. OBERLIN, *Entropie* N° 113-114, 33, (1983).
- 18 : A. OBERLIN, *Carbon*, 17, 7, (1979).
- 19 : J. N. ROUZAUD et A. OBERLIN, *Process Intern. Conf on Coal Science: Düsseldorf*, Verlag. Glückauf, GmbH, Essen, Germany, 663, (1981).
- 20 : A. OBERLIN, J. L. BOULMIER et B. DURAND, *Geochim-Cosmochi, Acta*, 38, 647, (1974).
- 21 : A. OBERLIN, J. L. BOULMIER, M. VILLEY, In "Kerogen", B. DURAN, Editor, *Techniq. Paris*, 191, (1980).
- 22 : A. OBERLIN, *Jour. Microsc. Spectrosc. Electron*, 7, 327, (1982).
- 23 : J. L. BOULMIER, A. OBERLIN, J. N. ROUZAUD et M. VILLEY, In "Scanning Electron Microscopy", SEM Inc, AMF. O'HARE (Chicago), 1523, (1982).
- 24 : J. N. ROUZAUD et A. OBERLIN, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 296, série II, 757, (1983).
- 25 : F. BENSAID, Thèse d'Etats de l'Université d'ORLEANS, (1983).
- 26 : A. GARZA-GOMEZ, Thèse de l'Université d'ORLEANS, (1982).

- 27 : R. LOISON, P. FOCH et A. BOYER," Le Coke", Ed/ DUNOD, Paris, (1970).
- 28 : D. FITZGERALD et D. W. VANKREVELEN, Fuel, 38, 17, (1959).
- 29 : X. BOURRAT, Thèse d'Etats de l'Université d'ORLEANS, (1982).
- 30 : J. N. ROUZAUD, D. VOGT et A. OBERLIN, Fuel Process. Techn, 20, 143, (1988).
- 31 : H. MARSH et R. MENENDEZ, Fuel Process. Techn, 20, 269, (1988).
- 32 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX et R. BERTAUX, Fuel Process. Techn, 24, 27, (1990).
- 33 : Co-pyrolyse de charbon et de résidus hydrocarbonés. Convention-7220-EC/313 Rapport final.
- 34 : M. ALULA, Thèse de l'Université de METZ, (1988).

APPLICATION AU FOUR 400 KG

APPLICATION AU FOUR 400 kg

Dans ce chapitre nous avons essayé de faire quelques applications sur le four à paroi mobile du CPM, dans le but suivants:

- mettre en évidence les résultats trouvés précédemment par plastométrie Gieseler (stage laboratoire) sur l'échelle semi-industriel (Four 400 kg)
- essayer de comprendre la relation entre poussée et phase plastique.

Les produits étudiés sont les charbons de Merlebach charbon non poussant et le Norwich-Park qui est un charbon poussant, imperméable, quelques-unes de leurs caractéristiques sont données ci-dessous.

Charbon	% MV	% PRV	Vitrinite	Exinite	Inertinite
Merlebach	35,8	0,78	73,4	6,8	15,6
Norwich Park	16,6	1,51	80,4	0,2	15

Tableau. IV. 1. Quelques caractéristiques des charbons étudiés

Expériences et Résultats

Une charge de charbon de 400 kg est enfournée dans le four à paroi mobile du CPM, avec une granulométrie de 80% < 2 mm, la densité de chargement est de 0,74 (sur sec). La température de défournement est de 200°C au cœur du four et de 1150°C au piedroit. La largeur de la cellule est de 453 mm. Le chargement récupéré après chauffage présente différentes zones selon les températures subies, la figure.VI. 2. schématise ces différentes zones observées dans le four à paroi mobile.

Un échantillon de chaque zone est récupéré et est extrait à la NMP selon le mode opératoire décrit dans le chapitre V précédemment, les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.1 et les figures VI. 3 et IV.4 ci-après.

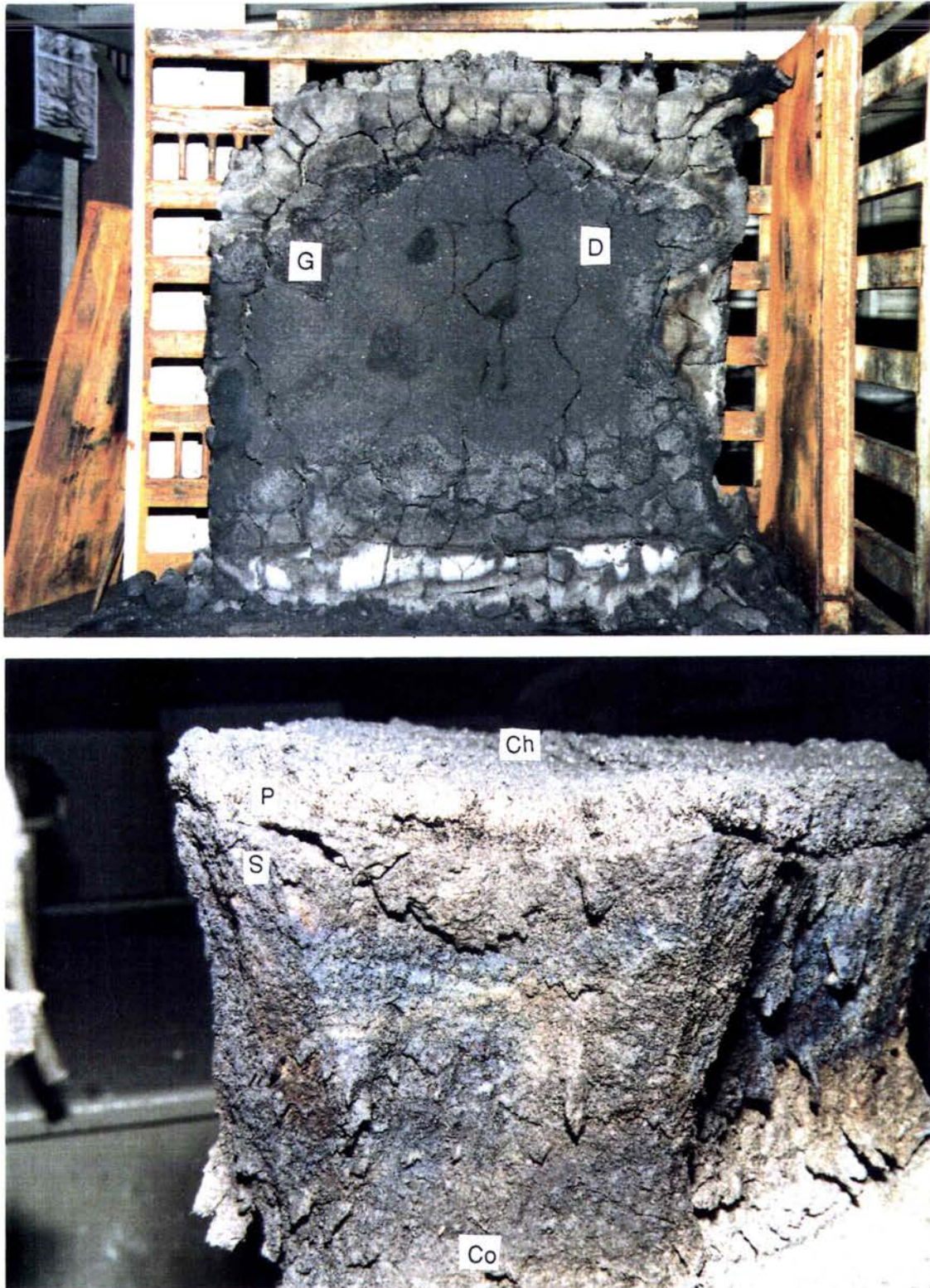


Figure. VI. . Photographie de défournement du culot du four à paroi mobile du CPM

Légende:

C : Partie centrale; G : Partie gauche; D : Partie droite; S : Semi-coke; P : Phase plastique
Ch : Charbon pré-imprégné; Co : Coke.

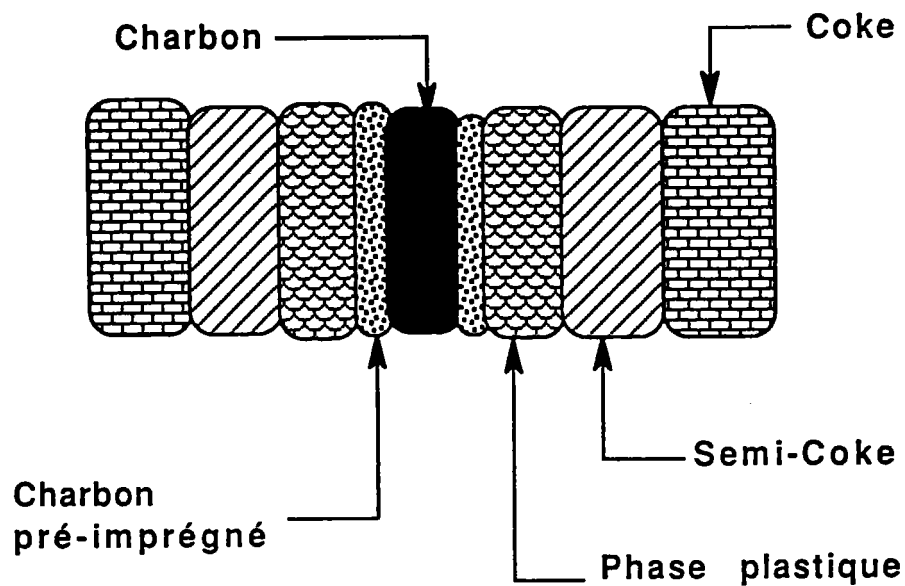


Figure. VI. 2. Schéma du culot du Four à paroi mobile du CPM

Produits	% E NMP
N P Partie Centrale	17,5
N P Charbon imprégné	27
N P Phase Plastique	18,86
NP semi-coke	5,7
N P pré-chauffé à 350°C	2,6
N P pré-chauffé à 400°C	6,87
N P pré-chauffé à 450°C	21
+++++	+++++
Me Partie Centrale	12,6
Me Charbon imprégné	25
Me Phase Plastique	15,5
Me semi-coke	5,2
+++++	+++++

Tableau. VI. 2. Pourcentages d'extraits à la NMP

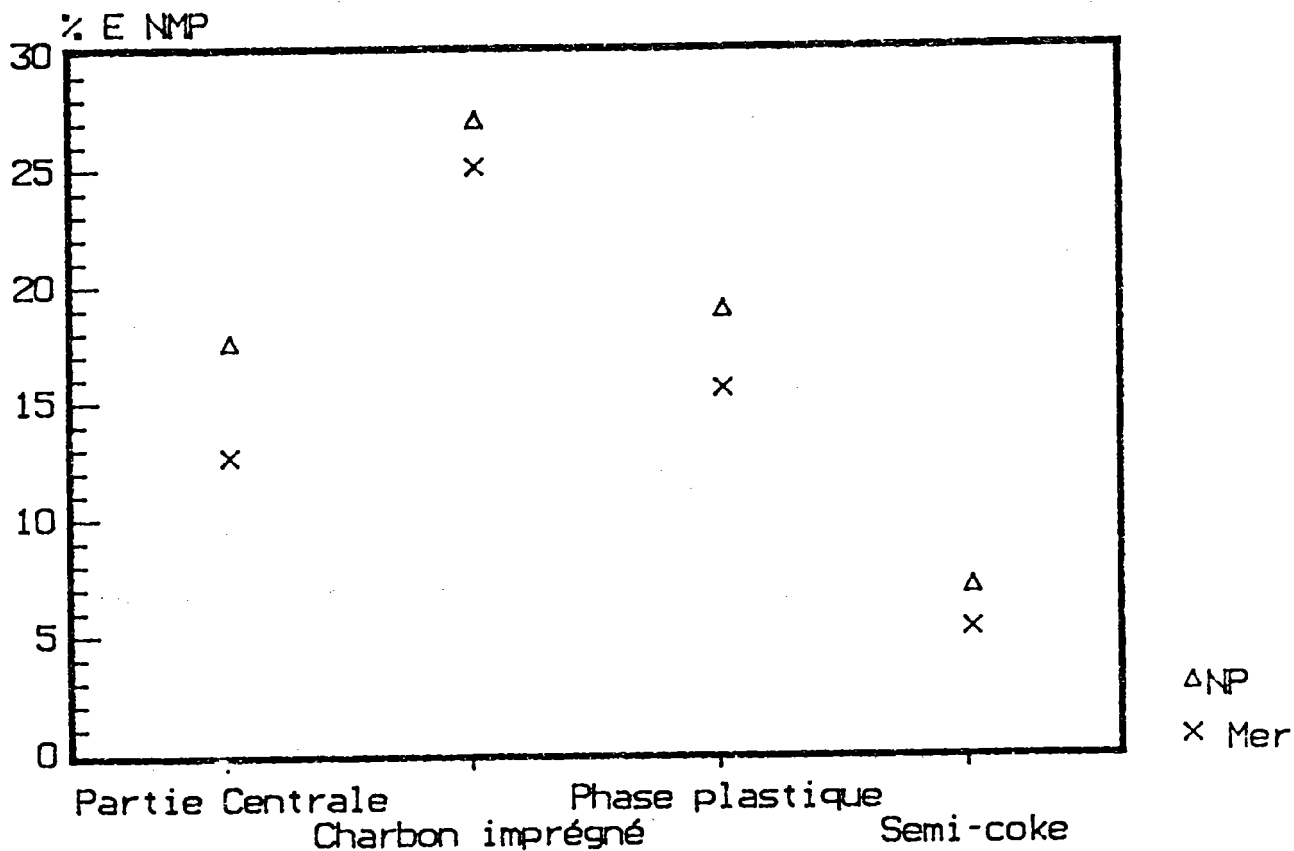


Figure. IV. 3. Evolution des pourcentages d'extraits à la NMP des culots du four 400Kg des charbons Me et NP

Les allures des évolutions des pourcentages d'extraction à la NMP pour les deux charbons (Me: non poussant et NP poussant) sont semblables. Augmentation pour la partie charbon imprégné puis diminution vers le coke.

Cependant il existe de grandes différences entre les deux charbons.

- **Norwich Park** (poussant): le NP non traité thermiquement présente un très faible pourcentage d'extrait à la NMP (2-3%) par contre le NP dans la partie centrale présente un pourcentage d'extrait à la NMP de 18%. Cette augmentation significative peut être attribuée, d'une part à la migration des volatils vers le coeur de la charge et d'autre part au traitement thermique.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons chauffé en éprouvette du NP entre 350 et 450°C (T2 d'ASTM du NP). Les résultats obtenus pour l'extraction à la NMP sont fournis dans la figure. IV.4

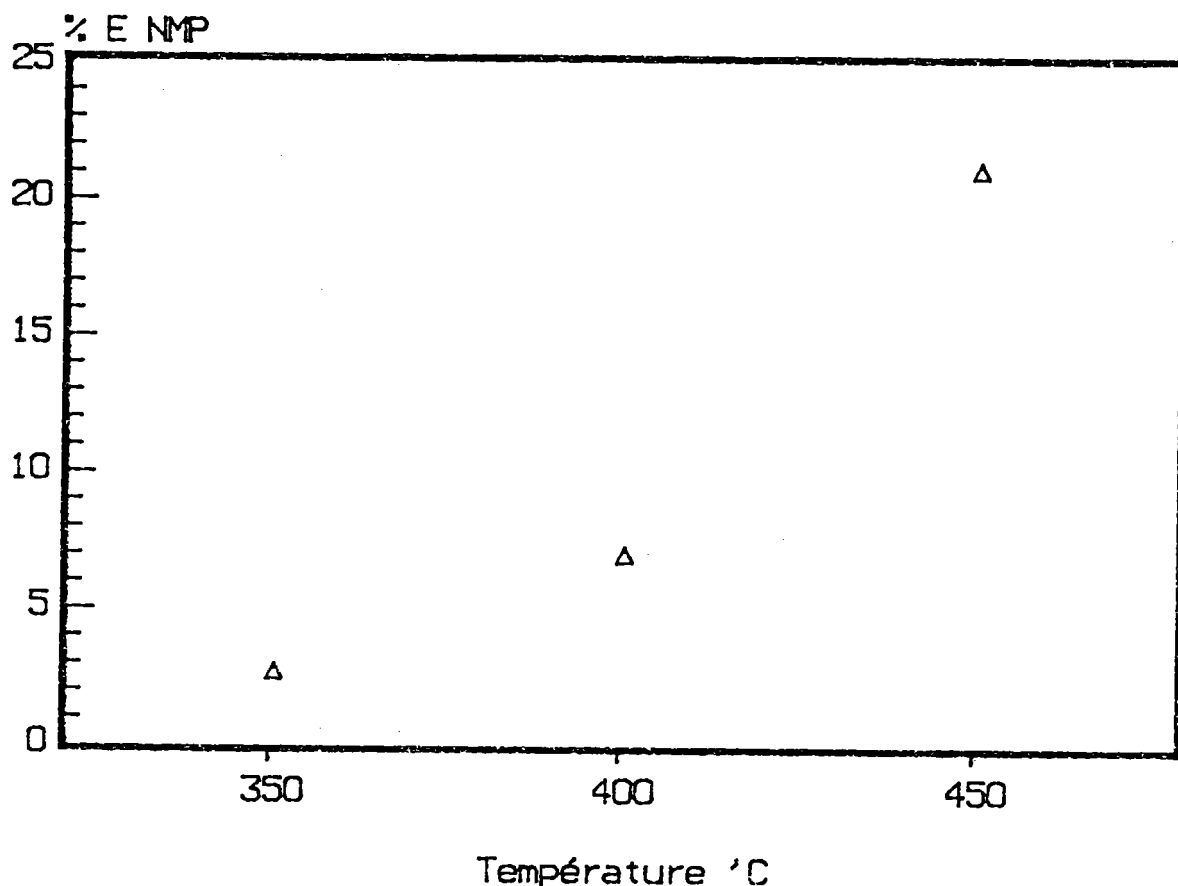


Figure.IV. 4. Evolution des pourcentages d'extraits à la NMP en fonction de la température du charbon Norwich Park.

Cette évolution est logique et cohérente avec les résultats déjà obtenus.

Cependant la température du centre de la charge est de 200°C. Dans ces conditions l'extrait doit être inférieur à 5% en poids. La différence ne peut être attribuée qu'à la migration des matières volatiles vers le coeur. Cette hypothèse est compatible avec les hypothèses avancées pour expliquer l'effet des charbons poussants (voir chapitre I).

- **Merlebach** (non poussant). Dans ce cas les pourcentages d'extraits dans la partie centrale et dans la phase plastique sont nettement inférieurs à ceux obtenus sur du Merlebach initial (31%) ou traité thermiquement (mais en configuration quasiconfinée: plastomètre Gieseler). Il est difficile, dans l'état actuel de nos recherches, d'expliquer ces constatations. Cependant, il semble raisonnable de considérer que dans ce cas les volatils évoluent vers les piédroit, plutôt que vers le coeur de la charge.

Ch. VI. Application au four 400 kg

La différence des pourcentages d'extrait entre charbon frais (non traité) et charbon traité (partie charbon imprégné) est plus difficile à expliquer.

La nette diminution du pourcentage d'extrait pourrait être attribuer à un écoulement de la phase moléculaire hors des grains de charbon le long de l'axe piédroit-centre. Cette hypothèse reste à être confirmée

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié l'action d'additifs bitumineux sur la phase plastique de charbons fondants.

Dans une première étape nous avons cherché les paramètres physico chimiques des additifs bitumineux permettant de préciser leur activité dans la pyrolyse.

Dans une seconde étape, nous avons cherché à préciser le mode d'action des **additifs actifs** sur les mélanges charbons-additifs dans la **phase plastique** :

- par des mesures rhéologiques ;
- par des méthodes chimiques.

Enfin nous avons appliqué brièvement les méthodes développées à des cuissons au four 400 kg du CPM.

- L'étude d'un ensemble d'additifs bitumineux d'origines variées a permis de montrer les relations entre variables physico-chimiques caractéristiques de ces produits.

Nous avons montré en particulier:

- qu'il est possible de déterminer l'origine (et/ou le traitement subi) par un additif à partir d'un nombre réduit de paramètres (chapitre II) ;

- que les résultats obtenus par différentes méthodes chromatographiques (extrographie, chromatographie liquide) ne sont pas corrélés entre eux. Par conséquent ces méthodes sont spécifiques et fournissent des renseignements originaux ;

- que l'extrographie semble conduire à la prévision du comportement thermique des additifs.

L'étude des relations fluidité des mélanges charbons-additifs -propriétés physico chimiques des additifs- texture des cokes résultants a confirmé les concepts développés actuellement, sur un ensemble conséquent d'additifs. Nous montrons que pour les charbons bitumineux fluidité et modification des textures optiques des cokes sont liés. Les modèles de prévision sont fournis dans le chapitre III.

Le rôle positif de l'aromaticité des additifs est clairement démontré, de même que le rôle néfaste des groupes oxygénés.

Par contre les propriétés donneuses d'hydrogène des additifs ne semblent pas jouer un rôle essentiel. Nous pensons que les rôles de solvant et de transféreur d'hydrogène (liés à l'aromaticité) sont deux facteurs plus importants. En effet, pour les charbons étudiés, la matrice polymérique est nettement donneuse d'hydrogène. L'échange d'hydrogène entre matrice et métaplaste est donc suffisant pour réguler la population radicalaire dans la phase plastique.

Nous avons remarqué que l'action d'un additif pouvait dans certains cas se faire à des **températures très inférieures** à celle de la phase plastique.

Ainsi l'effet de l'huile d'anthracène hydrogénée (entièrement volatile à 350°C) se remarque nettement sur les propriétés de la phase plastique de ses mélanges avec les charbons.

Ces constatations semblent montrer que la phase moléculaire des charbons est chimiquement modifiable bien avant la température de fusion des charbons. Une hypothèse simple pour expliquer ces phénomènes serait le modèle de "l'éponge". Le réseau polymérique serait plus ou moins gonflé par la phase moléculaire, qui pourrait lorsque sa fluidité est suffisante sortir de l'éponge (et/ou être modifiée chimiquement). Ces remarques sont cohérentes avec les expériences menées sur des charbons et mélanges charbons-additifs traités thermiquement à des températures proches de la température de fusion (350-380°C). Dans ce cas, les propriétés de la phase plastique sont **irréversiblement** affectées. D'autre part l'extraction des charbons par les solvants (éponge sans phase moléculaire) conduit aussi à une modification irréversible des charbons. Les mélanges résidus d'extractions plus extraits (dans les proportions d'origines) ne conduisent plus à des coques identiques à ceux des charbons non extraits.

Nous montrons aussi que l'action modifiante d'un additif a lieu dans la phase plastique lorsque métaplaste et solide sont en présence **simultanément dans le charbon**. Le domaine des températures inférieures à la température de fusion voit donc aussi un mélange (au moins partiel) de l'additif et de la phase moléculaire des charbons.

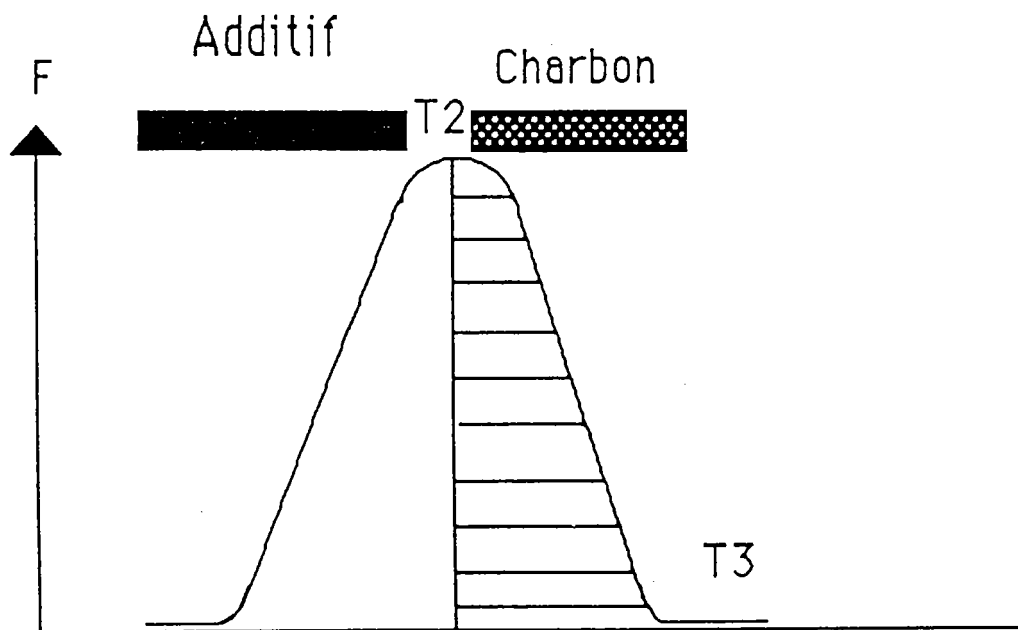
Les évolutions des pourcentages d'extrait (à la NMP) durant les traitements thermiques ont été suivies en fonction de la température, et en fonction du temps (lors des traitements isothermes).

Conformément aux hypothèses émises, le maximum de phase extractible se situe à proximité du maximum de fluidité et ce quelle que soit la température (400-430 ou 450°C). L'augmentation de la viscosité (au delà de T₂ : température de maximum de fluidité) est liée à une diminution sensible de la phase extractible.

Conclusion Générale

Il semble donc que les modèles représentant l'évolution de la fluidité, basée sur une diminution de la fraction solide en cours de pyrolyse soient justifiés pour le type de charbon étudié et dans la période de T1 à T2.

Nous avons aussi montré que la pente de fusion pour les mélanges charbons-**additifs actifs** dépend de l'additif et non pas du charbon. Par contre la pente de recondensation n'est fonction que du **charbon**. Ces conclusions peuvent être schématisées par la figure ci dessous :



L'action de l'additif est donc d'augmenter la fluidité, en régulant la population radicalaire par des mécanismes de transfert d'hydrogène et solvant (et diluant) du méta-plaste formé.

Au maximum de fluidité, le potentiel régulant du milieu diminue, c'est alors la **composition chimique du charbon** qui va imposer la cinétique de la recondensation, autrement dit la concentration des fonctions réticulantes du charbon.

L'évolution chimique des extraits (solubilité dans le THF) semble montrer que l'effet de la température est important (à l'évidence). Par conséquent, il faut considérer à la fois la composition (le rang) d'un charbon et la température pour tenter de modéliser le comportement rhéologique (et/ou chimique) de la phase plastique.

L'application des notions développées, à la pyrolyse au four 400 kg, a été réalisée pour deux charbons (poussant ou non poussant). L'arrêt de la pyrolyse à une température de 200°C à coeur a permis d'étudier les différentes couches des produits (coke, semi coke, phase plastique, charbon-imprégné, charbons).

Cette étude prospective a néanmoins permis de faire quelques constatations intéressantes. Ainsi les comportements des deux charbons étudiés sont très différents.

Le charbon poussant (Norwich park) présente des ***pourcentages d'extraits à la NMP nettement supérieurs*** à ceux obtenus pour le charbon seul (traité thermiquement) que ce soit pour le charbon à coeur ou le charbon préimprégné (couche intermédiaire entre la phase plastique et le charbon présentant un aspect nettement différent du charbon). Par contre le pourcentage d'extrait de la phase plastique est similaire à celui obtenu par le traitement d'un échantillon de 5g au plastomètre Gieseler.

Pour le charbon non poussant (Merlebach) il est étonnant de constater que pour le charbon, le charbon imprégné et dans la phase plastique les pourcentages d'extraits sont ***nettement inférieurs*** à ceux obtenus par traitement thermique d'échantillon en système quasi-confiné (plastomètre Gieseler). Une fois encore nous pouvons tenter d'expliquer ceci par le modèle de l'éponge. Une partie de la phase mobile peut migrer hors des grains de charbon avant la température de fusion et migrer vers les pieds droits (en partie). Cette hypothèse hardie reste toutefois à confirmer.

Ceci démontre que dans le four à coke, l'aspect des transferts de masse joue un rôle non négligeable sur les propriétés des solides obtenus. Pour le charbon poussant la migration des volatils vers le coeur semble être démontré. Ceci est d'ailleurs lié à la faible perméabilité des semi-cokes.

ANNEXE

ANNEXE 1

Nombres donneur et accepteur d'hydrogènes

Partie expérimentale

Les Da et Aa ont été mesurés par les deux méthodes utilisées dans la littérature (1, 2, 3,4). Les deux techniques diffèrent uniquement par la loi de chauffe subit par l'échantillon.

Préparation de l'échantillon

Des masses égales de brai (ou de charbon broyé $< 200\mu\text{m}$) et d'anthracène (ou de dihydro 9 - 10 - anthracène) sont mélangées dans un tube de pyrex (scellé). Dans nos manipulations nous avons utilisé des tubes de 0,5 cm de diamètre interne et 0,8 cm de diamètre externe. Les tubes ont été scellés à environ 11 cm de hauteur pour des mélanges d'environ 300 mg de brai et 300 mg d'anthracène (ou de dihydroanthracène) pesés exactement. Avant le mélange le charbon de merlebach est chauffé 12 heures à 100°C sous 1 mm de Hg. Il est ensuite broyé $< 200\mu\text{m}$.

Lois de chauffe.

L'échantillon est ensuite introduit dans un four de chromatographe en phase gazeuse Perkin - Elmer Sigma 3B, ventilé et régulé au degré près. La température est suivie par un thermocouple Gulton ($0-700^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

Nous avons comparé les résultats obtenus selon les deux lois de chauffe (1,4). La figure ci-dessous fournit ces deux lois.

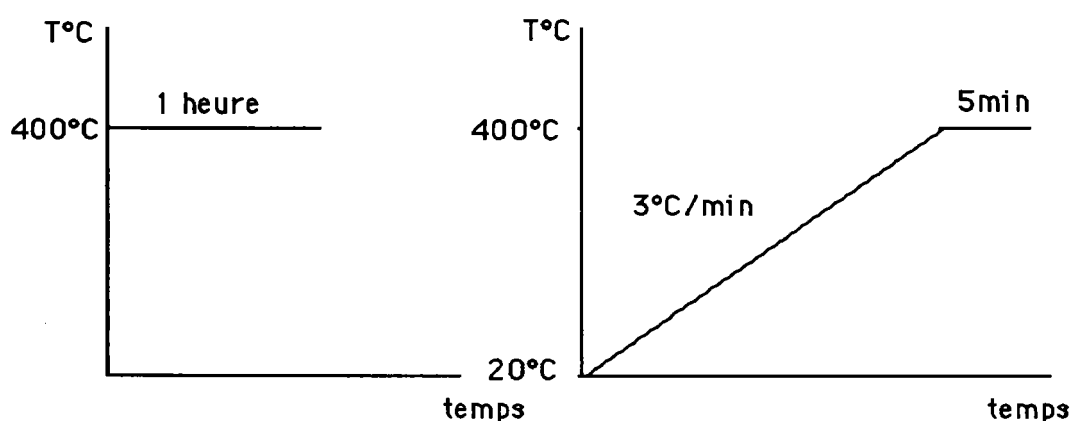


Figure.1. Lois de chauffe utilisées pour les mesures de Da et Aa

Annexe 1

Mesure des Da (ou de Aa).

Les deux modes opératoires sont semblables; Le tube scellé est cassé à la fin de l'expérience et récupéré dans un bêcher de 250 ml. 20 ml de CHCl_3 sont ajoutés et le mélange est soumis aux ultrasons durant 10 minutes. Après filtration sur millipore ($0,8\mu\text{m}$) le solvant est distillé sous pression réduite au rotavapor. 100mg de mélange sont dissous dans 0,6ml de CDCl_3 et 2mg d'acenaphtène (étalon interne) sont ajoutés. La mesure de Da (et Aa) est faite à partir du spectre RMN 1H. (RMN: JEOL PMX 60 SI-60 Mg Hz).

Principe du calcul de Da et Aa.

Calcul de Da: Pour illustrer le détail du calcul de Da nous prendrons l'exemple du brai Rütgers. La loi de chauffe dans le cas traité est : isotherme à 400°C pendant 1 heure. Les poids de brai et d'anthracène utilisés sont 243mg. Le spectre ci dessous donne la répartition anthracène - dihydro 9-10 anthracène. Pour le calcul des proportions relatives de ces deux produits nous utilisons les signaux à 8,4 ppm (anthracène-protons 9 et 10) et 3,8 ppm (9-10 dihydroanthracène-protons 9 et 10). Le signal 3,4 ppm de l'acénaphtène sert d'étalon interne.

Da est le nombre de mg d' H_2 échangé par gramme de brai (ou charbon).

Le nombre de mg de dihydro 9-10 anthracène (DHA) dans les 100mg de produit dissous dans CDCl_3 est directement déduit du rapport des intensités des signaux à 3,8 ppm (DHA -23mm) et à 3,4 ppm (Acenaphtène - 25mm- 2mg).

poids de DHA: 1,84 mg.

poids de l'échantillon initial (A + brai): 0,486 g

poids de DHA dans l'échantillon: 8,94 mg.

nombre de mole de DHA: $4,97 \cdot 10^{-5}$ mole

nombre de mole formée par gramme de brai: $2,04 \cdot 10^{-5}$.

nombre de mg de H_2 échangée par gramme: 0,41.

La formule suivante est utilisée:

$$\text{DamgH}_2/\text{g brai} = \frac{I_{\text{DHA}} \cdot 2a \cdot m_{\text{échantillon}} \cdot 2b \cdot 1000}{I_{\text{ACE}} \cdot 1000 \cdot M_{\text{DHA}} \cdot m_{\text{RMN}} \cdot M_{\text{brai}}}$$

I_{DHA} et I_{ACE} sont les intensités des signaux de RMN à 3,8 et 3,4 ppm.

2a correspond à la masse d'acénaphtène ajoutée (en mg).

méchantillon est la masse totale du brai + A (en g).

Annexe 1

MDHA masse molaire du DHA.

mRMN est la masse de l'échantillon dans la sonde (en g)

m_{brai} est la masse en brai dans l'échantillon (en g).

2b : 1 mole de DHA échange une mole d'H₂ (MH₂ = 2).

En général m_{brai} = m_{échantillon} donc la formule se simplifie en:

$$Da = \frac{I_{DHA} \cdot m_{ACE} \cdot 4}{I_{ACE} \cdot M_{DHA} \cdot m_{RMN}}$$

m_{ACE}: masse acenaphtène (en mg) rajoutée dans la sonde.

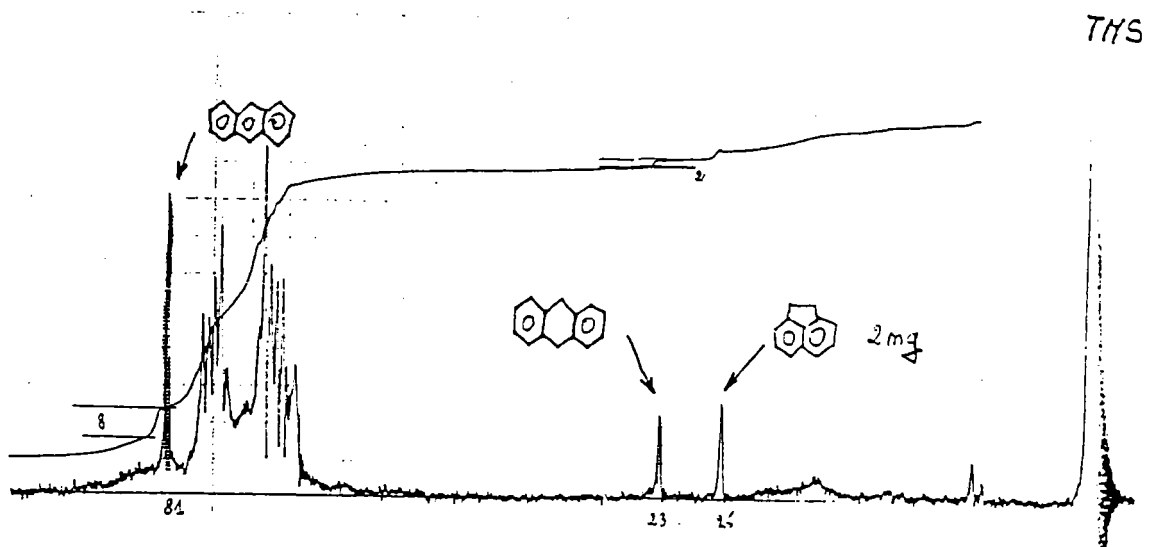


Figure.2. Spectre RMN H1: calcul du Da du brai Rütgers.

Calcul de Aa: Le calcul est similaire. Les pics à 3,4ppm (acenaphtène) et à 8,3 ppm (anthracène- A) sont pris en compte.

$$Aa = \frac{I_A \cdot m_{ACE} \cdot 2 \cdot m_{\text{échantillon}} \cdot 2 \cdot 1000}{I_{ACE} \cdot 1000 \cdot M_A \cdot m_{RMN} \cdot m_{\text{brai}}}$$

$$Aa = 4 \cdot \frac{I_A \cdot m_{\text{échantillon}} \cdot 1}{I_{ACE} \cdot m_{\text{brai}} \cdot M_A \cdot m_{RMN}}$$

Annexe 1

Application numérique.

IA = 33mm

IACE= 12 (2 mg)

méchantillon= 0,4648 g

mbrai = 0,2324 g

MA = 178

mRMN = 0,1 g

Aa = 1.24 mg H2 / g brai

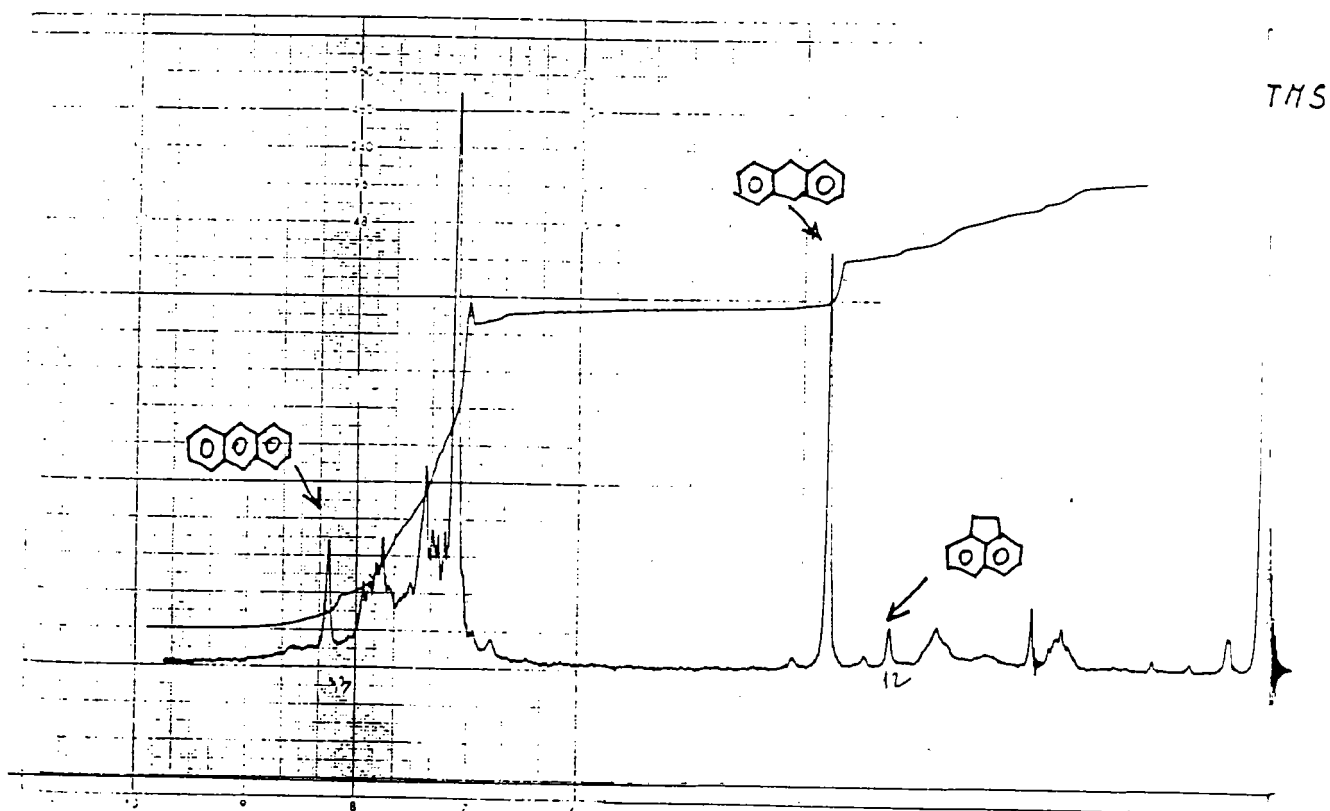


Figure. 3. Spectre RMN ^1H : calcul du Aa du brai Rütgers.

Répétabilité des résultats (et comparaison des méthodes).

L'écart type des mesures a été déterminé par répétition des mesures. Le tableau.1. ci-après fournit les résultats obtenus:

Annexe 1

loi de chauffe	400°C / 1h		20 à 400°C à 3°C/min et 5 min à 400°C			
BRAI	RÜTGERS	A240	RÜTGERS		A240	
	Da(mgH2/g)	Da	Da	Aa	Da	Aa
	0,38	0,45	0,35	1,40	0,5	1
	0,41	0,52	0,35	1,43		1
	0,39	0,40		1,20		1,4
	0,34	-----		1,10		
M	0,37	0,46	0,35	1,2	0,5	1,15
σ	0,04	0,06	---	0,2	---	0,4

Tableau 1: Répétabilité des résultats de Da et Aa

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont de même valeur (aux erreurs expérimentales près).

Les deux brais étudiés sont le Rütgers (brai charbonnier haute température) et l'A240 (produit d'origine pétrolière). Quelques caractéristiques de ces brais sont rappelées ci-dessous:

	C	H	N	O	S	H/C	Da	Aa	¹³ C fa _c	¹ H fa _H
A240	91,37	5,60	0,18	2,29	1,01	0,735	0,57	1,15	0,85	0,62
Rütgers	93,03	4,21	1,06	0,83	0,56	0,57	0,35	1,2	0,86	0,83

Tableau. 2. Résultats des analyses élémentaires du Rütgers et A240.

Annexe 1

a) facteur d'aromaticité par RMN 13C
$$fa = \frac{C_A}{C_{total}}$$

b)
$$fa_H = \frac{H_{AR}}{H_{Total}}$$

Etude cinétique de l'évolution de Da et Aa en fonction du temps lors d'un traitement thermique isotherme à 400 °C.

Le brai (ou le charbon) après broyage (< 200 µm) est placé dans un tube et soumis à la loi de chauffe suivante (le tube est scellé): de 20 °C à 400 °C avec une montée en température de 3°C/min puis abandonné à 400°C pendant le temps désiré. Les Da et Aa sont ensuite déterminés classiquement (voir ci dessus).

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus.

	A240		RÜTGERS		MERLEBACH	
Temps (min)	Da	Aa	Da	Aa	Da	Aa
10	0,32	1,4	0,37	1,7	---	3,4
20	0,54	1,5	0,22	1,57	0,89	1,6
30	0,33	1,1	---	1,44	---	1,7
60	0,33	1,4	0,22	1,2	0,23	---

___ Non déterminé

Tableau .3. Résultats de l'évolution de Da et Aa en fonction du temps.

Annexe 1

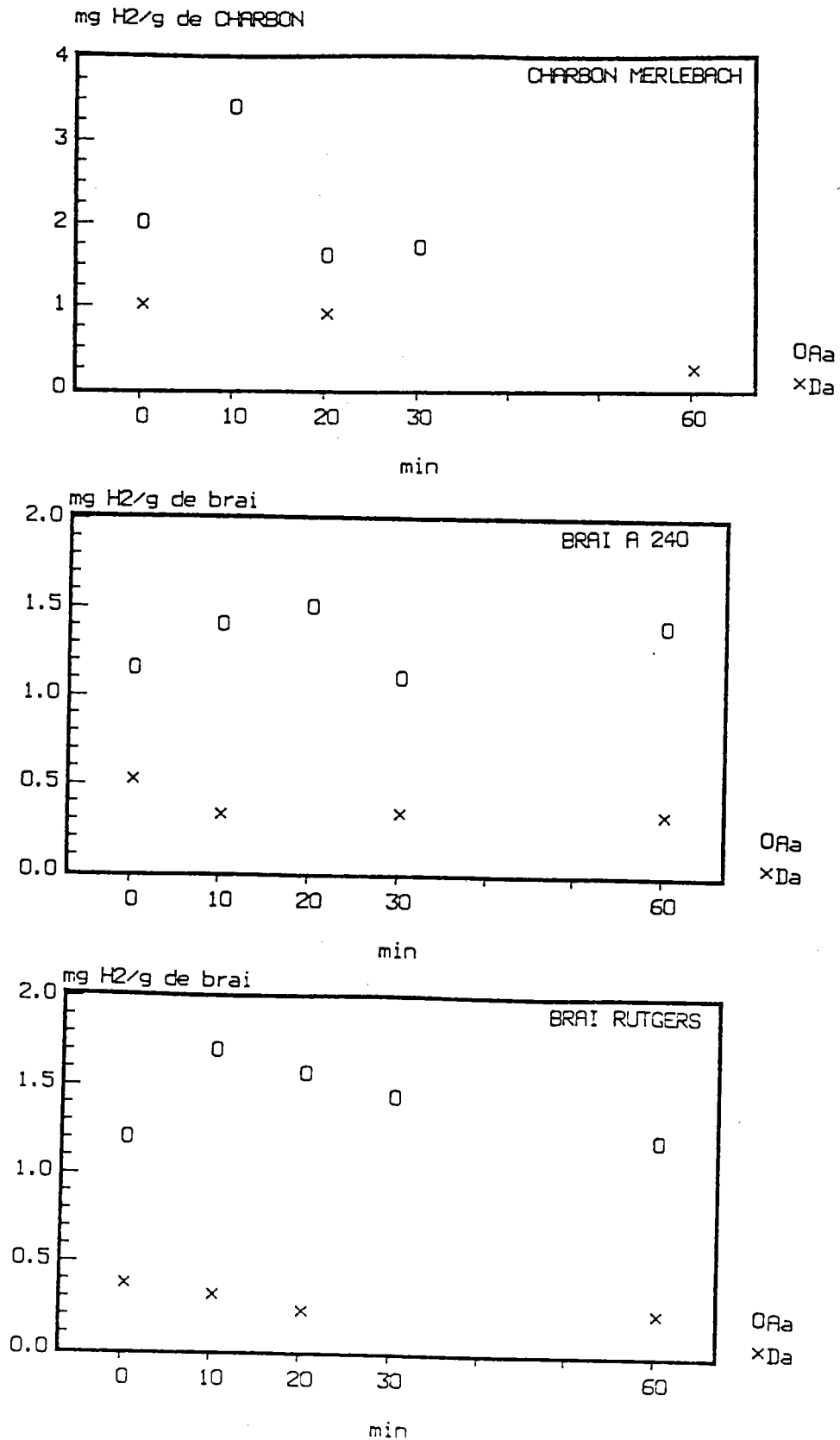


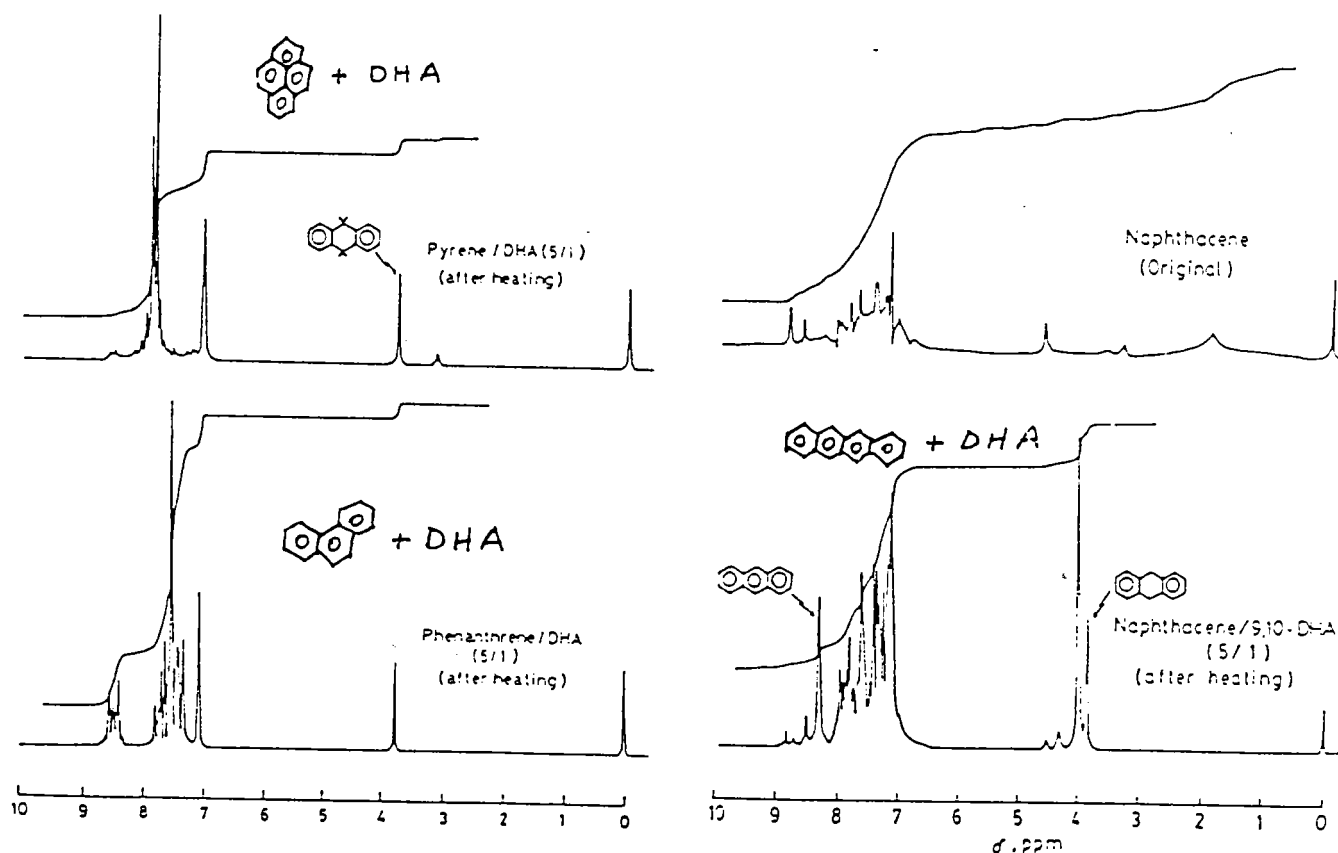
Figure. 4. Evolution des Da et Aa à 400°C en fonction du temps pour les brais Rütgers, A240 et du charbon Merlebach

Discussion.

Les deux brais étudiés, d'origines différentes, ont des valeurs de Da et Aa relativement proches (Rütgers: Da= 0,37 Aa= 1,2; A240 Da= 0,5 Aa=1,15). Cependant les évolutions des Da et Aa lors du traitement thermique sont sensiblement différentes.

Pour le Rütgers Aa diminue en fonction du temps (de 1,7 mgH₂ à 1,2 mgH₂), de même le Da passe de 0,35 à 0,22 mgH₂. Pour le A240 Da et Aa sont à peu près constants au cours du traitement thermique.

Rappelons que les Da et Aa d'un résidu hydrocarboné dépendent des structures aromatiques (condensées, linéaires ou alternantes) présentent. Les exemples ci-dessous illustrent cette remarque. Otani et al (4) ont mesuré le Aa de différentes molécules modèles (pyrène, naphtacène, et phénanthrène). Les auteurs constatent que seul l'acénaphthène échange de l'hydrogène avec le DHA. Les spectres RMN du proton ci dessous le démontre:



Spectre RMN H1 du mélange de 9-10 DHA-pyrène ou phénanthrène (= 1/5) après chauffage à 400°C pendant 1h.

Spectre RMN H1 du naphthacène avant le chauffage et du mélange 9-10 DHA: naphthacène =1/5 après le chauffage à 400°C pendant 1

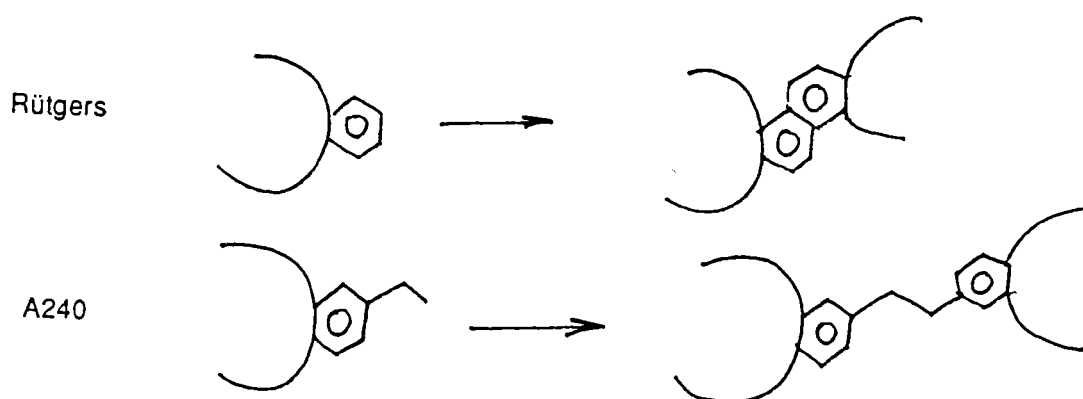
Figure. 5. Spectre RMN H1 des calculs des Aa de différentes molécules modèles

Annexe 1

De plus ces auteurs étudiant le nombre Aa des mésophases issues de différents brais donnent la fourchette de valeurs suivante: Aa de 0,5 à 1,00. Ceci montre que le suivi de Aa dans les traitements thermiques de brais est un indicateur de l'évolution des structures aromatiques. Plus les aromatiques seront péricondensés (type pyrène) plus faible sera la valeur de Aa.

La valeur limite étant celle de la mésophase corespondante (Aa: 0,5 à 1). Dans notre cas nous pouvons donc envisager deux voies différentes lors du traitement thermique des brais étudiés: Rütgers: brai peu alkylé (%Hali 0,17) s'aromatise par pericondensation et donc Aa diminue.

A240: brai alkylé (% Hali 0,34) réagit principalement par oligomérisation (Aa = constant). Le schéma ci-dessous résume ces idées :



L'évolution de Da est logique: consommation d'hydrogène nécessaire à la stabilisation des radicaux thermiques. Signalons de plus que les expériences préalables sur ces deux brais (400 °C - 1 h) a montré que ces produits conduisent à la formation de mésophases (voir rapport de stage CPM - Darif Fevrier 1989) .

Le Da initial du charbon de Merlebach est de 1 mg H₂ /g de charbon. Ceci démontre que le charbon comporte un nombre non négligeable de structures donneuses d'hydrogène. Ceci a déjà été signalé par Larsen et al (5) au cours du traitement thermique le Da diminue.

La Aa du charbon de Merlebach diminue lui aussi sensiblement lors du traitement thermique . Les mécanismes invoqués ont été présentés dans le chapitre. I (Annexe bibliographique) et semble corrélés avec l'évolution des fonctions oxygénées.

Relations avec la copyrolyse (vérification de la relation de Yokono et al)

Pour prévoir l'activité d'un additif en copyrolyse charbon brai Yokono et al (6) proposent l'utilisation du rapport D/A. (grandeur déduites de Da et Aa du charbon et du Da du brai). La formule ci dessous donne la valeur de D/A

Annexe 1

$$D / A = \frac{(m_{\text{brai}} / m_{\text{charbon}} * D_{\text{brai}}) + D_{\text{charbon}}}{A_{\text{charbon}}}$$

m_{brai} , m_{charbon} sont les proportions massiques de brai et charbon dans le mélange.

D_a et A_a sont les nombres donneur et accepteur du charbon ou du brai selon le cas. Le schéma ci dessous donne le diagramme D_a/A_a en fonction du rang du charbon (mesuré par %C).

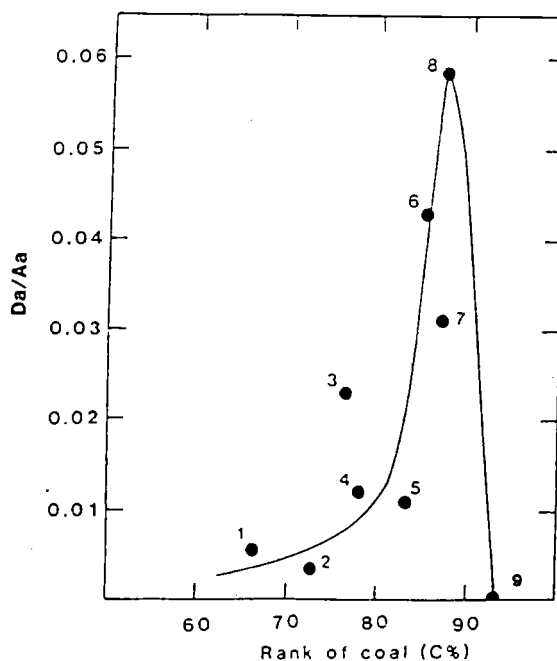


Figure. 6. Variation de D/A et le rang du charbon (6).

Nous pouvons constater deux choses:

- Le charbon de Merlebach a un pouvoir donneur d'hydrogène nettement supérieur aux charbons de rangs comparables utilisés par Yokono et al (6).
- La formule proposée par les auteurs est utilisée pour des rapports massiques $m_{\text{brai}} / m_{\text{charbon}}$ variant de 1,3 à 0,5. (par comparaison avec nos résultats obtenus pour $m_{\text{brai}}/m_{\text{charbon}}=0,11$). Le calcul de D_a/A_a dans notre cas conduit aux résultats ci dessous (Me - brai 90%-10% en poids). Dans le même tableau nous fournissons la valeur de D_a de brai et le pourcentage global des mosaïques obtenus pour les cokes de copyrolyse en cornue Jenkner.

Annexe 1

	Cresylic	A240	Rütgers
D/A	0,333	0,35	0,347
Da brai	0	0,45	0,37
% mos fines	0	68	75

Tableau. 4. Résultats de Da, D/A et le pourcentage des mosaïques des coques.

Nous pouvons constater que l'évolution de D/A est faible. Ceci est dû à deux facteurs:

- le fort Da du charbon utilisé
- le faible rapport mbrai/mcharbon.

Ceci nous conduit à conclure que dans notre cas **cette formule n'est pas applicable**.

En effet d'autres facteurs influants sont négligés citons:

- l'évolution thermique du brai seul (% de brai encore présent à 400°C) donnée déduite de l'analyse thermique par exemple;
- le pouvoir dissolvant du couple brai - charbon.

D'autres méthodes de prévision des textures optiques des coques de copyrolyse, plus générales et plus réalistes sont donc à proposer.

Références bibliographiques

- 1 : T. YOKONO, T. OBARA, Y. SANADA, S. SHINOMURA et T. IMAMURA, Carbon, 24, 29, (1986).
- 2 : T. YOKONO, H. MARSH et M. YOKONO, Fuel, 60, 609, (1981).
- 3 : T. YOKONO, T. UNO, T. OBARA et Y. SANADA, Trans. Iron Steel Inst. Jpn, 26, 513, (1986).
- 4 : Y. D. PARK, A. OYA et S. OTANI, Fuel, 62, 1499, (1983).
- 5 : J. W. LARSEN, Fuel Process. Techn, 20, 13, (1988).
- 6 : S. IYAMA, T. YOKONO et Y. SANADA, Carbon, 24, 423, (1986).

ANNEXE 2

Les variables étudiés en ACP

Annexe 2

LES VARIABLES ETUDIES EN ACP

N°		Variable	N°		Variable
1		(H _γ	12		% C
2	RMN	(H _β	13		% H
3	1H	(H _α	14		% N
4		(Har	15		% O
5		(Car	16		% S
6	RMN	(Cali	17		I T
7	13C	(Car-C	18		Mn
8		(Car-H	19		IOH
9		Da	20		(% Saturé
10		H/C	21	Chromato	(% aromatiques
11		O/C	22	liquide	(% polaires

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
----	-------	------

Chapitre I

1	Classification des macéraux	1
---	-----------------------------------	---

Chapitre II

1	Différentes utilisations des brais	61
2	Quelques tests de caractérisation des brais dans l'industrie	62
3	Analyses élémentaires et procédés d'obtention des additifs étudiés.....	63
4	Résultats de l'analyse IR des additifs	65
5	Résultats de l'analyse RMN 1H et C13 des additifs A1 à A15 en pourcentage des protons et des carbones	67
6	Résultats des mesures de Da, Mn, %TI et IOH sur les additifs A1 à A15...	73
7	Coefficients de corrélation des variables définissant les axes principaux .	75
8	Critères d'attribution d'un produit à un groupe	77

Chapitre III

1	Quelques caractéristique du charbon Merlebach	89
2	Analyses élémentaires et origines des additifs bitumineux étudiés	90
3	Propriétés physicochimiques et spectroscopiques des additifs.....	92
4	Données chromatographiques SAPA des additifs.....	93
5	Critères de classification des additifs	94
6	Résultats de la plastométrie Gieseler des mélanges charbon- additifs (90-10% en poids d'additifs)	95
7	Analyses élémentaires et nombre donneur d'hydrogène des additifs..... bitumineux étudiés	100
8	Quelques caractéristiques des charbons étudiés	100
9	Résultats de la plastométrie Gieseler des additifs A1 à A11 en mélange avec le charbon Me (PN-BW)	101
10	Critères caractérisant un additif actif ou passif en copyrolyse	107

N°	Titre	Page
----	-------	------

Chapitre IV

1	Quelques caractéristiques des brais étudiés	112
2	Caractéristiques des charbons étudiés	112
3	Résultats de l'étude de la réversibilité des charbons par plastométrie Gieseler	115
4	Résultats de l'étude plastométrique des mélanges brais-charbons.....	120
5	Résultats des mesures de nombre donneur et accepteur d'hydrogène	125
	dans les traitements isothermes en fonction du temps	
6	Analyse élémentaires des culots de plastométrie Gieseler	127

Chapitre V

1	Principales caractéristiques des charbons étudiés	135
2	Rendement de l'extraits à la NMP des charbons	137
3	Analyse élémentaires des extraits et des résidus à la NMP	139
	des charbons étudiés	
4	Pourcentage de THF-S des extraits à la NMP calculé par rapport.....	140
	aux extraits NMP	
5	Analyse élémentaires des extraits et résidus à la NMP du mélange.....	147
	Me+R en fonction du traitement thermique	
6	Analyse élémentaire des extraits et résidus à la NMP du mélange.....	147
	BW+R en fonction du traitement thermique	
7	Résultats de la MET des charbons, extraits, résidus à la NMP.....	157-158
	et mélange charbons-fractions d'extrographie	

Chapitre VI

1	Quelques caractéristiques des charbons étudiés.....	169
2	Pourcentages d'extraits à la NMP.....	171

N°	Titre	Page
----	-------	------

Annexe 1

1	Répétabilité des résultats de Da et Aa.....	183
2	Résultats des analyses élémentaires du Rütgers et A240	183
3	Résultats de l'évolution de Da et Aa en fonction du temps	184
4	Résultats de Da, Da/Aa et le pourcentage des mosaïqu des cokes	189

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

N°	Titre	Page
1	Diagramme de VAN KREVELEN des Kérogènes et des charbons	2
2	Evolution de la consommation mondiale d'énergie par source	3
3	Morphologie de la couche plastique	4
4	Variation de la fluidité maximale en fonction de pourcentage.....7 de matière volatile des charbons	
5	Schéma simplifié du plastomètre Gieseler	9
6	Courbe caractéristique du plastomètre Gieseler.....	9
7	Schéma simplifié du dilatomètre Audiber-Arnu	11
8	Courbe caractéristique du dilatomètre Audiber-Arnu	11
9	Relation entre la plasticité et le gonflement d'un charbon.....	13
10	Evolution des températures caractéristiques des charbons en.....14 fonction du pourcentage de carbone.	
11	Effet de la loi de chauffe sur les caractéristiques de la phase plastique....	15
12	Corrélation entre la contraction final et le taux de matières volatiles	19
13	Corrélation entre contraction et poussée.....	19
14	Plasticité d'un charbon gras en fonction de la vitesse de chauffe	20
15	Courbe donnant la variation de vitrinite+Exinite en fonction	21
	de la fluidité pour différents charbons	
16	Variation du pourcentage des résines (α , β et γ) en fonction du PRV.....	24
17	Reaction et processus, se produisant dans la pyrolyse d'une	25
	particule de charbon	
18	Chimie radicalaire dans la phase plastique	25
19	Evolution de la texture optique des cokes avec la viscosité	27
20	Modèle de Schinn du réseau macromoléculaire	28
21	Schéma illustrant le modèle biphasique selon C. L. Spiro	29
22	Courbe donnant la fluidité en fonction de l'extraction.....	30
23	Le réseau macromoléculaire utilisé dans la simulation mathématique....	31
	de monte carlo	

N°	Titre	Page
24	Photographies donnant l'effet d'un additif actif et d'un additif passif 35 en pourcentage de poids d'additif sur le charbon de Merlebach	35
25	Les deux mecanismes d'action chimique d'un additif..... 36	36
26	Courbe donnant la viscosité en fonction de la température..... 37	37
27	Variation du spectre RMN1H en fonction de la température..... 43	43
28	Spectre des produits de décomposition de la pyrolyse du charbon 44 bitumineux	44
29	Thermogramme de perte de poids en fonction de la température 45 pour un brai de basse température	45
30	Principe de la détermination de Da et Aa 53	53
31	Evolution de Da et Aa selon le rang des charbons 54	54
32	Mécanismes radicalaires responsables de la consommation d'hydrogène.. 55	55
33	Variation de Da et Aa en fonction de la température de carbonisation..... 56	56
34	Variation du rapport Da/Aa en fonction du rang du charbon..... 57	57
35	Relation entre le rang du charbon, Da/Aa et la texture optique des 57 cokes de copyrolyse	57
36	Relation entre D/A et la température de solidification 58	58

Chapitre II

1	Spectre RMN C13 de l'additif A13 68	68
2	Thermogrammes de perte de poids en fonction de la température 69 des brais BT et HT	69
3	Résultats de la chromatographie SAPA sur silice 71	71
4	Représentation en deux dimensions des résultats de l'ACP 76	76

Chapitre III

1	Prejection en deux dimensions du groupement des additifs..... 94	94
2	Variation du log MF en fonction de la masse des additifs 102 A10-A11 et A15 en mélange (10% en poids) avec Me	102
3	Résultats comparatifs de l'évolution de la fluidité et l'ATG des..... 103 mélanges charbon Me-additifs	103
4	Comparaison des évolutions du log MF (par plastométrie Gieseler) et les. 104 pourcentages des mosaïques dans la copyrolyse des mélanges Me/additifs	104

N°	Titre	Page
5	Comparaison des pourcentages des mosaïques calculés et expérimentaux	105
6	Photographies des semi-cokes de plastométrie	105
7	Variation des textures optiques des cokes de copyrolyse en fonction de la masse d'additif	106
8	Variation des textures optiques des mélanges PK-additifs en fonction de la masse d'additif	107

Chapitre IV

1	Répétabilité des résultats du mélanges Me+Rütgers en isotherme	113
2	Répétabilité des résultats du mélanges Me+A240 en isotherme	113
3	Courbe de log MF en fonction du charbon	114
4	Courbes de la plastométrie Gieseler ASTM des charbon BW et Me	117
5	Evolution du log F en fonction du temps	118
6	Courbes donnant l'évolution de la fluidité en isotherme de l'A240 à 400 et 450°C	119
7	Courbe log F en fonction du temps du mélange BW+A240 dans les conditions non standard isotherme 430°C	121
8	Courbes donnant log MF en fonction de la température pour les mélanges charbon-brai étudiés	122
9	Evolution du temps de vie de la phase plastique selon la température en isotherme à 400, 430 et 450°C	123
10	Da et Aa du mélanges Me +Rütgers, Me+A240 en fonction de la température et du temps	126
11	Rapport de H/C et O/C des charbons en fonction de la température	128
12	Rapport de H/C et O/C des mélanges charbon Me+Brais en fonction de la température	129

Chapitre V

1	Schéma descriptif de l'extraction avec la NMP	136
2	Rendement d'extraction à la NMP en fonction de la teneur en carbone des charbons	137
3	Evolution des pourcentages de carbone des extraits à la NMP en fonction des pourcentages de carbone des charbons parents	138

N°	Titre	Page
4	Pourcentage calculés par rapport au charbon de départ des 140 extraits à la NMP comparés au THF-I en fonction du rang de charbon	140
5	Courbes de prédiction des pentes de fusion et de log du maximum 141 de fluidité estimées par une regression multilinéaire	141
6	Courbes du plastométrie isotherme du mélange Me+A240 143	143
7	Courbes du plastométrie isotherme du mélange BW+A240 144	144
8	Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange 145 Me+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme (T°: 400-430 et 450°C)	145
9	Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange 145 BW+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme (T°: 400-430 et 450°C)	145
10	Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange 146 Me+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme à 430°C en fonction du temps.	146
11	Evolution des pourcentages d'extrait à la NMP du mélange 146 BW+Rütgers après plastométrie Gieseler en isotherme à 430°C en fonction du temps.	146
12	Rapports H/C et O/C de l'extrait à la NMP du mélange Me+Rütgers 148 en fonction de la température (à la fin des taritements thermique)	148
13	Rapports H/C et O/C de l'extrait à la NMP du mélange BW+Rütgers 148 en fonction de la température (à la fin des taritements thermique)	148
14	Pourcentages de THF insoluble de l'extrait à la NMP du 149 mélange Me+Rütgers en fonction de la température	149
15	Pourcentages de THF insoluble de l'extrait à la NMP du 149 mélange BW+Rütgers en fonction de la température	149
16	Pourcentages de THF insoluble de l'extrait à la NMP du 150 mélange Me+Rütgers en fonction de temps	150
17	Pourcentages de THF insoluble de l'extrait à la NMP du 150 mélange BW+Rütgers en fonction de temps	150
18	Modèle structural de matériau carboné peu évolué 154	154
19	Diagramme montrant la texture d'un coke ayant acquis une 154 orientation moléculaires moyenne	154
20	Evolution de la microtexture du charbon durant la pyrolyse 155	155
21	Histogrammes des tailles des DOM des cokes issus de 159 la pyrolyse des charbons	159

N°	Titre	Page
22	Domaine d'orientation moléculaire (DOM) en fonction des charbons	159
23	Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du Me et de ces produits d'extractions	160
24	Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du FC et de ces produits d'extractions	160
25	Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du GC et de ces produits d'extractions	161
26	Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du OC et de ces produits d'extractions	161
27	Histogrammes des DOM des cokes issus de la pyrolyse du produits d'extraction: OC ENMP, OC RNMP et du mélange OC ENMP+OC RNMP	162
28	Histogrammes des DOM du brai Rütgers, charbon Me et leur mélange	163
29	Histogramme donnant l'effet du brai Rütgers sur le résidu NMP du Me ...	164
30	Mélange résidu NMP du Me avec les fractions d'extrographie du Rütgers ..	165
31	Mélange résidu NMP de l'orthococking avec les fractions d'extrographie du brai Rütgers	165

Chapitre VI

1	Photographie de défournement du culot du four à paroi mobile de CPM ...	170
2	Schéma du culot du Four à paroi mobile du CPM	171
3	Evolution des pourcentages d'extraits à la NMP des culots du Four 400kg des charbons Me et NP	172
4	Evolution des pourcentages des extraits du charbon NP en fonction de la température	173

Annexe

1	Loi de chauffe utilisées pour les mesures de Da et Aa	179
2	Spectre RMN 1H: calcul du Da du brai Rütgers	181
3	Spectre RMN 1H: calcul du Aa du brai Rütgers	182
4	Evolution des Da et Aa à 400°C en fonction du temps pour les brais..... Rütgers, A240 et du charbon Merlebach	185
5	Spectre RMN 1H des calculs des Aa des différentes molécules modèles....	186
6	Variation de Da/Aa et le rang du charbon	188