



HAL
open science

Etude de la modification du comportement thermique des brais et des mélanges brai/coke par le soufre

Thierry Zimny

► **To cite this version:**

Thierry Zimny. Etude de la modification du comportement thermique des brais et des mélanges brai/coke par le soufre. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1993. Français. NNT: 1993METZ015S . tel-01775428

HAL Id: tel-01775428

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775428>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

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>

THESE

Présentée à l'Université de METZ

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention CHIMIE, CHIMIE-PHYSIQUE

par

Thierry ZIMNY

ETUDE DE LA MODIFICATION DU
COMPORTEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET
DES MELANGES BRAI/COKE PAR LE SOUFRE

defendue le 30 novembre 1993 devant la commission d'examen:

M. AUNE:	Professeur, Université d'AIX-MARSEILLE (Rapporteur)
M. DJEGA-MARIADASSOU:	Professeur, Université de PARIS VI
M. FIXARI:	Chargé de recherche, CNRS VERNAISON
M. FURDIN:	Professeur, Université de NANCY I (Rapporteur)
M. MACHNIKOWSKI:	Maître de Conférence, Université de WROCLAW
M. F. MULLER:	Professeur, Université de METZ
M. TAHON:	Professeur, Université de METZ
M. WEBER:	Professeur, Université de METZ (Directeur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420443 5

Nb 79053.

THESE

Présentée à l'Université de METZ

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention CHIMIE, CHIMIE-PHYSIQUE

par

Thierry ZIMNY

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19930475
Cote	S/M ₃ 93/15
Loc	Magasin

ETUDE DE LA MODIFICATION DU
COMPORTEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET
DES MELANGES BRAI/COKE PAR LE SOUFRE

Soutenue le 30 novembre 1993 devant la commission d'examen:

J.P. AUNE:	Professeur, Université d'AIX-MARSEILLE (Rapporteur)
G. DJEGA-MARIADASSOU:	Professeur, Université de PARIS VI
B. FIXARI:	Chargé de recherche, CNRS VERNAISON
G. FURDIN:	Professeur, Université de NANCY I (Rapporteur)
J. MACHNIKOWSKI:	Maître de Conférence, Université de WROCLAW
J.F. MULLER:	Professeur, Université de METZ
B. TAHON:	Directeur du CRDG, SAINT-GERVAIS
J.V. WEBER:	Professeur, Université de METZ (Directeur de thèse)

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser, dirigé par Monsieur Muller, professeur à l'Université de Metz. Je le remercie vivement pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur Jean Victor Weber, professeur à l'Université de Metz. Au cours de ces trois années, j'ai pu apprécier ses compétences scientifiques, ses qualités humaines mais également son sens de l'humour notamment pendant la rédaction de ce mémoire. Je lui suis également reconnaissant de la confiance qu'il me porte.

Mes remerciements vont également à Messieurs Furdin, Professeur à l'Université de Nancy I et Aune, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, qui ont été les rapporteurs de ce travail.

Ce travail a bénéficié de la collaboration de Monsieur Fixari pour les analyses pyrooxydatives. Qu'il soit ici vivement remercié.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Djega-Mariadassou, directeur du PICS, pour me permettre de présenter mes travaux à la réunion annuelle du PICS en Pologne, ainsi qu'à Monsieur Machnikowski, qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire de Wroclaw.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Tahon, directeur du CRDG, d'avoir accepté de juger ce travail. Je ne saurais oublier Messieurs Dreyfus puis Souffrey qui ont été mes correspondants successifs à la SERS ainsi que Madame Jeanroy pour les microscopies optiques.

Je remercie également Monsieur Paquer, directeur du Laboratoire de Chimie Organique, de m'avoir accepté en DEA ainsi que Messieurs Mielosinski et Schneider, Maîtres de Conférence, et Monsieur Gruber, Professeur. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Faller qui fut le tuteur de mon monitorat d'enseignement supérieur durant trois ans. Je ne saurais oublier Mademoiselle Lucas pour la multitude de services qu'elle m'a rendus.

Mes remerciements vont également à mes camarades chercheurs et plus particulièrement Benoît Kubler, Philippe Hollinger et Pierre Bahé pour leur éternelle bonne humeur.

A Messieurs Millon, Maître de Conférence à l'Université de Metz, et Swistek, Maître de Conférence à l'Université de Nancy I, avec lesquels j'ai eu des discussions passionnées et pas toujours scientifiques.

Enfin, je voudrais exprimer à mon épouse toute ma reconnaissance. Qu'elle voit ici la marque de mon affection.

Moi, je t'aime, Chicouy, et je ne t'oublierai jamais -

AVANT PROPOS

Ce travail est consacré à l'étude du rôle du soufre sur le comportement thermique des brais et des mélanges brailcoke.

Il a été réalisé dans le cadre d'un contrat de recherche industriel avec la société SERS mais également grâce au soutien financier du PICS Franco-Polonais du PIRSEM (CNRS).

Les nombreux objectifs visés par cette thèse nous ont conduits à développer un certain nombre de collaborations nationales et internationales. La caractérisation chromatographique des brais a été effectuée en liaison avec le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de Talence (Docteur FELIX). L'étude du comportement thermique par analyse pyrooxydative a été faite en collaboration avec le Docteur FIXARI du Laboratoire de matériaux organiques du CNRS de Vernaison. Le suivi des fonctions soufrées par Réduction Programmée en Température a été réalisé en liaison avec le Docteur SNAPE de l'Université de Strathclyde et avec le Laboratoire M. Letort du CNRS de Nancy pour la partie spectroscopie XPS (Docteur ALNOT).

Enfin, je préciserai que deux collaborations importantes ont été effectuées dans le cadre de stages. La caractérisation des cokes par chromatographie gazeuse inverse a été réalisée au Centre de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides de Mulhouse dans le laboratoire du Docteur PAPIRER et avec le soutien du Docteur BALARD. Ce stage a bénéficié du soutien financier de la SERS. La microscopie optique in situ sur banc chauffant a été effectuée à l'Institut Technologique de Recherche sur le Charbon et le Pétrole de l'Université de Wroclaw (Pologne), en collaboration avec le Docteur MACHNIKOWSKI. Ce stage a été financé dans le cadre de la collaboration Franco-Polonaise par le PICS Carbochimie et environnement du PIRSEM.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : <i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
A) ORIGINE ET UTILISATION DES BRAIS	4
1) LA MATIERE PREMIERE/ LE CHARBON	4
1.1) Introduction	4
1.2) La pyrolyse	4
2) LES BRAIS	5
2.1) Introduction	5
2.2) Caractéristiques générales des brais	7
2.3) Principales utilisations des brais	7
3) TRAITEMENT THERMIQUE D'UN BRAI	10
3.1) La mésophase	11
3.2) Rôle des QI primaires sur la carbonisation	15
3.3) Rôle des additifs sur la carbonisation	16
B) LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES BRAIS	20
1) LES TESTS DE CARACTERISATION INDUSTRIEL	20
1.1) Le point de ramollissement	20
1.2) Le carbone fixe	21
1.3) Le taux de cendre	21
1.4) La teneur en résines	22
1.5) L'analyse élémentaire	23

2) LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES BRAIS	23
2.1) Le fractionnement du brai	23
2.2) Etudes structurales du brai et de ses fractions	24
2.2.1) Les techniques chromatographiques	25
2.2.2) Les techniques spectroscopiques	27
2.2.3) Les techniques thermiques	30
2.2.4) Les techniques de microscopie	31
3) DETERMINATION DES STRUCTURES SOUFREES DANS LES BRAIS	32
3.1) La spectroscopie ESCA	33
3.1.1) Principe et généralité sur la méthode	33
3.1.2) Application à l'étude des matériaux carbonés	34
3.2) La spectrométrie EXAFS	35
3.2.1) Principe de la méthode	35
3.2.2) Domaines d'applications	36
3.3) La GC/MS	36
3.4) Les méthodes OPT/RPT	37
3.5) Dosage des structures soufrées par chromatographie et/ou oxydation	38
3.6) Conclusions	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41

CHAPITRE 2: REACTIVITE THERMIQUE DES MELANGES BRAI/SOUFRE

INTRODUCTION	47
A) ANALYSE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS	48
1) CARACTERISATION INDUSTRIELLE DES BRAIS	48
2) L'EXTROGRAPHIE	49
3) ANALYSES DES FRACTIONS	50
3.1) Analyse élémentaire	50
3.2) RMN des fractions	51

3.3) Analyse pyro oxydative des résidus	84
3.4) Microscopie optique des résidus	85
3.5) Conclusions	86
4) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE D'UN BRAI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	88
4.1) Etude du brai KS 70	88
4.1.1) Bilan massique des manipulations	89
4.1.2) Rendement d'extraction	89
4.1.3) Analyse élémentaire des extraits NMP insolubles	91
4.1.4) Analyse thermogravimétrique des extraits NMP insolubles	91
4.1.5) Analyse pyrooxydante des extraits insolubles	94
4.1.6) Microscopie optique des extraits NMP insolubles	96
4.2) Etude des fractions d'extrographie F1 et F2 du brai	97
4.2.1) Bilan massique du traitement thermique	97
4.2.2) rendement d'extraction à la NMP des résidus	97
4.2.3) Analyse élémentaire des extraits insolubles dans la NMP	98
4.2.4) Analyse thermogravimétrique des extraits NMP insolubles	99
4.2.5) Analyse pyrooxydative des extraits NMP insolubles	100
4.3) Conclusions	101
C) ETUDE DE LA FORMATION DE MESOPHASE PAR MICROSCOPIE IN SITU	102
D) EVOLUTION DES STRUCTURES SOUFREES AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE	106
1) DOSAGE DU SOUFRE PAR SPECTROSCOPIE XPS	106
1.1) Application aux extraits NMP insolubles	107
1.2) Application à différents résidus de carbonisation	110
2) REDUCTION PROGRAMMEE EN TEMPERATURE DES RESIDUS B16 ET B80/18	112
E) CONCLUSIONS	115

4) COMPORTEMENT THERMIQUE DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE 52

B) COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/SOUFRE 53

1) ETUDE EN FONCTION DES POURCENTAGES EN SOUFRE 54

1.1) Analyse élémentaire des résidus 56

1.2) Infrarouge à Transformée de Fourier des résidus 57

1.3) L'analyse thermogravimétrique des résidus 57

1.4) L'analyse pyrooxydative des résidus 59

1.5) Analyse des résidus par spectrométrie de masse à transformée de Fourier 62

1.6) Conclusions 63

2) ETUDE EN FONCTION DES DIFFERENTES LOIS DE CHAUFFE ET DE L'ORIGINE DES BRAIS 65

2.1) Etude des mélanges brai KS80 /soufre en fonction des lois de chauffe 65

2.1.1) Analyses élémentaires 67

2.1.2) ATG des résidus 68

2.1.3) Analyse pyrooxydative des résidus 70

2.1.4) Conclusions 72

2.2) Etude du comportement thermique des quatre brais en mélange avec du soufre à 420°C 73

2.2.1) Analyses élémentaires des résidus 74

2.2.2) Analyse thermogravimétrique des résidus 75

2.2.3) Analyse pyrooxydante des résidus 76

2.2.4) La microscopie optique des résidus 79

2.2.5) Etudes des résidus par microsonde X 82

3) ROLE DES QII DANS LA CARBONISATION 83

3.1) Analyse élémentaire des résidus 84

3.2) Analyse thermogravimétrique des résidus 84

CHAPITRE 3: REACTIVITE THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE/SOUFRE

INTRODUCTION	123
A) CARACTERISTIQUES INDUSTRIELLES DES COKES	124
B) LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE (CGI)	125
1) CGI: RAPPEL THEORIQUE	125
1.1) Généralités	125
1.2) Les forces de van Der Waals	126
1.3) La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie	127
2) RESULTATS ET DISCUSSIONS	130
3) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	133
4) CONCLUSIONS	134
C) EXTRACTION INVERSE	137
1) ETUDE DU BRAI KS 80: METHODOLOGIE	137
1.1) Bilans d'extraction	138
1.2) Analyse des fractions solubles	140
1.2.1) CG/MS des fractions hexanes solubles	141
1.2.2) Analyse thermogravimétrique des fractions hexane et toluène solubles	142
1.2.3) Chromatographie liquide haute pression des fractions hexane solubles	144
2) ETUDE DE L'EXTRACTION DES BRAIS 70, 90 ET 90A	144
2.1) Bilan d'extraction	144
2.2) Analyse GC/MS des fractions hexane solubles	145
3) EXTRACTION DU BRAI KS 70: EFFET DE LA DILUTION	147
3.1) Bilan d'extraction	147
3.2) Analyse GC/MS des fractions hexane solubles	147
4) CONCLUSIONS	148

D) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE/SOUFRE	149
1) BILAN MATIERE	150
2) ANALYSE ELEMENTAIRE DES RESIDUS	151
3) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES RESIDUS	152
4) ANALYSE PYROOXYDATIVE DES RESIDUS	153
5) ETUDE DES RESIDUS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	155
6) ETUDE DES RESIDUS PAR MICROSONDE X	158
7) CONCLUSIONS	159
E) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE PAR MICROSCOPIE IN SITU	160
F) CONCLUSIONS	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
CONCLUSION GENERALE	170
ANNEXES	173

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'étudier le rôle du soufre sur le comportement thermique des brais, et des mélanges brai/coke. D'un point de vue industriel, l'addition de soufre a notamment pour but d'augmenter les masses de résidus carbonés dans les procédés de pyrolyse et donc d'éviter certaines étapes d'imprégnation. D'autre part, l'addition de soufre semble avoir une influence positive sur les propriétés mécaniques du graphite. Ce sujet est vaste et englobe des phénomènes très différenciés, correspondants aux procédés industriels de fabrication du graphite, ce sont :

- le malaxage et le filage des produits: étape de ramollissement du brai, d'enrobage du coke et de mise en forme des crus. La température est de l'ordre de 140°C et les produits sont soumis à de fortes pressions ;
- la pyrolyse : étape de cokéfaction jusqu'aux environs de 800°C. La structure solide est fixée. Différentes étapes d'imprégnation permettent la densification des produits ;
- la graphitisation : la température est alors portée à 3000°C. Les derniers hétéroatomes sont éliminés et la croissance cristalline entre 2000 et 3000°C permet l'obtention du graphite.

Dans chacune des étapes des procédés, les phénomènes physiques et chimiques sont différents, mais sont importants à préciser pour les propriétés du graphite. Le rôle d'un additif, comme le soufre, doit donc être étudié dans tous ces cas.

Dans ce travail, nous nous sommes volontairement limité aux phénomènes se produisant à une température inférieure à 420°C, c'est à dire correspondant aux étapes de malaxage et filage jusqu'à formation de la texture des solides. Il est évident que l'évolution des fonctions soufrées joue un rôle dans le traitement thermique à des températures supérieures à 420°C, sur la porosité ou les propriétés mécaniques et physiques (fissuration, phénomène de retrait) des solides résultants, cependant d'un point de vue chimique, les mécanismes les plus importants sont terminés à partir de la formation de la structure des solides.

Il nous a semblé logique d'étudier dans un premier temps l'évolution du comportement thermique des mélanges brai/soufre. L'action du soufre peut être rapprochée dans ce cas de la

vulcanisation et conduit à des solides non solubles par réticulation. Les moyens d'investigation des évolutions chimiques dans ces mélanges excluaient donc les techniques classiques de chromatographie. Nous avons donc choisi d'adapter des analyses thermiques (comme l'analyse pyrooxydative ou la réduction programmée en température) ainsi que des méthodes spectroscopiques (XPS par exemple) pour atteindre cet objectif.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à caractériser les cokes et les brais afin de préciser les influences des propriétés de ceux-ci sur leurs comportements thermiques et notamment sur les textures des solides obtenus après pyrolyse. Il faut rappeler que les choix industriels des brais et des cokes sont encore largement empiriques et que, par exemple, le rôle des interfaces brai/coke sur les propriétés mécaniques des solides est encore mal connu. De plus, les relations entre propriétés physico-chimiques des brais et des cokes, et interface coke/brai sont peu étudiées. On peut donc concevoir que l'action du soufre perturbe le comportement thermique des brais, donc des mélanges brai/coke. Le degré de complexité de l'étude augmente dans ce dernier cas, car on peut imaginer des interactions brai/soufre, coke/brai et brai/coke/soufre.

Ce travail présentera donc dans le premier chapitre une revue bibliographique scindée en deux parties principales. Dans la première, après un bref rappel sur l'origine des brais, les étapes essentielles de leurs pyrolyses sont illustrées par les travaux les plus importants. Un point sur les études concernant l'influence du soufre est également présenté. Dans une deuxième partie, les méthodes d'analyses les plus courantes sont détaillées avec une attention plus particulière pour celles que nous avons employées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du comportement thermique des mélanges brai/soufre. De nombreux problèmes sont alors posés. Nous tenterons de répondre aux questions suivantes: *Quelle est l'influence du pourcentage en soufre, des lois de chauffe? Quelles sont les caractéristiques chimiques du brai qui influencent fortement la réactivité des mélanges? Comment évoluent les textures optiques des résidus? Quel est dans ce cas le rôle du soufre?...*

Quatre brais industriels ont été utilisés dans cette étude et caractérisés classiquement. Les techniques analytiques mises en oeuvre sont essentiellement basées sur des méthodes thermiques et la microscopie optique.

L'utilisation industrielle du soufre pose évidemment la question de la protection de l'environnement. L'action déshydrogénante du soufre est connue sur les structures hydroaromatiques et provoque l'émission massive d'hydrogène sulfuré qu'il est nécessaire de quantifier. De plus, la stabilité thermique des fonctions soufrées et leurs évolutions doivent être précisées. Nous avons donc réalisé cette étude par spectroscopie et analyses thermiques.

Enfin dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'effet de l'addition de coke. Il est connu que la présence d'un solide perturbe le comportement thermique des brais. L'interface brai/coke qui apparait est alors le siège de phénomènes physico-chimiques particuliers que nous tenterons de comprendre. Dans ce chapitre, nous utilisons une approche physique des interfaces par l'étude des énergies et morphologies de surface de trois coques commerciaux d'origines différentes. Pour l'approche chimique, nous développons une méthode basée sur l'extraction aux solvants sélectifs d'un brai préalablement adsorbé sur un coke. Enfin le comportement thermique des mélanges brai/coke/soufre est étudié par analyses thermiques et microscopie optique.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A) ORIGINE ET UTILISATIONS DES BRAIS

1) LA MATIERE PREMIERE: LE CHARBON

1.1) Introduction

Le charbon est à l'heure actuelle la source d'énergie fossile dont les ressources mondiales estimées sont les plus importantes (environ 700 milliards de tonnes récupérables) (1). Après avoir été la matière première de l'industrie chimique du début du siècle, le charbon fut progressivement remplacé par des sources d'énergie plus facilement utilisables comme le gaz, le pétrole ou plus récemment l'énergie nucléaire. La combustion reste encore la principale voie d'utilisation du charbon avec 40% de la demande énergétique mondiale couverte (2). La cokéfaction absorbe quant à elle 20% de la production mondiale et permet de fournir comme coproduits les goudrons, base de l'industrie carbochimique (1). D'autres voies de valorisation comme l'hydroliquéfaction ou la gazéification n'ont pas dépassé à l'heure actuelle le stade pilote ou sont mises en sommeil (à l'exception du procédé Fischer-Tropsch utilisé en Afrique du sud).

1.2) La pyrolyse

La pyrolyse entraîne la dismutation du charbon en une fraction riche en hydrogène, composée de matières volatiles (gaz et goudron) et un résidu solide riche en carbone (semi coke ou coke). Selon le procédé de conversion utilisé, nous pouvons distinguer la pyrolyse haute température (900-1300°C) et la pyrolyse basse température (500-700°C), cette dernière étant encore au stade de développement. La quantité et la composition chimique des volatils sont étroitement dépendantes de l'origine du charbon et des conditions de la pyrolyse (3,4). Pendant celle ci, le charbon subit une décomposition thermique par rupture de ses liaisons les moins stables. Les composés volatils formés subissent des réactions de craquage et recondensation en phase gazeuse. Les molécules organiques formées sont nettement plus aromatiques que le charbon initial. Les goudrons sont issus de la condensation des matières volatiles.

2) LES BRAIS

2.1) Introduction

Les goudrons issus de la cokerie sont décantés puis distillés pour fournir des produits de base de l'industrie chimique. Il faut noter que ces goudrons ne sont jamais entièrement redistillables bien que provenant de la condensation d'une phase vapeur. Le bilan matière classique d'une distillation est fournie par la figure I.1. Les brais charbonniers sont les résidus de la distillation des goudrons de cokéfaction et représentent environ 50% en masse. Leur composition chimique est liée à la technologie et aux traitements thermiques dont ils sont issus. Par exemple, l'origine des goudrons basse température ou haute température est importante. Donc des brais de caractéristiques modulables peuvent être obtenus suivant la nature du traitement thermique.

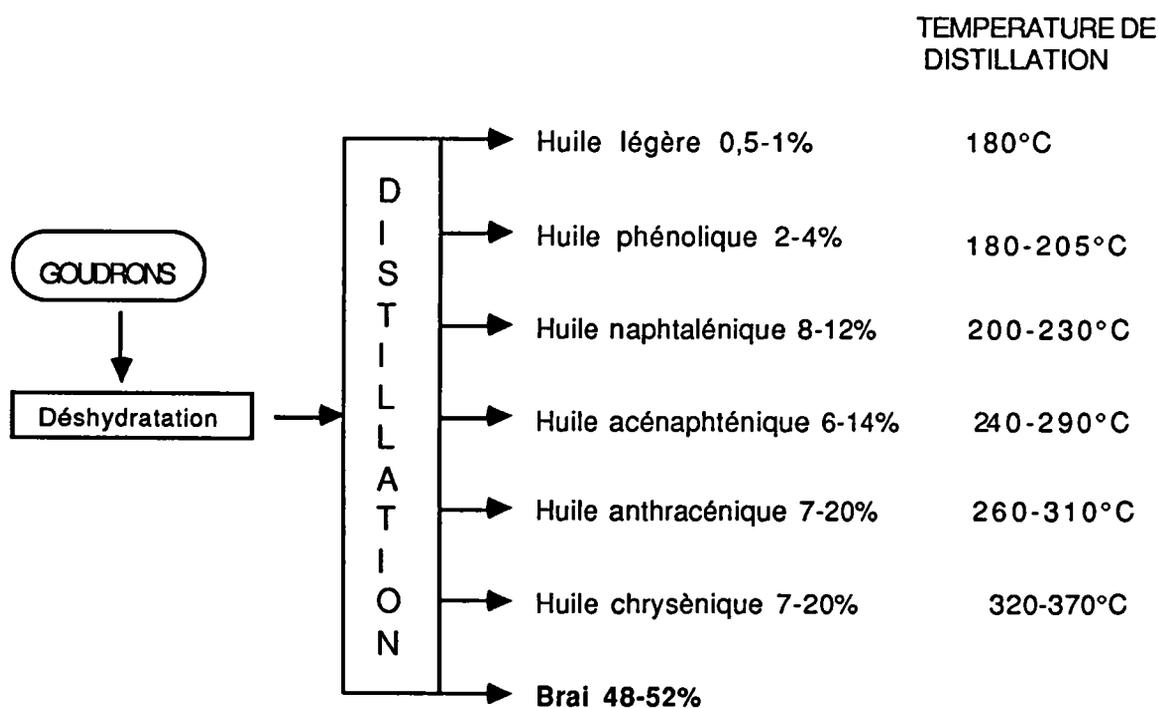
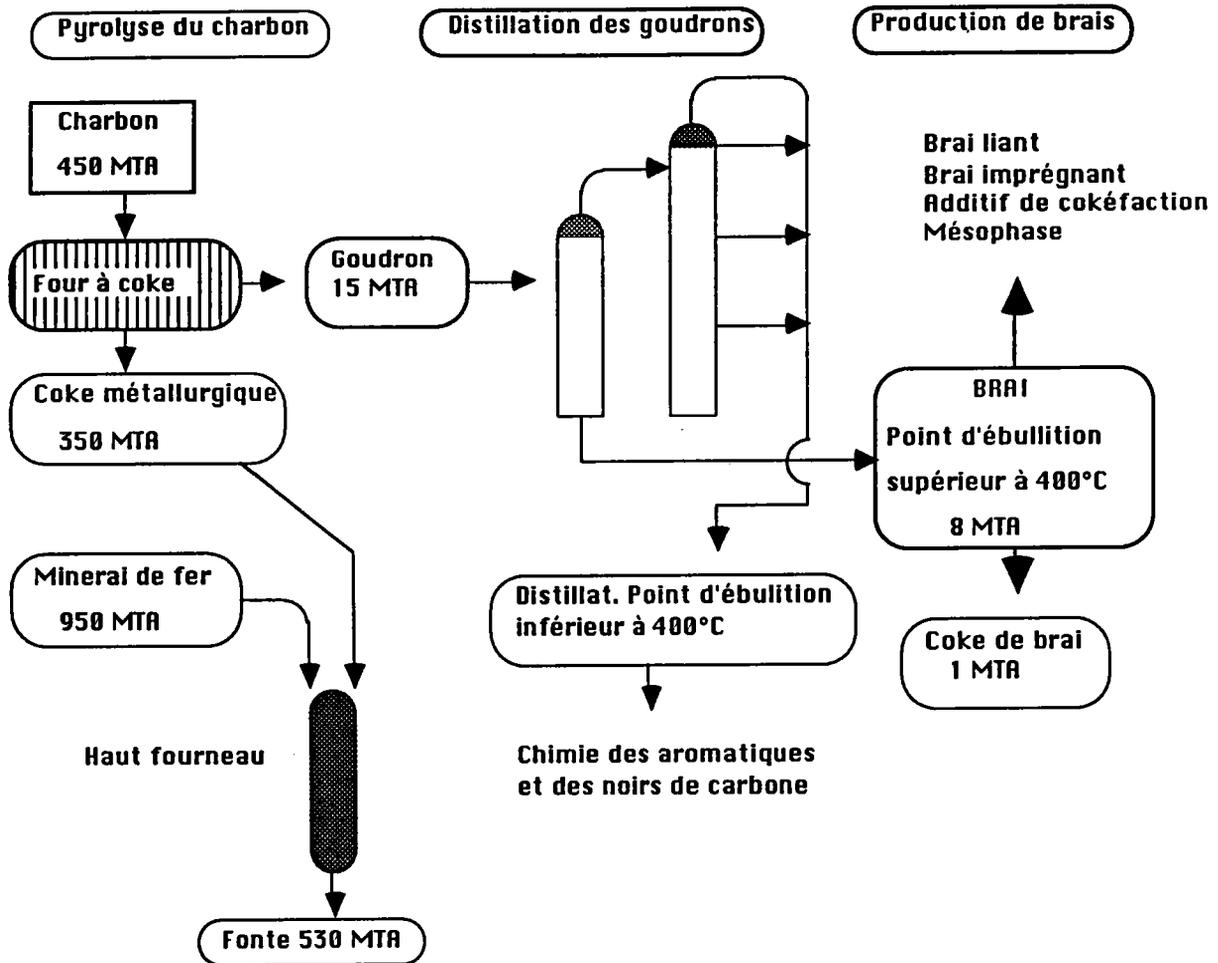


Figure I.1: Bilan massique de la distillation des goudrons.

La composition du brai est donc liée à celle des goudrons qui elle même dépend du régime de marche de la cokerie. Schématiquement, plus la demande en coke sera grande, plus la production

sera accélérée et plus les goudrons seront craqués ce qui conduira à une plus forte aromaticité des brais (5,6). La figure I.2 résume et chiffre la production en amont et en aval des brais charbonniers.



MTA: Million de tonnes par an (Production mondiale en 1989)

Figure I.2: Production et utilisation des brais (9).

Nous avons décrit ci-dessus les processus d'obtention des brais charbonniers de cokerie. Cependant, de nombreux produits lourds charbonniers et pétroliers sont appelés "brais" par extension. Ainsi, des résidus lourds, obtenus dans les différents procédés d'hydropyrolyse ou de gazéification des charbons sont appelés "brais". Ces produits présentent d'intéressantes propriétés dans certains cas comme une forte teneur en hydrogène pour les brais

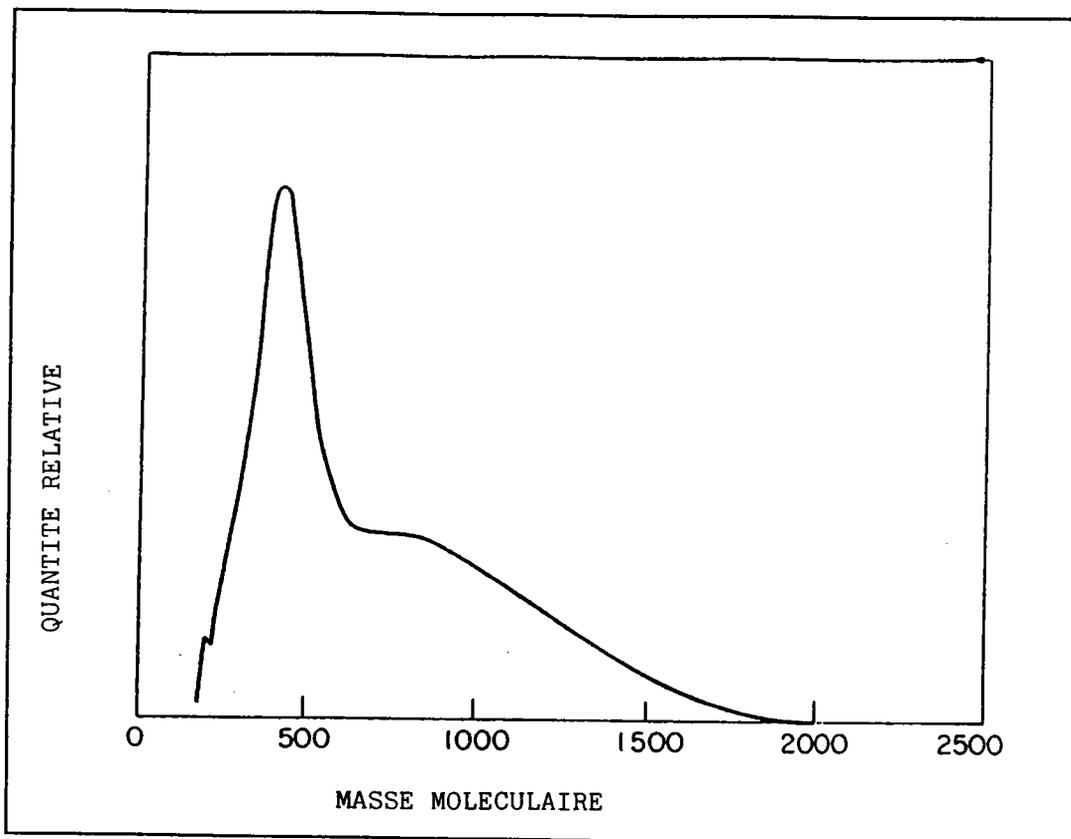


Figure I.3: Distribution des masses molaires d'un brai mesurées par chromatographie par perméation de gel dans la quinoléine (7).

d'hydropyrolyse, ou une forte teneur en phénols pour les résidus de gazéification. Les brais pétroliers rassemblent des résidus différents provenant de divers procédés. Citons le craquage thermique, la viscoréduction, le réformage ou encore le soufflage à l'air. De plus dans certains cas, des mélanges permettent d'obtenir des produits à propriétés contrôlées. Les brais pétroliers de compositions chimiques sensiblement différentes des brais charbonniers ont d'intéressantes utilisations, par exemple comme précurseurs de fibres de carbone. Dans la suite, nous n'utiliserons et n'étudierons que des brais charbonniers obtenus par distillation de goudrons de cokerie.

2.2) Caractéristiques générales des brais

Les brais sont à température ambiante des solides noirs qui se ramollissent et passent par une phase plastique lorsqu'ils sont chauffés. Le point de ramollissement (point de Kramer Sarnov ou Ring and Ball index) évolue en fonction du degré de maturation thermique du brai c'est à dire le temps et la température de la distillation des goudrons. Lorsque ceux-ci sont refroidis, ils se solidifient sans cristalliser. Leurs spectres moléculaires sont très étendus et varient de 200 à plus de 2000 (figure I.3). Ils sont composés de mélange de plusieurs milliers de molécules: hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés alkylés et/ou hétéroatomiques (dérivés du pyrrole, furane, thiophène, pyridine...), d'oligomères aromatiques et d'une fraction variable (environ 10 à 20% en poids) de composés de structures encore non définies. Les compositions des brais conduisent à des zones de ramollissement plutôt qu'à un point de fusion bien défini (8).

2.3) Principales utilisations des brais

La production mondiale annuelle de brai est à l'heure actuelle d'environ 8 millions de tonnes. Leurs utilisations industrielles sont très variées et sont résumées sur la figure I.4.

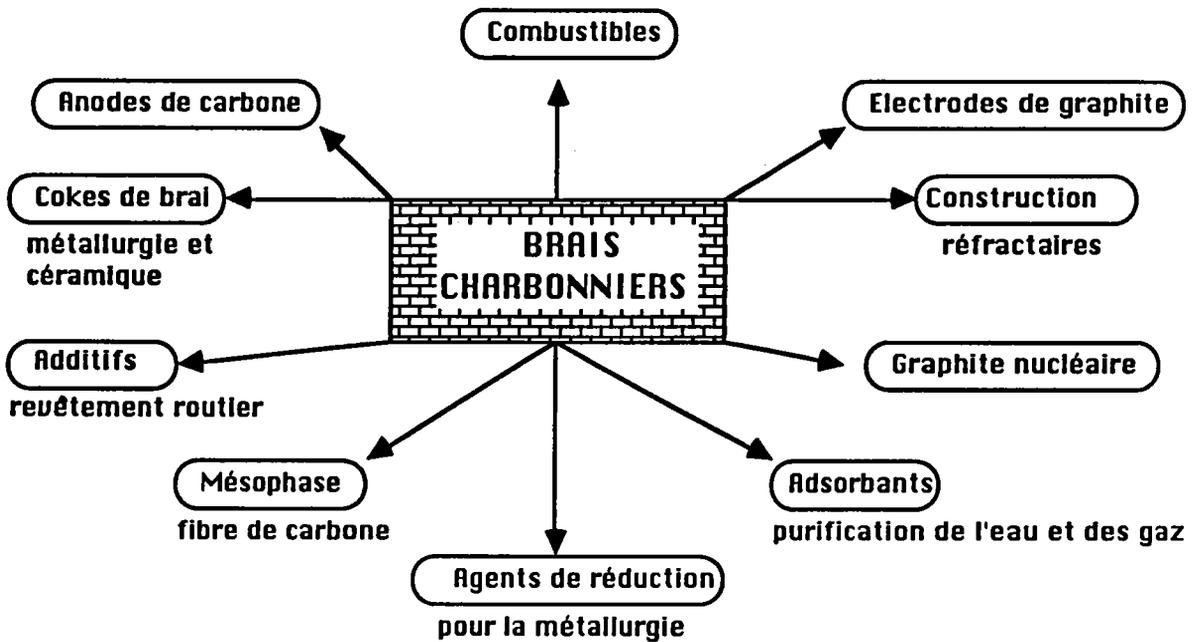


Figure I.4. Utilisations industrielles des brais (9).

Ces applications nécessitent des caractéristiques physico-chimiques bien précises. Cependant, le tonnage le plus important est l'utilisation du brai comme liant dans la fabrication des électrodes en carbone et plus généralement les pièces en graphite (environ 95% de la quantité de brais produite).

Les électrodes de carbone ou de graphite sont utilisées dans l'industrie électrochimique et en particulier dans la production d'aluminium. Dans tous les cas, une électrode est formée par un solide carboné (coke) et un liant (brai) qui sont pressés et pyrolysés dans des proportions proches de 70 et 30% en poids respectivement. Le schéma général de fabrication est donné dans la figure I.5.

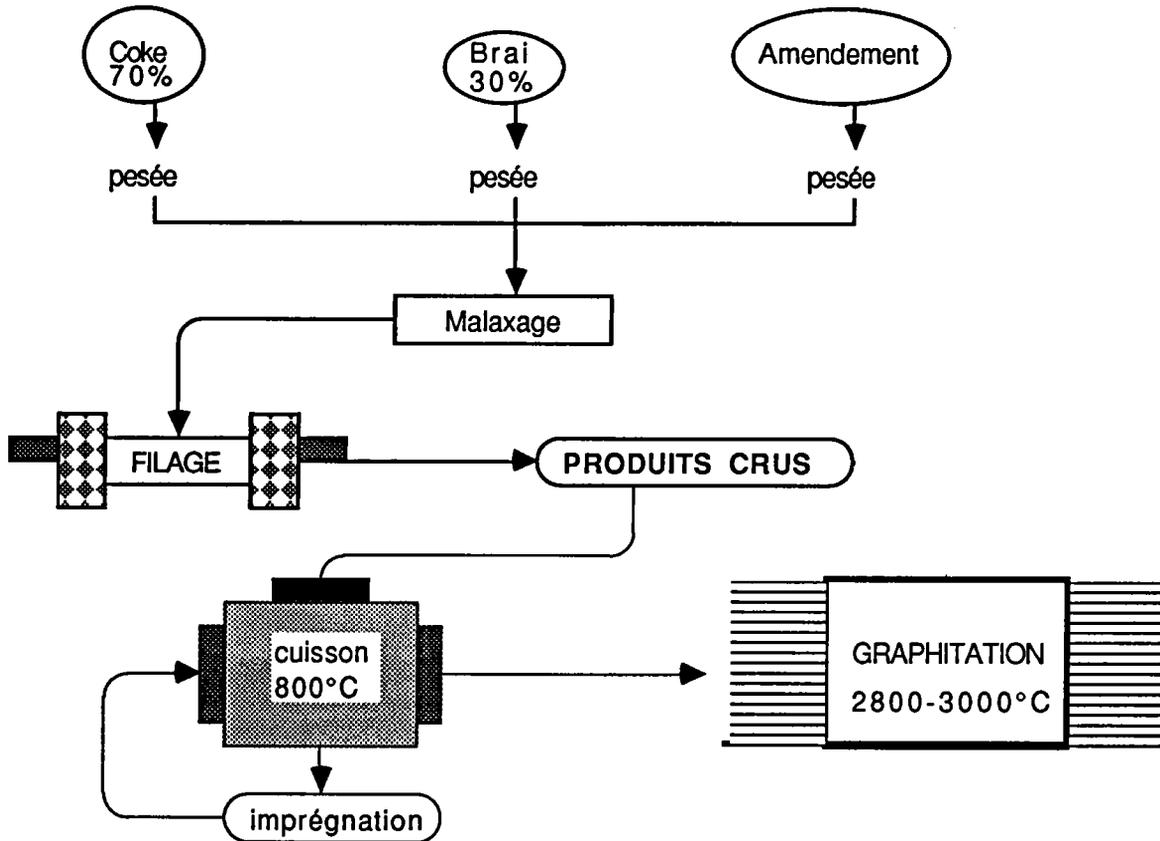


Figure I.5: Schéma général de la fabrication du graphite.

Selon la température finale atteinte lors de la pyrolyse, on obtiendra des produits carbonés (900 à 1400°C) ou du graphite (2800 à 3000°C). Par exemple, les anodes pour l'industrie de l'aluminium sont des produits cuits à 1400°C. Ils sont consommables en électrolyse à raison de 400 kg d'anode par tonne d'aluminium. Les cathodes sont généralement en graphite et leur dégradation est moindre (durée de vie d'environ 7 ans). Les qualités des produits graphités sont:

- bonne conduction du courant (50000 Ampères pour des électrodes de section 600 mm),
- tenue aux chocs thermiques,
- tenue mécanique nécessaire pour des colonnes de 6 à 7 mètres de haut.

Les brais utilisés dans ce cas sont généralement caractérisés par une forte aromaticité (supérieure à 90%) c'est à dire la proportion de carbone dans un état électronique sp^2 , un important pourcentage en carbone fixe proche de 50%, c'est à dire le pourcentage de résidu carboné après cokéfaction, et une température de ramollissement comprise entre 60 et 110°C nécessaire pour le malaxage et le filage. Ces trois caractéristiques sont étroitement corrélées (96).

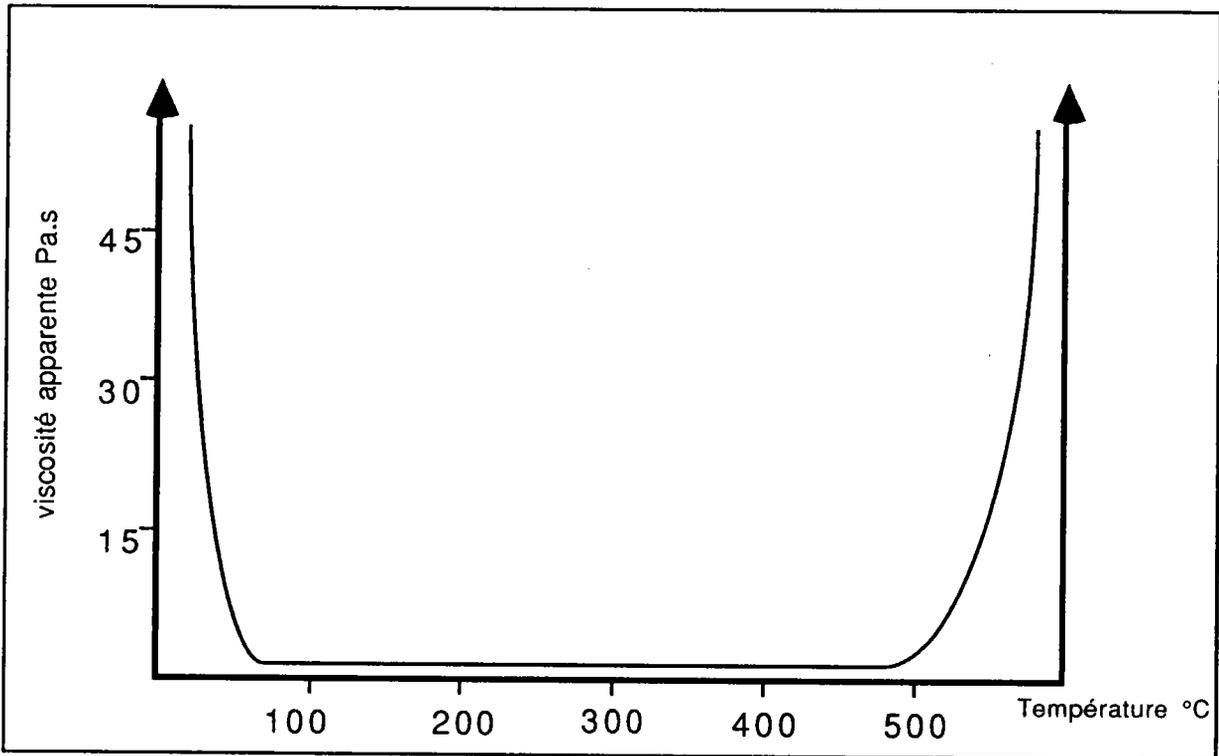


Figure I.6: Evolution de la viscosité apparente d'un brai de houille lors de la pyrolyse (12).

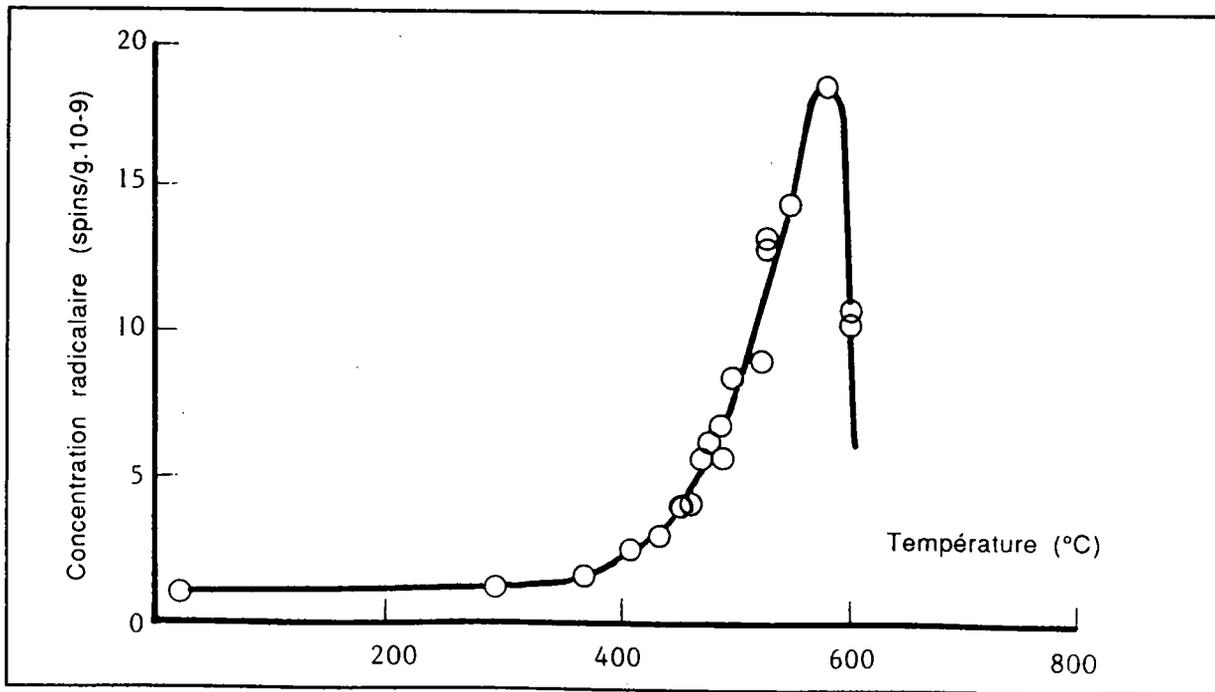


Figure I.7: Concentration radicalaire dans un brai charbonnier pyrolysé, mesurée en RPE, à une vitesse de chauffe de 1°C/mn (14).

3) TRAITEMENT THERMIQUE D'UN BRAI

Les différents procédés de la valorisation des brais passent presque toujours au moins par un stade de pyrolyse. C'est pourquoi nous insisterons ici sur les mécanismes de la pyrolyse des brais, et le rôle de différents facteurs (température, pression, additifs). Le brai subit différentes transformations chimiques et physiques au cours de son traitement thermique pour arriver à un solide infusible appelé semi coke (vers 500°C). La première étape est le passage du brai par une phase plastique. La viscosité est alors minimum dans une zone de température comprise entre 100 et 500°C dépendant de la composition chimique du brai (figure I.6). Entre 300 et 500°C, il y a départ de matières volatiles primaires. Les traitements thermiques entre 400 et 500°C conduisent à une augmentation de la viscosité et finalement à l'obtention d'un solide (semi-coke). C'est dans cette carbonisation primaire que se produisent toutes les transformations classiques responsables des textures et microtextures conférant aux carbonisats leurs propriétés physiques ultérieures (10). La solidification du milieu s'accompagne du développement d'une porosité liée aux fortes évolutions de volatils et de la viscosité (11-13). A partir de 400°C, le brai est le siège de réactions radicalaires (figure I.7), la recombinaison des radicaux libres forme des structures aromatiques très condensées de grandes masses moléculaires et finalement une structure solide tridimensionnelle par réticulation. Au dessus de 500°C, des évolutions chimiques mineures se produisent. Cette étape se termine avec le départ des derniers hétéroatomes vers 2000°C (15). A cette température, les distorsions des couches aromatiques disparaissent (16) et la croissance cristalline se termine vers 3000°C avec la formation de graphite. La figure I.8 (page suivante) rappelle les différentes étapes de la transformation du brai en graphite par traitement thermique sous atmosphère inerte en fonction de la température.

Le comportement thermique des brais peut être modifié en modulant les différents paramètres de la pyrolyse comme la pression, la cinétique de chauffe ou encore l'addition d'adjuvants.

Il est maintenant bien connu que l'élaboration des graphites passe par la formation de la mésophase. Celle-ci est constituée initialement par des domaines sphériques anisotropes de type cristaux liquides. Elle se forme au cours de la carbonisation en phase liquide de composés organiques purs ou des brais charbonniers avant l'obtention des cokes et des graphites artificiels.

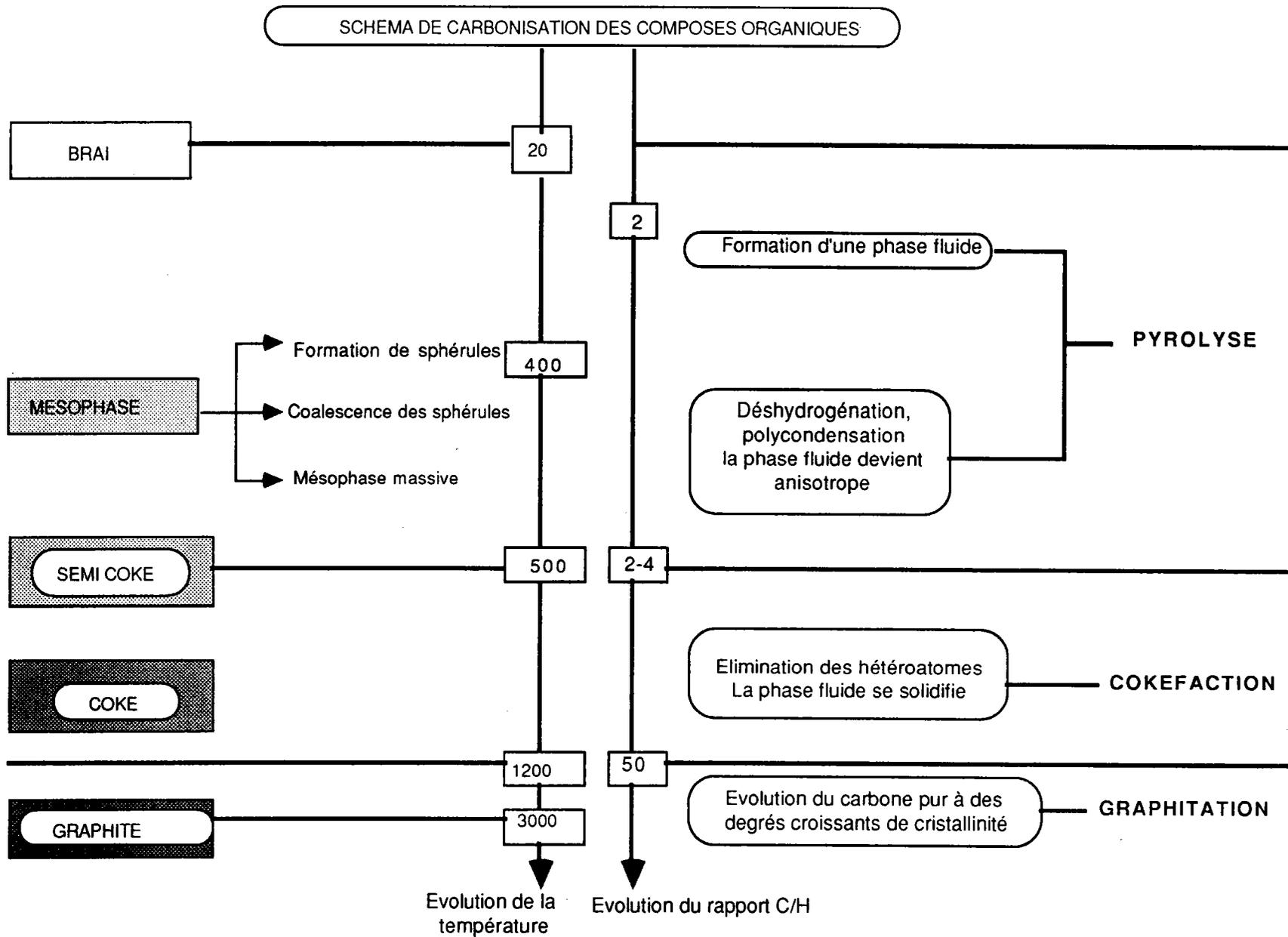


Figure I.8: Evolution des structures carbonées durant une pyrolyse

La mésophase apparaît entre 350 et 500°C, lorsque les molécules aromatiques polynucléaires du liquide de pyrolyse se condensent en larges molécules dont les masses moléculaires atteignent et dépassent 1000, ce qui rend le milieu de plus en plus visqueux. Ces sphérules, visibles au microscope optique en lumière polarisée (figure I.9, voir page suivante), ont des tailles de quelques microns et vont croître et coalescer. Les travaux de Blayden (90) et White et al. en 1969 (91) ont montré la corrélation étroite existant entre l'aptitude à la démixion de ces sphérules anisotropes et l'aptitude à la formation de grands domaines orientés graphitables dans les stades suivants du traitement thermique. De nombreux travaux (92-95) ont montré que le mécanisme de la graphitation d'un carbone se décrit par une série d'étapes correspondant à des transitions de phases bien définies et indépendantes de la nature du précurseur, les systèmes gardent jusqu'à leur état ultime une mémoire de leurs origines et celle de leurs processus de pyrolyse. En particulier les conditions de formation du feuillet de carbone, les défauts résiduels, la texture finale du matériau, ses propriétés macroscopiques, dépendent en partie des conditions de formation de la mésophase. Il est donc important d'approfondir les mécanismes de formation, et l'étude des propriétés de ces mésophases carbonées en cherchant en particulier à corréler les mécanismes chimiques de la carbonisation aux conditions de formation de la mésophase et à ses propriétés physiques et structurales.

3.1) La mésophase

* Définition

Ce sont Brooks et Taylor (17) qui ont observé, les premiers, l'apparition des domaines sphériques anisotropes de type cristaux liquides nématiques au sein d'une matrice liquide isotrope. La pyrolyse provoque une polymérisation déshydrogénative des molécules aromatiques qui explique l'augmentation de leurs masses moyennes d'environ 200 à plus de 900 (18). Cette condensation des molécules conduit à une augmentation de l'énergie de cohésion, entre molécules aromatiques, suffisante pour créer un système de cristaux liquides (24).

*Croissance et observation de la mésophase

Le chauffage d'un brai au voisinage de 400°C provoque l'apparition de sphérules

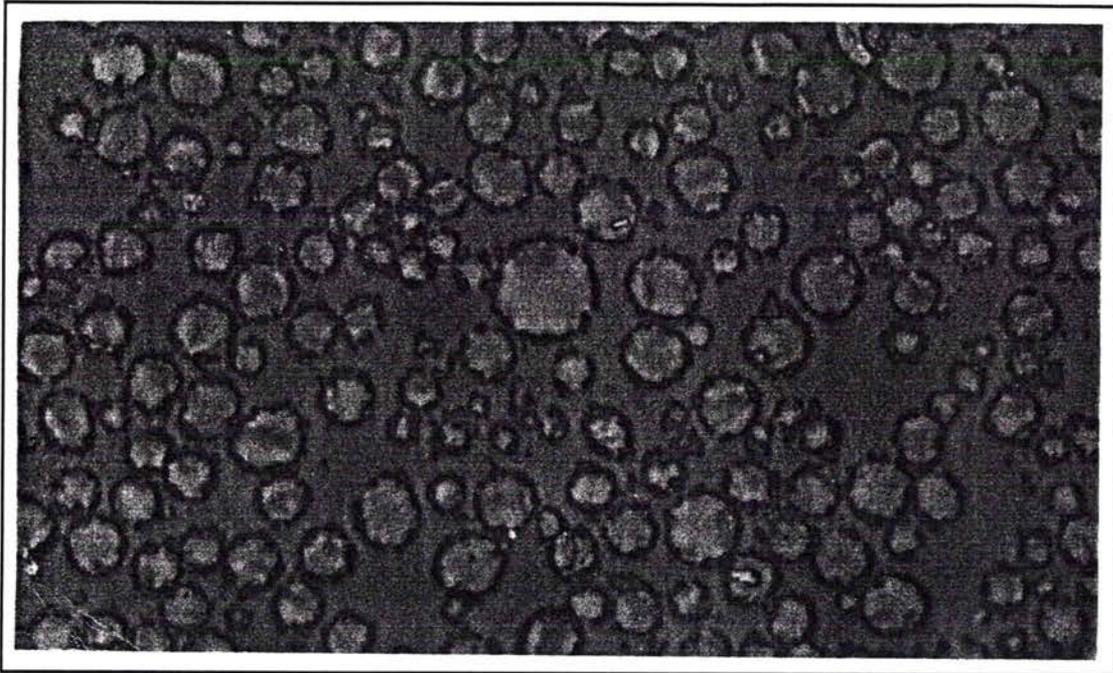


Figure I.9a: Sphérules de mésophase entourées de Q11 dans un brai traité thermiquement à 420°C

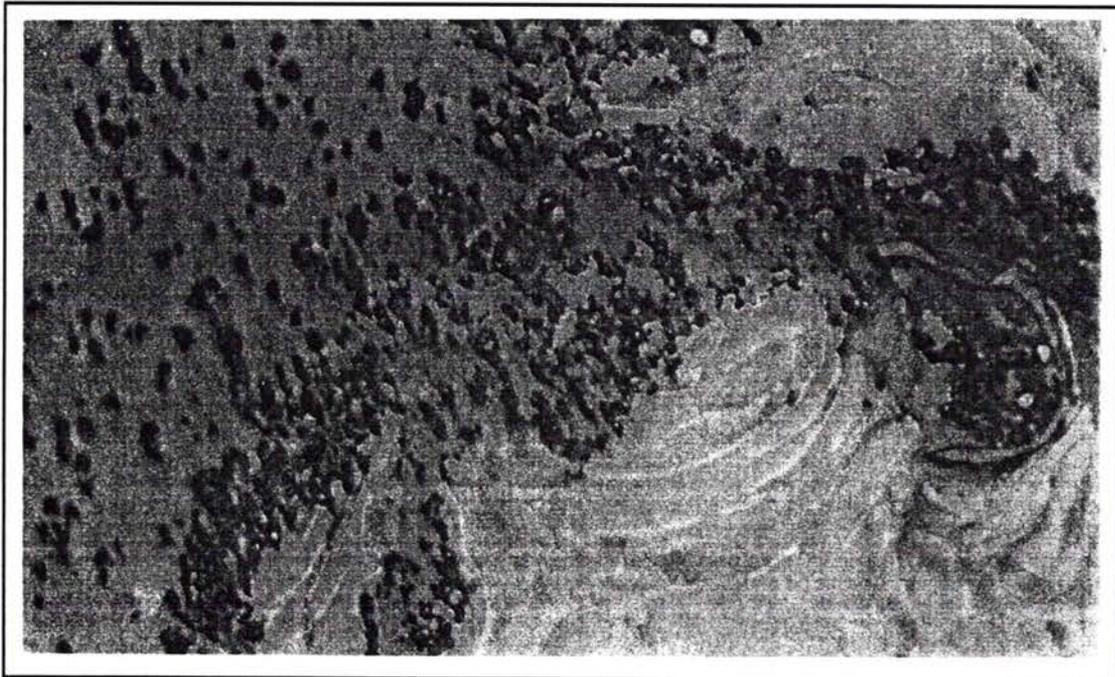


Figure I.9b: Mésophase massive (à droite) avec matrice isotrope contenant les Q11.

anisotropes de quelques dixièmes de microns de diamètre par démixtion de la matrice isotrope. Ces sphérules croissent par maintien ou élévation de la température. Lorsque deux sphérules se touchent, elles peuvent coalescer en maintenant une forme sphérique qui permet d'obtenir un système présentant un minimum d'énergie de surface (19). La microscopie optique "hot stage" en lumière polarisée associée à une caméra, a permis de bonnes observations de la coalescence (20,21). Le stade final de la coalescence des sphérules est la formation de mésophase massive. L'évolution de la mésophase vers le graphite durant la pyrolyse a été suivie par Marsh et Crawford (22). Le changement de structure en fonction de la température se déroule selon la figure I.10. Ce modèle a été confirmée par microscopie électronique à haute résolution.

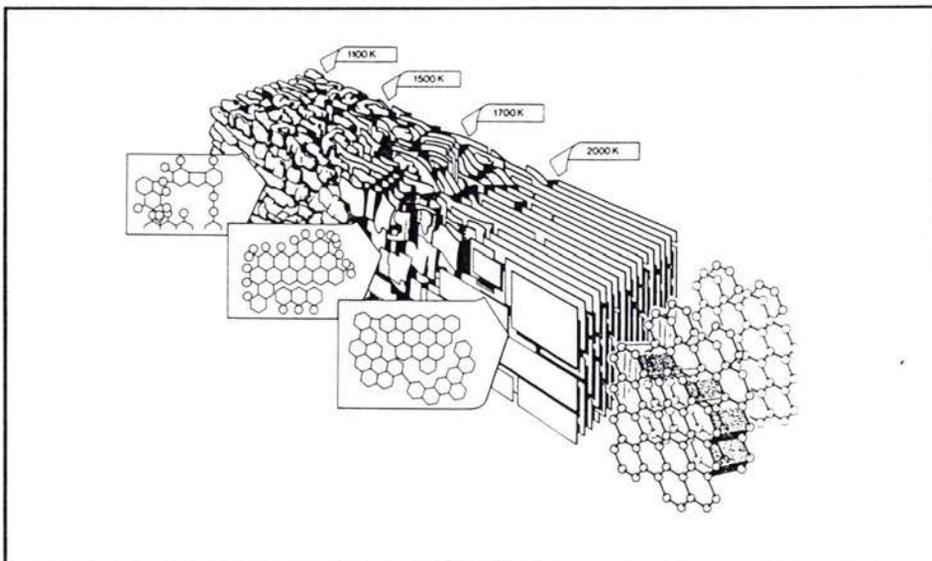


Figure I.10: Evolution des structures carbonées du stade coke au graphite. (selon 22)

*Structure de la mésophase

Nous avons vu que les structures aromatiques de masses molaires proches de 1000 tendent à se rapprocher pour former des systèmes ayant une forte énergie de cohésion alors constitués de molécules mésogènes (22) comme le montre la figure I.11.

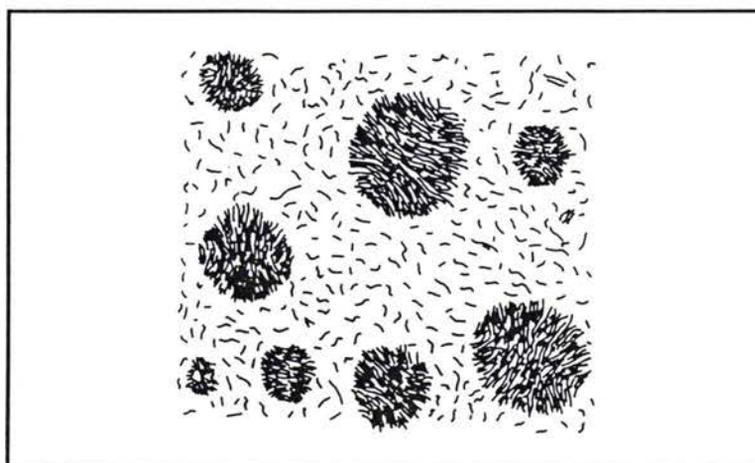


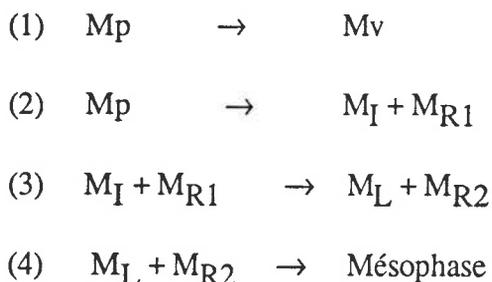
Figure I.11: Modèle de mésophase constituée par des molécules mésogènes. (selon 22)

*Propriétés chimiques des précurseurs de mésophase

La composition chimique du brai est évidemment le facteur le plus important pour la formation de mésophase. Dans ce cadre, plusieurs paramètres vont avoir des influences sensibles et quelques fois contraires:

- les concentrations en fonctions réticulantes (phénols, amines, et thiols) pouvant limiter la formation de mésophase en augmentant le taux de réticulation et en figeant rapidement le brai dans une texture isotrope (22);
- la topologie des molécules aromatiques et leur réactivité thermique jouent un rôle important. I.C. Lewis et al. ont établi des relations entre comportement thermique et potentiel d'ionisation des molécules aromatiques (95). Ils ont montré que les hydrocarbures à potentiel d'ionisation $p.i. > 7,1$ e.v. sont non réactifs alors que ceux qui ont un potentiel d'ionisation $< 7,1$ e.v. sont réactifs. Il existe cependant quelques hydrocarbures à potentiel d'ionisation élevé possédant un site exceptionnellement réactif sous forme d'une double liaison vinylique, comme l'acénaphthylène par exemple. Ces auteurs n'ont malheureusement pas pu expliquer pourquoi le pérylène ($p.i. = 6,85$ e.v.) et le dibenzo(a,l)pérylène ($p.i. = 7,05$ e.v.) sont thermiquement non réactifs alors que le tribenzo(a,e,i)pyrène est thermiquement réactif avec un potentiel d'ionisation $p.i. = 7,16$ e.v..

- le mécanisme radicalaire dans ce domaine de température a été démontré et dans ce cadre, il est donc probable que la stabilisation des radicaux est liée à la croissance de la mésophase (13, 24-26). Marsh et al. ont également proposé en 1979 un mécanisme de formation de la mésophase faisant intervenir des radicaux (142). Il peut être schématisé comme suit:



Mp : Molécules du brai

M_I: Molécules de composés intermédiaires

Mv: Molécules volatiles

M_{R1}, M_{R2}: Radicaux libres formés pendant la pyrolyse

La décomposition du brai (Mp) peut produire soit des molécules volatiles (Mv) qui seront éliminées du système, soit des molécules de composés intermédiaires (M_I) et des radicaux (M_{R1}) (réactions 1 et 2). Ces derniers peuvent réagir entre eux dans des réactions de polymérisation pour donner des molécules de tailles plus élevées (M_L) et de nouveaux radicaux (M_{R2}) (réaction 3). Enfin, dans la réaction 4, les molécules issues de la réaction 3 réagissent entre elles pour donner de la mésophase.

*Influence de la pression et de la vitesse de chauffe

La pression est un facteur important dans le processus de formation de la mésophase car elle permet la rétention d'espèces réactives de basses masses moléculaires qui subissent alors des réactions de condensation (28-30). Des pressions de l'ordre de 150 bars augmenteraient le préordre et la graphitabilité. Enfin, d'autres facteurs comme la température ou la durée du traitement thermique sont directement à relier à la cinétique de formation de la mésophase. Pour des vitesses de chauffe très lentes, le domaine de température allant de la nucléation à la coalescence et à la mésophase massive est plus restreint (31). Au contraire, une vitesse de chauffe élevée accroît l'étendue des domaines d'orientation moléculaire (32,33). Ce sont des zones isochromatiques (à l'échelle moléculaire) très réduites dont l'anisotropie ne peut être mise en évidence que par microscopie électronique à transmission.

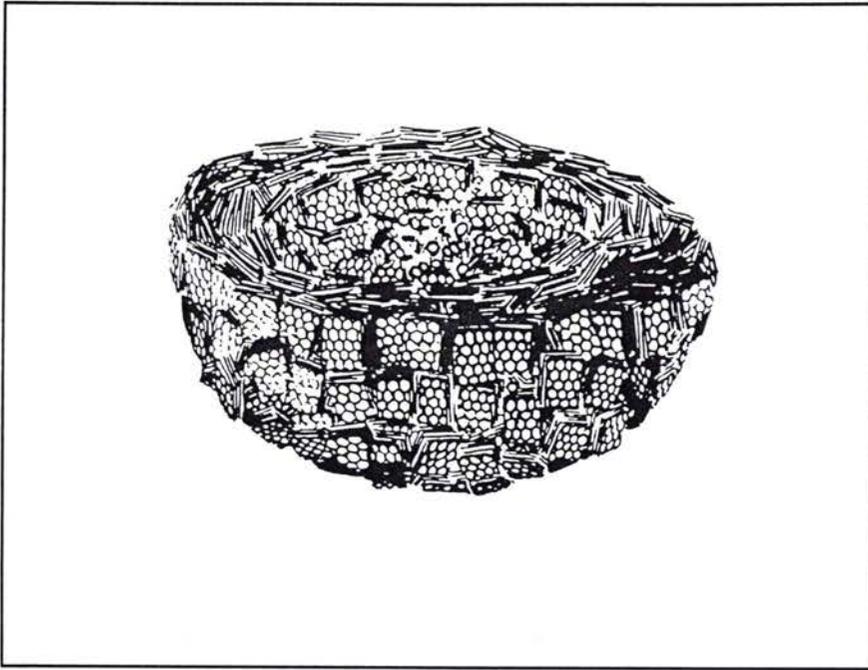


Figure I.12: Représentation de la texture d'un noir de carbone (54).

*Propriétés de la mésophase

De nombreux auteurs (34-35) ont montré que la matrice isotrope d'un brai de houille a une densité d'environ 1,25 à 1,30 alors que la phase anisotrope extraite à l'huile anthracénique a une densité de 1,48-1,50. Ces résultats montrent que dans les brais mésogènes, les sphérules de mésophase qui démixent, voient leur densité augmenter d'environ 15%. Ceci correspond principalement à l'augmentation de l'ordre d'empilement des molécules dans la mésophase par rapport à la matrice isotrope. Ces sphérules de mésophase peuvent être séparées dans des solvants forts tels que la quinoléine, la pyridine ou la N méthyl pyrrolidone. La mésophase forme alors ce qu'on appelle les Quinoléines Insolubles secondaires (QI 2), les QI primaires (QI1) étant constituées par les poussières d'envol des cokes et le carbone pyrolytique présents initialement dans le brai. Ce critère de solubilité est cependant à prendre avec précaution car de nombreux auteurs ont montré que certaines mésophases étaient partiellement solubles dans la quinoléine (36-42).

3.2) Rôle des QI primaires sur la carbonisation

L'influence des particules solides initialement présentes dans les brais sur leur réactivité et notamment la formation de mésophase a fait l'objet de nombreuses études et reste encore controversée (43-48). La nature chimique des QI1, parfois abusivement assimilée aux noirs de carbone, est également souvent discutée (50-52). Ces derniers sont des solides et ne sont pas modifiés par broyage ni même par coupe ultramince (53). Ils résultent du craquage thermique des matières volatiles du charbon au voisinage de la voûte du four à coke. Ils ont une structure en pelure d'oignon schématisée par la figure I.12. La distribution en taille est de l'ordre de 20 à 30 nm et généralement inférieure à 1 μ m (55, 56). Brooks et Taylor ont été les premiers à observer en utilisant la microscopie optique, comment les QI1 d'un brai se rassemblent à la surface d'une sphérule de mésophase et interfèrent dans le processus de coalescence (figure I.9A). Romovacek et al. (48) ont observé le développement de mésophase dans des brais traités thermiquement contenant un taux variable de QI1 puis en observant ces mêmes brais préalablement décantés puis filtrés. Ils ont montré que les particules solides retardent le développement de mésophase et limitent la coalescence. Ces résultats sont en contradiction avec d'autres travaux (46,49) qui

attribuent aux QI1 un rôle de centre de nucléation dans le processus de formation de la mésophase. Les résultats les plus récents sembleraient indiquer un mécanisme intermédiaire entre centre de nucléation et inhibiteur de coalescence (47).

3.4) Rôle des additifs sur la carbonisation

Le comportement thermique des brais durant leur carbonisation peut être modifié par certains composés dans le but de moduler les caractéristiques physico-chimiques des carbonisats comme la densité, la porosité ou encore augmenter le carbone fixe. Nous allons présenter les additifs les plus courants avec une mise au point plus détaillée pour le soufre qui fait l'objet de ce travail de thèse.

* Les composés sulfurés et organométalliques

Oi et al. ont étudié en 1978 l'addition de composés sulfurés organiques (dibenzothiophène ou phénothiazine) ou organo métalliques (férocène, nickelocène ou complexe du cuivre) sur la formation de mésophase (57). Ils ont remarqué une nette activation de la décomposition thermique et de la polymérisation mesurées par la quantité de mésophase. L'effet positif de matériaux inorganiques (comme centre de nucléation) sur la croissance de la mésophase avait déjà été observé (86).

*Les métaux alcalins et le chlorure d'aluminium

Mochida et al. ont utilisé AlCl_3 et des métaux alcalins comme catalyseur dans la carbonisation de l'anthracène et du naphthalène. Ces molécules sont thermiquement stables à pression atmosphérique et distillent sans cracking, et donc ne donnent pas de solides (58). En présence d' AlCl_3 , l'anthracène et le naphthalène conduisent à de bons rendements en coke. La texture optique obtenue est alors de type fibreux (coke aiguille). Par contre, la carbonisation d'hydrocarbures aromatiques (anthracène, pyrène) en présence de métaux alcalins comme le lithium, le rubidium et le potassium conduit à des cokes isotropes avec des rendements massiques élevés. La structure isotrope est attribuée à la déshydrogénation extensive des intermédiaires, causée par la présence des métaux alcalins. Mochida et al. développent deux

schémas possibles décrivant la séquence de réactions conduisant aux coques anisotropes (catalyse par AlCl_3) et isotropes (catalyse par métaux alcalins) (59).

*Les polymères organiques

S'il existe de nombreux brevets sur le sujet (principalement Japonais), peu de travaux publiés sont accessibles. En général l'addition de polymères aux brais permet d'augmenter le résidu carboné après pyrolyse (carbone fixe). Les résines phénoliques sont les plus largement utilisées au plan industriel (60) mais les oxydes de phénylènes (61), les chlorures de polyvinyl (62,63) ou les polyacrylonitriles (64) sont de bons précurseurs de matériaux carbonés car ils présentent un rendement en coke important. Les facteurs affectant le carbone fixe des mélanges brais et polymères, donc le rendement en solide, sont nombreux: on peut citer la loi de chauffe (65) ou la pression appliquée (66). Ces deux facteurs permettent d'abaisser le pourcentage de volatilisation des matières, ce qui entraîne des réactions de condensation à haute température. Les comportements thermiques de nombreux systèmes polymériques seuls ont été étudiés exhaustivement dans la littérature (67,68). En général, le rendement en carbone fixe des polymères peut être amélioré en augmentant la densité de réticulation. Dans ce but, des réactions de préoxydation sont utilisées (69,70). Les radicaux libres formés au cours du traitement de pyrolyse jouent également un rôle capital (71). Pour les brais utilisés dans l'industrie des électrodes, une méthode traditionnelle d'augmentation du carbone fixe est l'incorporation d'agent d'oxydation comme le dinitro toluène ou encore l'insufflation d'air. Ceci induit des mécanismes favorables de polymérisation déshydrogénative des molécules aromatiques (72) mais a pour conséquence d'altérer les propriétés rhéologiques (73). Une oxydation trop sévère peut cependant conduire à un matériel non graphitable. Une autre alternative est l'emploi de monomères réactifs conduisant in situ à polymérisation et réticulation des brais. Dans ce cadre, signalons des études russes portant sur les brais à électrode et traitant de la modification de leurs phases plastiques par incorporation de stilbène (74) ou de styrène (75) en proportions variant de 5 à 10% en poids.

* Le soufre

Les processus thermiques de conversion des composés organiques en résidus carbonés solides sont largement influencés par l'addition du soufre élémentaire. Le rendement en

coke est sensiblement augmenté, les propriétés physico-chimiques et les textures des solides sont modifiées.

- *Mécanismes d'action*:: Le soufre est un déshydrogénant classique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) permettant dans une première étape l'aromatisation/condensation des molécules aromatiques avec évolution de H_2S . Cette étape se termine généralement avant $300^\circ C$ (78). Elle est suivie par des réactions de pontages par liaisons sulfures ou polysulfures. Une étude sur composés modèles (pyrène-chrysène) (79) a permis de déterminer les types de liaisons polymériques obtenues (figure I.13).

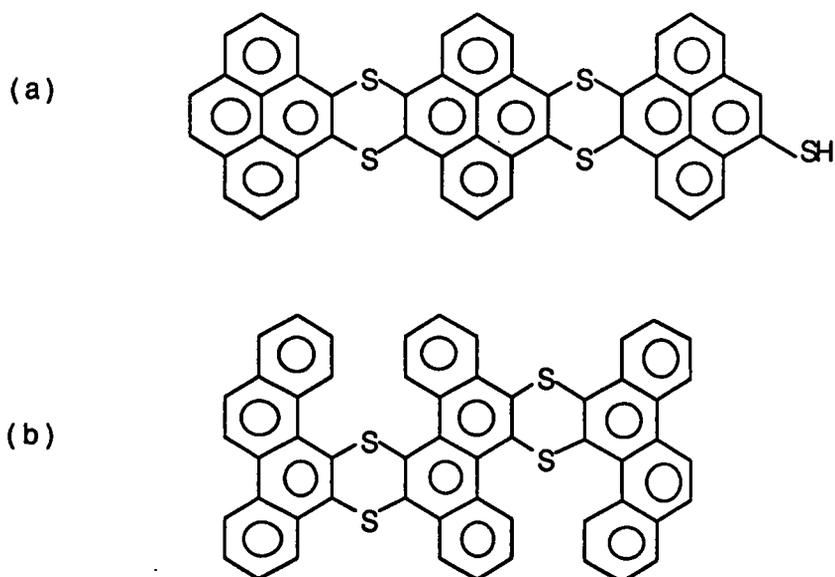


Figure I.13: Structures des composés obtenus par pyrolyse à $350^\circ C$ pendant 5 heures des mélanges pyrène/soufre (a) et chrysène/soufre (b) (79).

Lorsque ces résidus sont pyrolysés vers $500^\circ C$ pour former des semi-coques, les liaisons évoluent vers des formes plus stables de types thiophéniques (figure I.14).

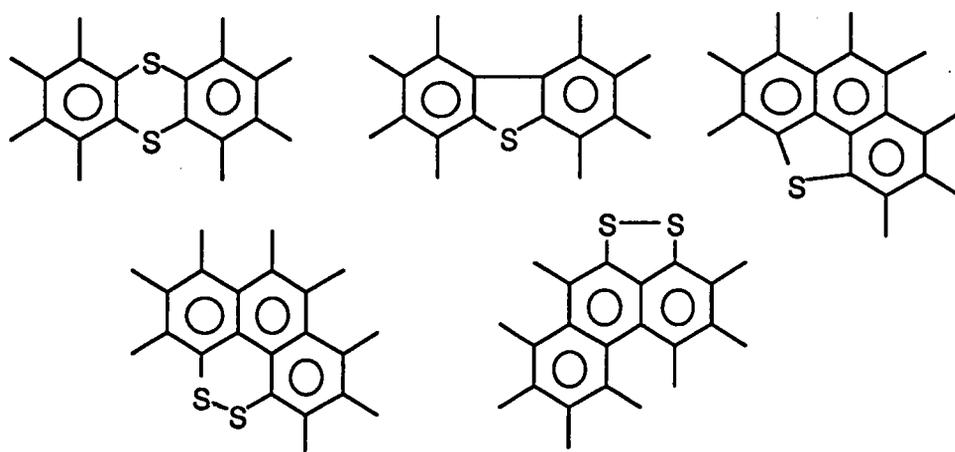


Figure I.14: Structures des composés obtenus par pyrolyse à 500°C des mélanges pyrène/soufre et chrysène/soufre préalablement traités à 350°C (79).

L'instabilité thermique des liaisons sulfures et polysulfures a été confirmée par Greike et al. (80) par opposition à la grande stabilité du soufre incorporé dans des systèmes thiophéniques de type plan favorisant la polymérisation. Ils ont mesuré une perte de moins de 5% du soufre total pour un coke constitué de dibenzothiophène pyrolysé à 800°C. Dans ce cas, le départ de soufre se fait à des températures beaucoup plus élevées, entre 1000 et 1500°C (80,81). Le soufre est alors éliminé sous forme CS, thermodynamiquement stable à très hautes températures (2000°C). Mais le départ brutal d'une quantité importante de soufre provoque un phénomène de "puffing" qui est une expansion irréversible du volume. Des méthodes d'imprégnation du mélange brai/soufre par du charbon ou encore l'utilisation d'oxydes (Fe_2O_3 ou CaO) permettent d'inhiber ce phénomène.

La quantité de soufre introduite joue un rôle important sur les caractéristiques physico-chimiques des cokes résultants de la pyrolyse mais les résultats expérimentaux ne sont pas toujours en accord entre eux. Ceci peut vraisemblablement être attribué à la grande diversité dans la composition chimique des brais comme nous le montrerons dans cette étude. Pour certains auteurs, 5 à 10% de soufre en poids semble être la limite en dessous de laquelle la graphitabilité n'est pas affectée (83). Pour Machnikowski et al. (84), elle se situerait plutôt vers 12,5% en poids.

- *Effet sur les propriétés mécaniques et électriques:* les évolutions des propriétés mécaniques, comme la résistance à la flexion, de la densité ou des propriétés de conductivité électrique a été étudiée par Wajzer et al. (85). Ils constatent pour des pourcentages de soufre inférieurs à 10%, une diminution de la macroporosité (diamètres des pores supérieurs à 750 nm) et une augmentation de la microporosité (diamètres des pores inférieurs à 10 nm) des graphites à 2700°C. De même, la résistivité électrique diminue fortement puis se stabilise pour des pourcentages supérieurs à 10% de soufre en poids.

B) LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES BRAIS

Afin de mieux comprendre la réactivité des brais au cours de leurs traitements thermiques, il est nécessaire de connaître leurs compositions chimiques et ses évolutions. La grande complexité du mélange constituant le brai conduit souvent à étudier séparément la réactivité de classes de molécules possédant des propriétés chimiques similaires, comme la solubilité dans un même solvant. Ces analyses mettent souvent en oeuvre des techniques assez lourdes difficilement transposables pour les analyses de routine de l'industrie. C'est pourquoi nous décrirons dans ce chapitre les tests de caractérisation industriels puis dans une deuxième partie, les méthodes plus sophistiquées que nous avons été amenées à utiliser dans le cadre de ce travail.

1) LES TESTS INDUSTRIELS DE CARACTERISATION DES BRAIS

Ces tests servent à déterminer les valeurs d'usage des brais c'est à dire leurs valeurs commerciales et leurs utilisations ultérieures. Ils gardent un caractère empirique et les valeurs moyennes standards désirées pour un test en fonction d'une utilisation particulière ont souvent leurs origines dans le savoir faire et l'expérience des industriels. Néanmoins, ils ont l'avantage d'une détermination rapide et aisée. Les plus courants sont, pour les propriétés physiques des brais:

- la température de ramollissement
- la densité
- la viscosité
- la mouillabilité

et pour les propriétés chimiques:

- le carbone fixe
- le taux de cendre
- l'analyse élémentaire
- la teneur en résines

1. 1) Le point de ramollissement

Les brais sont généralement différenciés industriellement selon leurs points de ramollissement. Les deux échelles de mesure les plus courantes sont: la norme "Kramer-Sarnov" (la valeur obtenue sera le KS) et l'index "Ring and Ball", ce dernier fournissant des valeurs de 10 à 15°C supérieures au KS. Le principe de ces mesures est simple. Une pastille de brai sur laquelle une bille est placée, est chauffée régulièrement dans un bain de glycérine. Lorsque le brai est assez ramolli, la bille traverse et vient couper le faisceau d'une cellule photoélectrique ce qui permet d'obtenir la mesure de la température de ramollissement. Les brais à électrode ont généralement un KS compris entre 70 et 90°C. Le point de ramollissement d'un brai est généralement lié à la sévérité de sa distillation. Cependant, il est possible de l'ajuster en ajoutant des huiles par exemple. Le point de ramollissement d'un brai a une valeur corrélée avec son carbone fixe et ses propriétés rhéologiques. Plus le KS est bas, plus le carbone fixe est bas et plus sa viscosité sera faible.

1.2) Le carbone fixe

Il représente également un paramètre important dans le choix du brai. Il mesure le pourcentage de résidu carboné obtenu par carbonisation de trois grammes de brai pendant 30

minutes en l'absence d'oxygène et dans des conditions normalisées (87). Ce paramètre gouverne la quantité de résidus organiques obtenue après un traitement thermique.

1.3) Le taux de cendre

C'est la fraction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après carbonisation puis combustion de l'échantillon à 900°C. Le taux d'impureté métallique peut alors être obtenu par d'autres techniques d'analyses de ces cendres. Rappelons que la présence de traces de métaux alcalins dans les électrodes peut altérer leurs propriétés électriques.

1.4) La teneur en résine

La terminologie du fractionnement classique d'un brai carbonnier s'établit ainsi:

- les résines α primaires, sont les fractions insolubles dans l'huile anthracénique à ébullition ou la quinoléine (ou NMP). Ce sont, soient des particules de charbon, semi coke, ou coke entraînées dans les fours à coke et recueillies avec les goudrons, soient des particules de noirs de carbone (formés par cracking des goudrons);
- les résines α secondaires, correspondent aux mésophases formées durant le traitement de maturation thermique des brais entre 350 et 400°C (voir paragraphe 3);
- les résines β , représentent les fractions insolubles dans le toluène (ou le benzène) de la partie du brai soluble dans l'huile anthracénique;
- les résines γ , sont les fractions solubles dans le toluène (ou le benzène). Elles sont composées des molécules les plus légères et les plus solubles des brais;

De façon plus pratique, les taux de résines α et γ sont déterminés sur un échantillon de brai et le taux de résines β est déduit par différence.

Depuis de nombreuses années les brais sont caractérisés par leurs fractions solubles dans les solvants organiques. Cette séparation sélective dépend de la polarité et des poids

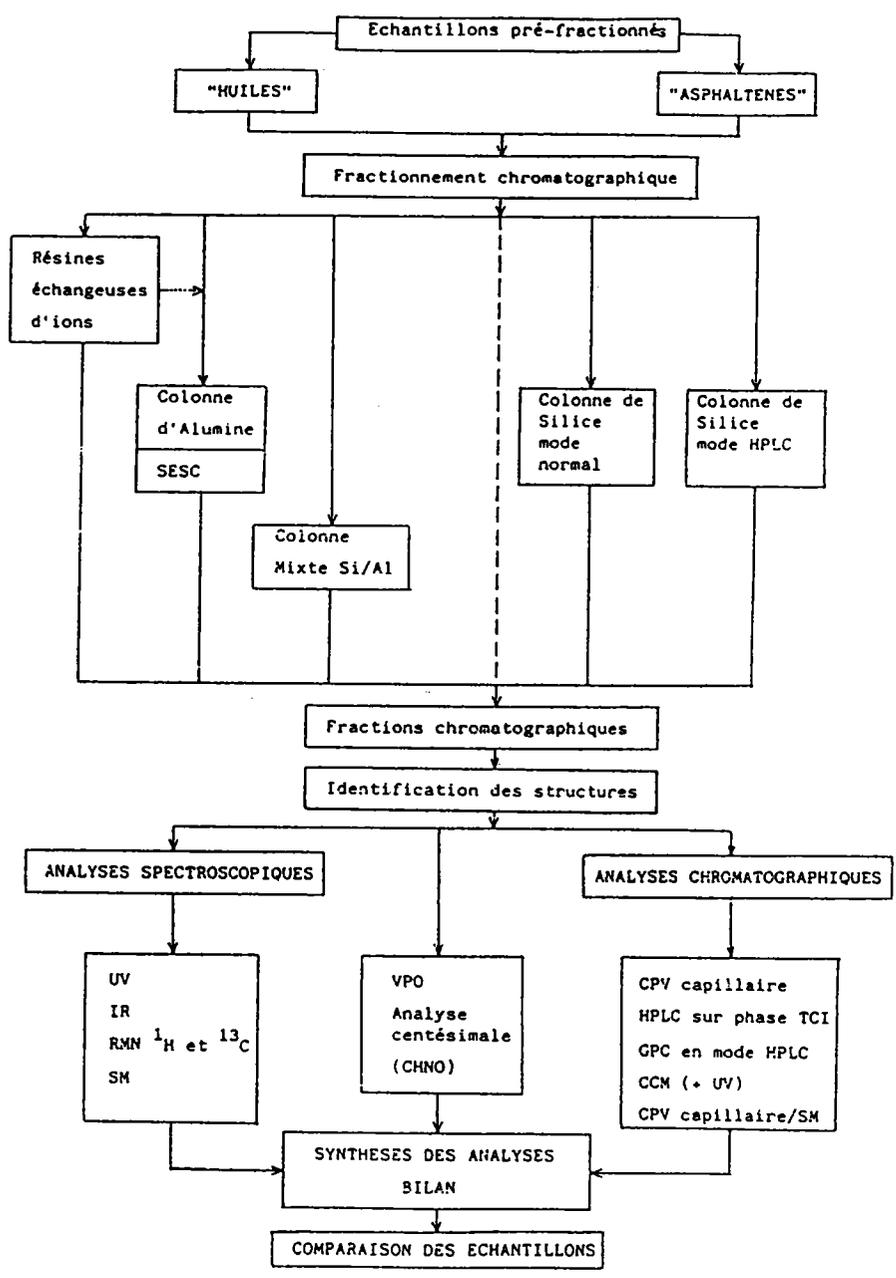


Figure I.15: Exemple de protocole analytique d'étude de dérivés charbonniers (146).

moléculaires des différents constituants du brai. Cependant, cette dernière notion est à utiliser avec précaution car Zander a montré que la solubilité des HAP était également liée au degré de planéité des molécules (88). Ainsi, le tétracène et son isomère géométrique, le benzoanthracène ont des solubilités respectives dans le dichlorométhane variant de 2 à 97,5% en poids de leurs masses initiales. Cette différence s'explique par la structure plan du benzoanthracène.

1.5) L'analyse élémentaire

Cette analyse classique conduit à la détermination des pourcentages pondéraux en carbone, hydrogène, azote, soufre avec dosage de l'oxygène direct ou par différence, par combustion de l'échantillon à 1050°C. Les gaz de combustion sont oxydés en CO₂, H₂O, et N₂, puis séparés par chromatographie. Un détecteur à conductibilité thermique produit alors un signal proportionnel à la concentration.

2) LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES BRAIS

De nombreuses techniques d'analyses adaptées aux produits carbonés lourds sont proposées. La connaissance des constituants du brai passe le plus souvent par une étape de fractionnement de celui ci en grandes familles chimiques. Le protocole d'analyse le plus courant repose sur le principe suivant:

- fractionnement du brai par dissolution;
- étude structurale des fractions par des techniques chromatographiques ou spectroscopiques;
- étude du comportement thermique des fractions par des méthodes d'analyses thermiques.

Un exemple de protocole analytique est donné sur la figure I.15.

2.1) Le fractionnement du brai

La grande complexité des brais impose une étape de simplification dans leur

caractérisation. Celle-ci est généralement réalisée par dissolution sélective ou par une chromatographie préparative du brai. Ce fractionnement primaire conduit à isoler des classes de produits en quantités suffisantes pour des analyses ultérieures. L'extraction aux solvants sélectifs est la plus courante et a fait l'objet du paragraphe 1.4. L'extraction supercritique est la plus récente des techniques (113). Elle est basée sur l'aptitude des substances à se vaporiser en présence d'un gaz comprimé (la volatilité peut être augmentée d'un facteur 10000). Pour cela, on utilise un fluide sous forte pression à une température supérieure à sa température critique ce qui permet d'obtenir un fluide de densité élevée mais ayant la viscosité d'un gaz et une diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide. C'est une technique particulièrement efficace pour les dérivés charbonniers. Des techniques chromatographiques ont également été adaptées aux brais. Nous pouvons citer la chromatographie d'adsorption (méthode SARA), par élution séquentielle (se fait sur une colonne de silice ou d'alumine avec une série de solvants de forces éluotropiques croissantes) ou encore la chromatographie de complexation par transfert de charge. Ces trois techniques ont fait l'objet d'une revue assez récente par Zander (88). La dernière technique intéressante est l'extrographie qui est utilisée dans notre laboratoire. Cette dernière méthode présente l'avantage de combiner l'extraction aux solvants sélectifs et la chromatographie d'adsorption. Le principe est basé sur l'adsorption préalable des brais sur de la silice ou de l'alumine activées. La charge préparée est introduite dans une colonne chromatographique dans laquelle on fait passer séquentiellement une série de solvants en fonction de la séparation désirée. C'est une technique simple et rapide qui permet une séparation allant jusqu'à 60 grammes de brai. La distribution massique des différentes fractions donne deux types d'informations: un bilan différencié selon la nature de l'échantillon et la possibilité de prévoir le comportement thermique du brai (pourcentage de résidus carbonés par exemple). Une revue récente fait le point sur cette technique (89).

2.2) Etudes structurales du brai et de ses fractions

Le fractionnement des brais a pour objectif de séparer ceux-ci en familles chimiques (HAP, molécules saturées, phénols, ...), mais la complexité de chaque fraction reste très grande. Il est donc nécessaire d'adapter les techniques d'analyses à chacune de ces fractions. Le but final

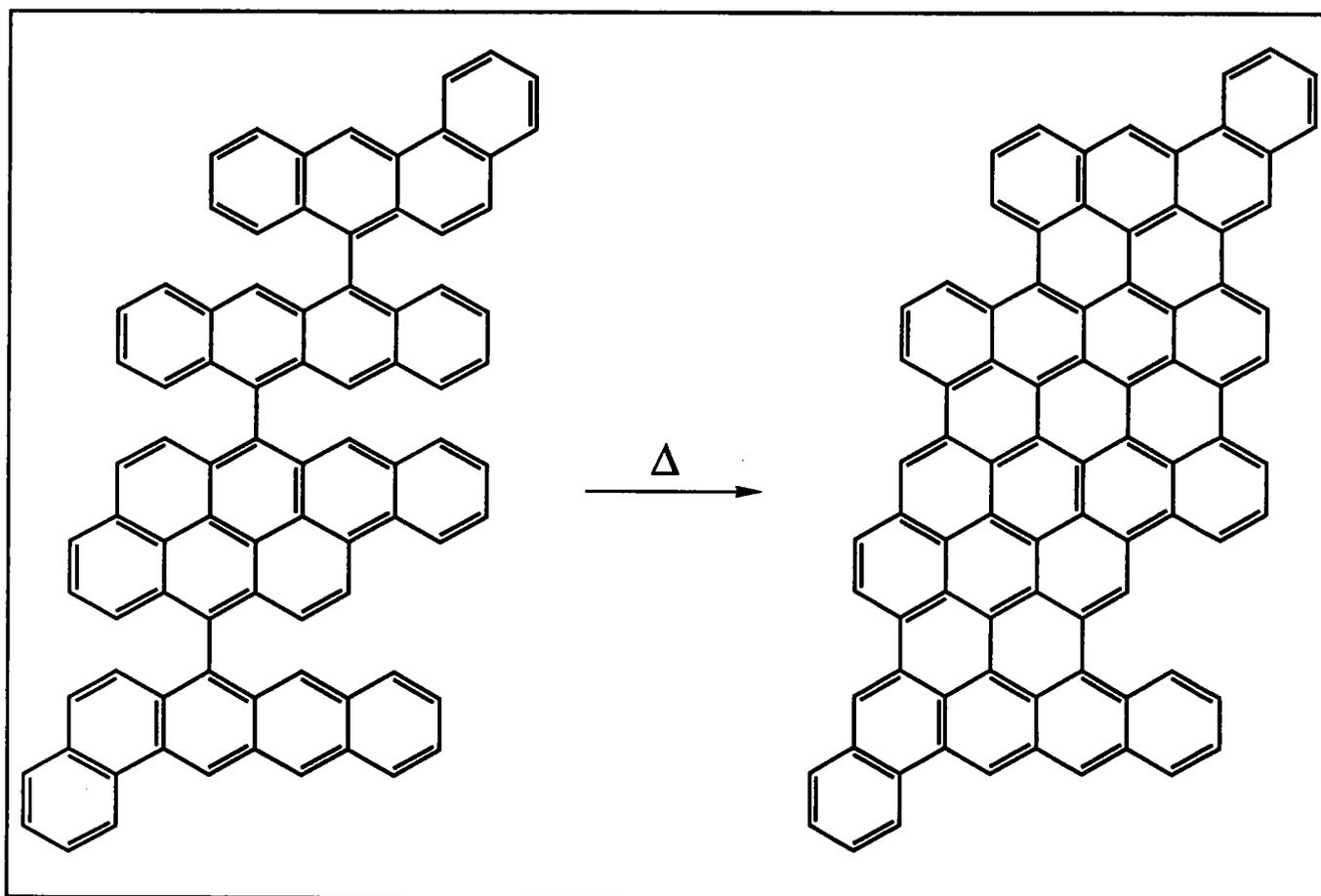


Figure I.16: Réaction d'aromatisation des aryls oligomères en fonction de la température (88)

de ces analyses est de relier structures et compositions des brais à leurs comportements thermiques. Par exemple, les fractions légères (éluées aux pentane, hexane ou heptane) possèdent un fort pouvoir donneur d'hydrogène. Ce paramètre chimique, lié aux échanges d'hydrogènes dans les réactions radicalaires de pyrolyse (400-500°C) est essentiel pour préciser le comportement thermique de ces produits (24). En revanche, la carbonisation des fractions éluées par des solvants polaires (THF, méthanol) conduit à des pourcentages de résidus solides plus importants et possédant une texture optique majoritairement isotrope. Ceci est dû à la grande réactivité des fonctions oxygénées et azotées (majoritairement présentes dans ces fractions) et conduisant à des réactions de réticulation (24). Les oligomères de la fraction toluène soluble (figure I.16) jouent également un rôle important sur l'évolution, durant le traitement thermique, d'une phase isotrope vers un solide anisotrope (88). Dans ce chapitre, nous allons rapidement citer les méthodes d'analyses courantes des brais et de leurs fractions, en donner les principales applications et détailler les méthodes que nous avons été amenées à utiliser. L'ensemble de ces méthodes dont la liste n'est pas exhaustive, peut être regroupé en:

- techniques chromatographiques;
- techniques spectroscopiques;
- techniques d'analyses thermiques;
- techniques microscopiques.

Le tableau I.1 (page suivante) rassemble les différentes techniques abordées dans ce chapitre ainsi que leurs principales applications et limitations.

2.2.1) Les techniques chromatographiques

Le choix d'une méthode chromatographique est conditionné par la méthode de fractionnement préalable mais certaines techniques peuvent également s'appliquer à l'ensemble du brai.

***La chromatographie par perméation de gel (CPG).** Elle est encore appelée chromatographie d'exclusion. Le principe de cette méthode est basé sur la séparation d'un mélange complexe de molécules suivant leurs volumes hydrodynamiques. Le passage de l'échantillon sur un gel de porosité définie et soigneusement calibré permet la séparation entre

<u>Méthodes chromat.</u>	Avantages-applications	Limitations
CPG	Séparation des molécules suivant leurs volumes hydrodynamiques	- effet de solvant - effet d'adsorption
Chromatographie sur résine échangeuse d'ion	Séparation des composés hétéroatomiques	Ne permet pas la séparation de la majorité des constituants des brais.
CPV	Etude des fractions légères volatiles	Masse moléculaire des HAP, en générale inférieure à 6 noyaux aromatiques
HPLC	-Augmentation de la fraction analysable du brai - Sélectivité de la séparation en fonction de la colonne utilisée	Effet limitatif des masses molaires des constituants du brai
CSC	- Solubilisation plus importante - Grande rapidité de la méthode	En développement
<u>Méthodes spectroscopiques</u>		
IR/TF	-Suivi des groupements fonctionnels (NH, OH, CO...) - Analyse du brai ou de ses fractions	Pas de quantativité des structures polyaromatiques
RMN (a)	-Détermination des facteurs d'aromaticité - Sélection de différents carbones par des techniques de pulse - Possibilité d'analyse des produits non solubles	-Limitation par la solubilité -Quantification difficile
SM	-Caractérisation des composés aromatiques azotés, soufrés et oxygénés - Séparation et identification des composés volatiles par couplage GC/MS	- Limitation par la volatilité des produits
XPS	- Détermination de la forme des structures soufrées dans les brais	-Choix des étalons - Pollution de surface
XANES	- Idem que XPS mais avec une plus grande précision	- Utilisation d'une source synchrotron
<u>Méthodes thermiques.</u>		
ATG	- Mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température	- Attribution des pertes de masse parfois difficile
APO	- Détermination des rapports H/C, S/Cau N/C au cours d'un traitement thermique	-Les fortes différences de concentrations des éléments les uns par rapport aux autres
POT/PTR	- Détermination de la forme des structures soufrées du brai	- Semi-quantativité

(a) Nous ne discuterons pas des méthodes RMN en phase solide

Tableau I.1: Résumé des différentes techniques d'analyses des brais abordées dans ce chapitre

“les grosses molécules” à volume hydrodynamique important qui ne peuvent pénétrer à l'intérieur des pores, et les plus petites qui seront plus retenues et qui seront donc éluées plus tard. Le temps de rétention d'une molécule est fonction de son volume hydrodynamique. Cette technique a été très largement appliquée aux dérivés charbonniers (97, 98). Cependant, les effets limitatifs sur la séparation, de paramètres opératoires comme la solvataion ou encore l'adsorption sur le support, ont été signalés. Le premier phénomène est dû à la formation de complexes par liaisons hydrogènes entre les solvants comportant un doublet libre (THF) et les fonctions polaires (composés phénoliques ou aminés) du mélange à étudier (99). Le complexe soluté-solvant possède alors une taille plus importante qui perturbe l'ordre d'éluion des composés. Les effets d'adsorption sont liés à la présence de groupements silanols libres entraînant la rétention des structures polaires ce qui perturbe l'ordre d'éluion des composés (100). Les interactions π - π peuvent également perturber la séparation (surtout pour les phases aromatiques). Ce phénomène de rétention est bien connu pour les aromatiques péri condensés. De plus, l'utilisation de solvants non polaires ne permet l'analyse que d'une fraction limitée du brai. Une solution possible à l'heure actuelle serait l'emploi de colonnes polystyrènes fortement réticulées donc non gonflantes en présence de solvants adaptés comme la NMP limitant les interactions aromatiques-aromatiques (154). Nous testons actuellement cette voie.

***La chromatographie sur résines échangeuses d'ions.** Elle permet une séparation des constituants d'un mélange en fonction de leur caractère acido-basique. Cette méthode est utilisable pour la séparation des composés hétéroatomiques (S, O, N) (101).

***La chromatographie en phase vapeur (CPV).** Le facteur limitant de cette technique est la volatilité des composés. Généralement, le coronène est le dernier HAP détecté. Par conséquent, seules les fractions légères (F1 d'extrographie ou hexane soluble regroupant les hétérocycles et les HAP jusqu'à 6 noyaux aromatiques) pourront être analysées (mais pas dans leur totalité). La détection utilisée le plus couramment est l'ionisation de flamme (détecteur FID). La CPV permet l'identification des composés par application de la méthode des indices de rétention proposée par Lee (102), Cagniant et al. (103) ou Kovats (104). Ces méthodes se réfèrent à des étalons internes (naphtalène, phénanthrène, chrysène et picène) et l'obtention des

Formule permettant le calcul des indices de rétention

$$I_x = 100 (Tr_x - Tr_1) / (Tr_2 - Tr_1) + 100 Z$$

I_x : Indice de rétention de la substance X

Tr_1 et Tr_2 : Temps de rétention des composés polyaromatiques étalons 1 et 2

Z : Nombre de cycles aromatiques de la substance étalon 1

Tr : Temps de rétention de la substance X ($Tr_1 < I_x < Tr_2$)

ZONES D'INDEX	NOMBRE DE CYCLES AROMATIQUES
100-200	1
200-300	2
300-400	3
400-500	4
>500	>5

Figure I.17: Formule permettant le calcul de l'indice de rétention et correspondance entre indice de rétention et nombre de noyaux aromatiques d'un composé.

indices se fait à partir de la formule explicitée figure I.17. La détermination de l'indice d'un composé permet alors son attribution. Actuellement cette technique est utilement complétée par la détection par spectrométrie de masse. Ceci permet une identification individuelle des pics et entraîne donc l'abandon des techniques d'indication.

***La chromatographie liquide haute performance (CLHP).** Elle est souvent préférée à la CPV car elle permet une analyse plus complète des brais. Une bonne sélectivité dans la séparation peut être obtenue grâce à la grande diversité des colonnes commerciales actuellement disponibles. De plus, le grand nombre de détecteurs disponibles permet souvent d'adapter la détection à l'objectif recherché. Par exemple le benzopyrène et le pérylène peuvent être séparés sans interférence par détection UV malgré leur isomérisation géométrique car le premier possède un maximum d'absorption à 290 nm. L'utilisation de silice greffée comme phase stationnaire permet d'augmenter la sélectivité de la séparation. Les fonctions OH (silanol) présentes à la surface du gel de silice peuvent être utilisées pour le greffage de groupements chimiques variés (greffons polaires: amine, nitrile, ou apolaires: groupements alkyles). L'utilisation de colonnes remplies permet de préparer soi-même le greffage (105).

***La chromatographie supercritique (CSC).** L'application de la CPV est limitée par la faible volatilité et la stabilité thermique des composants d'un résidu charbonnier ou pétrolier. Ce problème peut être résolu par l'utilisation d'un fluide supercritique qui a une densité et un pouvoir solvant proche d'un liquide, une viscosité similaire à celle d'un gaz et un pouvoir de diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide. Selon la densité du fluide supercritique, la solubilité et la rétention chromatographique des différentes substances peuvent être modulées par la variation de la pression. Une augmentation de pression se traduit par une diminution de la rétention des solutés. Le fluide le plus couramment utilisé est le CO₂. L'intérêt de cette méthode est son extrême rapidité et une grande sensibilité.

2.2.2) Les techniques spectroscopiques

***L'infrarouge (IR).** C'est une des techniques des plus largement utilisées en chimie structurale et analytique. Elle permet la caractérisation (qualitative et quantitative) des principaux

Déplacement chimique (en ppm)	Attribution	
0,5-1	H _γ	Hydrogènes en position γ d'un cycle aromatique
1,0-1,6	H _β	Hydrogènes en position β d'un cycle aromatique
1,6-2,0	H _F	CH et CH ₂ naphténiques en γ d'un cycle aromatique
2,0-3,3	H _α	Hydrogènes en position α d'un cycle aromatique
3,3-4,5	H _n	Ponts méthylènes (Ar-CH ₂ -Ar)
5,0-6,0	H _{OH}	Hydrogènes phénoliques
> 6	H _{ar}	Hydrogènes aromatiques

Tableau I.2: Découpage du spectre en RMN du proton (144)

Déplacements chimiques en ppm	Attribution
0-70	Carbones saturés
10-15	CH ₃ des groupements butyles
20-45	Carbones naphténiques
118-130,5	Carbones aromatiques protonés
123-126	Carbones aromatiques commun à 3 cycles
128,5-136	Carbones aromatiques commun à 2 cycles
129-137	Carbones aromatiques substitués par CH ₃
>137	Carbones aromatiques substitués par une chaîne aliphatique ou carbones aromatiques commun à un cycle aromatique et un cycle pentacarboné

Tableau I.3: Découpage des spectres en RMN du carbone 13 (143).

groupements fonctionnels et d'en suivre l'évolution aux cours de traitements thermiques ou physico-chimiques. La spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF) améliore la sensibilité et la rapidité de la méthode par une détection simultanée de toutes les fréquences (utilisation d'un interféromètre de Michelson). Le temps d'enregistrement étant très court, l'accumulation d'un grand nombre de spectres est alors permise ce qui améliore notablement le rapport signal/bruit et permet de réaliser le suivi des réactions. Le couplage GC-IRTF améliore sensiblement l'interprétation des résultats de la GC. De nombreux paramètres structuraux peuvent être calculés comme le rapport CH aliphatique/CH aromatique. Récemment, une méthode de quantification des éléments C, H et O a été mise au point sur des charbons polonais (106). Le dernier développement de cette technique est la microsonde infrarouge qui combine les avantages des techniques microscopiques et de l'IRTF. Cette association a permis l'enregistrement de spectres de hautes qualités dans l'étude des macéraux avec une résolution spatiale de 50 à 80 μm (107).

***La résonance magnétique nucléaire (RMN).** C'est une méthode puissante d'investigation des structures. La qualité des spectres obtenus est fonction de la fréquence de l'appareil. Nous n'avons utilisé dans ce travail que la RMN du proton et du carbone 13. L'interprétation des résultats dans le cas des brais et de leurs fractions passe obligatoirement par un découpage du spectre en différentes zones dont les attributions sont explicitées dans les tableaux I.2 et I.3. Les principaux paramètres structuraux que l'on peut définir sont les facteurs d'aromaticité en carbone et en hydrogène et la distribution de ces carbones et hydrogènes. Toutefois, les résultats obtenus doivent être relativisés par rapport à la solubilité de l'échantillon dans le solvant. De plus, le temps de relaxation longitudinal (T1) est assez long malgré l'utilisation d'agents de relaxation (plus d'une minute pour certains carbones quaternaires) et ceci limite le nombre d'acquisitions. Or la RMN du carbone 13 nécessite de nombreuses accumulations de spectres (abondance naturelle du carbone 13: 1,1%) ce qui entraîne généralement plusieurs heures de mesure pour un échantillon. Des études en RMN hautes températures sont développées et ont fourni récemment des résultats intéressants sur le comportement thermique des brais (110). La RMN en phase solide présente aussi de nombreux avantages dans ce domaine.

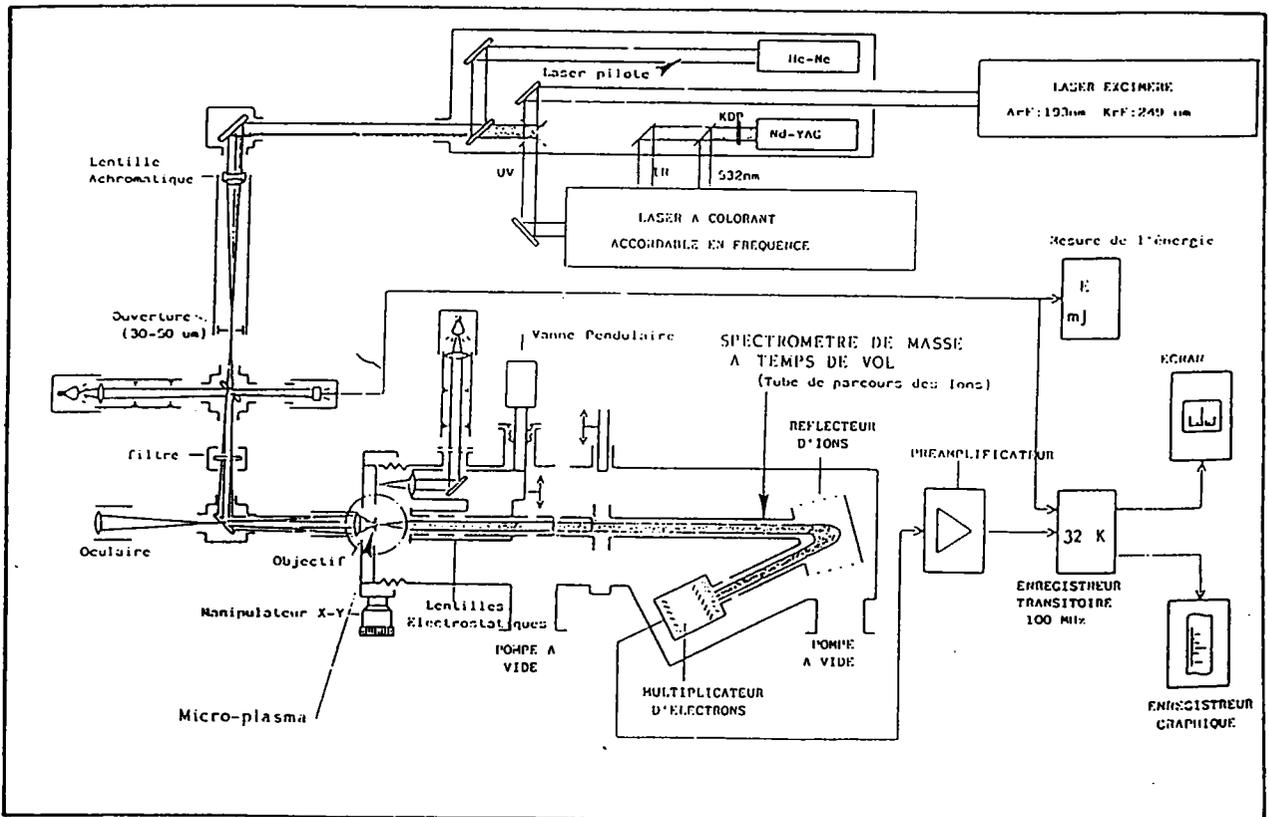


Figure I.18: Schéma de la microsonde LAMMA 500

***La spectrométrie de masse (SM).** Son application aux brais nécessite au préalable un fractionnement par chromatographie car les spectres obtenus sur les brais entiers sont difficilement interprétables du fait d'un trop grand nombre de pics. Ceci a conduit au développement de techniques de couplages GC/MS dont nous verrons des applications dans le chapitre suivant, ou encore HPLC/MS ou ATG/MS. L'utilisation de microsondes laser couplées à un spectromètre à temps de vol permet d'augmenter sensiblement le domaine d'investigation des brais. Dans ce cadre, je ferai un bref rappel sur la technique LAMMA et la microsonde laser couplée à un SM à transformée de Fourier (FTMS) pour l'étude des brais et matériaux carbonés.

*** La microsonde LAMMA (LAser Microprobe Mass Analyser)**

Elle permet l'analyse en transmission d'échantillon solide et présente la particularité d'associer le laser à un spectromètre de masse à temps de vol. Un laser de puissance délivre une impulsion qui crée un microplasma par élévation très brutale de la température. Le point d'impact (1 à 10 μm) est repéré par un second laser pilote hélium-néon de faible puissance (colinéaire au premier).

Le microscope optique d'observation, muni de trois objectifs permet d'adapter le degré de défocalisation du faisceau laser en fonction de la nature de l'analyse et de l'échantillon. Les ions générés au point d'impact sont extraits puis analysés dans un spectromètre de masse à temps de vol. En fonction du signe des différents potentiels électriques, les ions positifs ou négatifs sont analysés. Le temps de vol de l'ion est directement proportionnel à la racine carrée de sa masse. Les performances de l'appareil sont intéressantes et permettent un large éventail de possibilités.

Avec une énergie laser relativement forte de l'ordre de 1 à 10 μJ focalisée sur 1 à 3 μm^2 (soit 10^{10} à 10^{11} W/cm^2) tous les éléments du tableau périodique peuvent être détectés avec un seuil de détection qui varie de 0,1 à 200 ppm en fonction du potentiel d'ionisation de l'élément, de sa distribution isotopique et de son énergie d'extraction. Avec de plus faibles énergies (de 0,1 à 1 μJ), et en défocalisant au besoin légèrement le faisceau laser, il est possible de désorber in situ certaines molécules organiques et notamment les HAP et de les caractériser par leurs pics moléculaires M^+ ou leurs pics de protonation $(\text{M}+\text{H})^+$. Nous avons utilisé cette technique pour la caractérisation des constituants de la fraction légère (extraite à l'hexane) des brais. Le principe

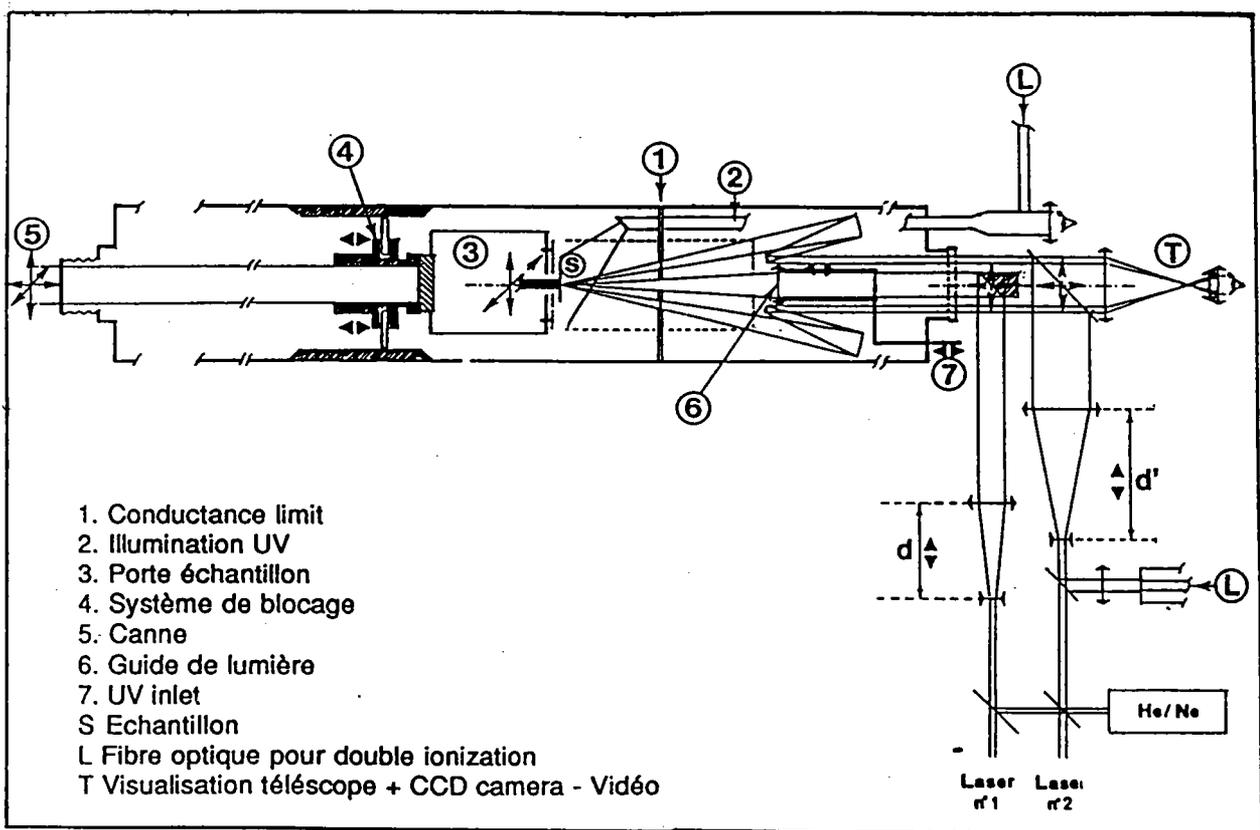


Figure I.19: Schéma de la microsonde FTMS 2000

de l'appareil est schématisé sur la figure I.18.

*** Microsonde laser FTMS (Fourier Transform Mass Spectrometry)**

Cette technique associe un laser de puissance à un spectromètre de masse à résonance cyclotronique à transformée de Fourier (FT.ICR). Ce prototype de microsonde a été mis au point dans notre laboratoire avec la collaboration de la société Nicolet en 1986. Rappelons brièvement le principe de l'appareil, schématisé figure I.19. Après l'irradiation de l'échantillon, les ions éjectés, sont piégés dans la cellule par application d'un potentiel électrique, puis excités par un champ électrique oscillant. Le signal électrique correspondant (courant image) est détecté, amplifié puis traité par Transformée de Fourier qui restitue toutes les fréquences constitutives de l'interférogramme et, par conséquent, le spectre de masse des ions présents. Cette technique peut être utilisée pour l'analyse des échantillons par ablation ou par désorption laser suivant l'énergie du faisceau. En ablation (forte irradiance du faisceau), l'échantillon solide se photodécompose. Il se forme alors en surface un plasma constitué de neutres, d'ions et d'électrons et des réactions ions-molécules se produisent. Cette technique permet l'investigation des structures à hauts poids moléculaires des charbons (115). La désorption est possible lorsque l'énergie du faisceau est beaucoup plus faible. Elle permet d'extraire du substrat les ions moléculaires intacts.

2.2.3) Les méthodes thermiques

***L'analyse thermogravimétrique (ATG).** Cette méthode permet de suivre l'évolution de la masse en fonction du temps pour une loi de chauffe précise. L'allure du thermogramme est donc fortement liée aux conditions expérimentales: nature de l'atmosphère (air, O₂, N₂, Ar); de son débit; masse de l'échantillon et configuration de l'appareil. La courbe dérivée représente la vitesse de perte de poids en fonction de la température. Les informations apportées sont multiples et quelques fois difficiles à interpréter. Les plus importantes sont :

- l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et la détermination des températures caractéristiques de décomposition thermique et de maximum de perte de masse (donc les zones de réactivité thermique des composés);
- la détermination du pourcentage de masse carbonée résiduelle (équivalent dans nos travaux au carbone fixe) conduisant à la mesure des spécifications industrielles.

La méthode est sensible aux conditions opératoires et nécessite l'utilisation d'un protocole expérimental identique pour obtenir des résultats comparables. L'ATG peut être aussi une méthode d'évaluation de la qualité de la séparation chromatographique (113). Elle a été récemment utilisée pour caractériser les brais en fonction de leurs origines (112). Les résultats ont été corrélés avec l'analyse thermique différentielle, technique qui permet la mesure d'une variation de température entre l'échantillon et une substance inerte prise comme référence. Cette technique vient en complément de l'ATG pour l'interprétation des thermogrammes notamment pour expliquer les phénomènes qui se produisent durant la pyrolyse (dépolymérisation, fusion, dissociation,...).

***L'analyse pyrooxydante (APO).** Dans cette technique d'analyse thermique, l'échantillon est introduit dans un four programmable sous débit d'azote et soumis à une loi de chauffe bien déterminée. Pour chaque palier de température choisi, les composés distillés sont alors oxydés en CO_2 , H_2O , NO_2 , SO_2 puis dosés par détecteurs spécifiques. Les résultats permettent de suivre les évolutions des pourcentages respectifs en C, H, N et S en fonction de la température. En fin d'analyse, le résidu est brûlé sous oxygène ce qui autorise l'analyse complète de l'échantillon. Les programmes de température que nous avons utilisés ont fait l'objet d'études préalables sur des brais charbonniers (111). Les principales informations apportées par cette technique sont:

- la détermination des rapports H/C, S/C et N/C des fractions volatiles;
- la mise en évidence de la réactivité thermique (comme pour l'ATG);
- l'obtention de la courbe de distillation simulée.

2.2.4) Les techniques de microscopie

*** La microscopie optique (MO).** Un microscope optique est classiquement composé d'une lentille objectif et d'une lentille oculaire qui permettent de grandir l'objet avec un pouvoir séparateur $\delta = 0,61\lambda / n\sin\alpha$ avec λ , la longueur d'onde et $\sin\alpha$ l'ouverture numérique de l'objectif. Lorsqu'on interpose sur le trajet des rayons, un analyseur et un polariseur croisé, le champ devient sombre. Il ne s'éclaire de nouveau que si l'échantillon est anisotrope. Les matériaux carbonés, suivant l'état de carbonisation préalable, sont caractérisés par l'arrangement

mutuel des couches aromatiques dans l'espace (c'est à dire la texture). Par contre, dans le cas où la distribution est aléatoire, le matériau est isotrope. La microscopie optique est utilisée depuis longtemps pour mettre en évidence la formation de sphérules de mésophase au sein d'une matrice isotrope. Mais il n'est pas possible d'observer avec cette méthode la nucléation de la mésophase par contre la microscopie électronique (à balayage ou à transmission) permet d'atteindre ces dimensions.

* *La microscopie électronique à balayage (MEB), à transmission (MET), et la microsonde X.* La microscopie électronique à balayage donne des renseignements élémentaires sur la topographie (relief) et la morphologie de surface. L'image est formée en collectant les électrons secondaires (émis par l'échantillon par chocs élastiques avec les électrons primaires) ou les électrons rétrodiffusés (électrons absorbés en surface par la matrice). Lorsqu'un microanalyseur X est couplé au MEB, des renseignements sur l'analyse élémentaire peuvent être obtenus.

La MET fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques conventionnels c'est à dire que l'image est formée de façon simultanée par des lentilles électroniques. L'image obtenue est une image stigmatique formée simultanément en tous ses points par focalisation. Dans de récentes publications, la MET a servi à caractériser l'influence de la distillation ou de la filtration préalable des QI1 sur la formation et la coalescence des sphérules de mésophase (117).

3) DETERMINATION DES STRUCTURES SOUFREES DANS LES BRAIS

Il serait particulièrement utile de pouvoir suivre in situ l'évolution des structures soufrées au cours des différents traitements thermiques subis par un mélange brai/soufre. Ceci permettrait de plus fines déterminations des influences de la composition chimique des brais et des quantités de soufre nécessaires. De plus, les phénomènes chimiques, incluant des fonctions soufrées pourraient alors être suivis. Ce problème est étudié actuellement pour les charbons car il est lié aux problèmes de pollution par le soufre (SO_2 , H_2S ,...). Il est encore à l'heure actuelle difficile de faire un dosage fiable des différentes formes du soufre car on se heurte aux difficultés d'analyses des produits non solubles et peu volatils. Cependant, certaines techniques permettent avec une précision relative de déterminer le rapport soufre organique sulfure/ soufre organique

thiophénique. Ce sont les méthodes d'analyses par absorption des rayons X, les méthodes thermiques ou chromatographiques.

3.1) La spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

3.1.1) Principe et généralité sur la méthode

L'ESCA est une technique d'analyse de surface (environ 1 nm d'épaisseur) qui permet d'identifier les atomes et de mesurer leurs niveaux d'énergies et donc leurs valences. Les déplacements chimiques liés aux variations des niveaux d'énergie donnent des informations sur l'environnement chimique de l'atome considéré. L'échantillon solide soumis à un rayonnement X, libère des électrons des niveaux excités. Ceux-ci possèdent des énergies caractéristiques de leurs niveaux d'origine et la mesure de leurs énergies cinétiques permet l'identification de l'élément. Lorsque le niveau atomique quelconque d'un atome est excité par un rayonnement de photons incidents dont l'énergie E_0 est supérieure à l'énergie de liaison W du niveau, des photoélectrons sont éjectés avec une énergie cinétique à l'émission, $E_0 - W$. Ces photoélectrons peuvent quitter l'échantillon et leurs énergies peuvent être mesurées si elles sont encore supérieures au travail d'extraction $e\Phi$ en arrivant à la surface de l'échantillon.

$$E < E_p = E_0 - W - e\Phi$$

La valeur maximum de l'énergie potentielle (E_p) correspond aux photoélectrons provenant des couches superficielles de l'échantillon. La profondeur d'échappement des photoélectrons est de l'ordre de la dizaine d'angströms et l'information spectrophotométrique ne provient que de la couche superficielle d'épaisseur correspondante. Pour analyser une surface, il faut donc éviter toute contamination se formant rapidement à l'air ou dans un vide insuffisant. L'expérience montre qu'à 10^{-6} torr, il suffit d'environ 2 secondes pour former une couche de contamination monomoléculaire d'oxygène, alors qu'à 10^{-9} torr, il faut 40 minutes pour former la même couche. Il est souvent nécessaire de soumettre la surface à un nettoyage préliminaire par décapage ionique.

L'application la plus importante de la spectroscopie ESCA ou XPS (lorsque la source

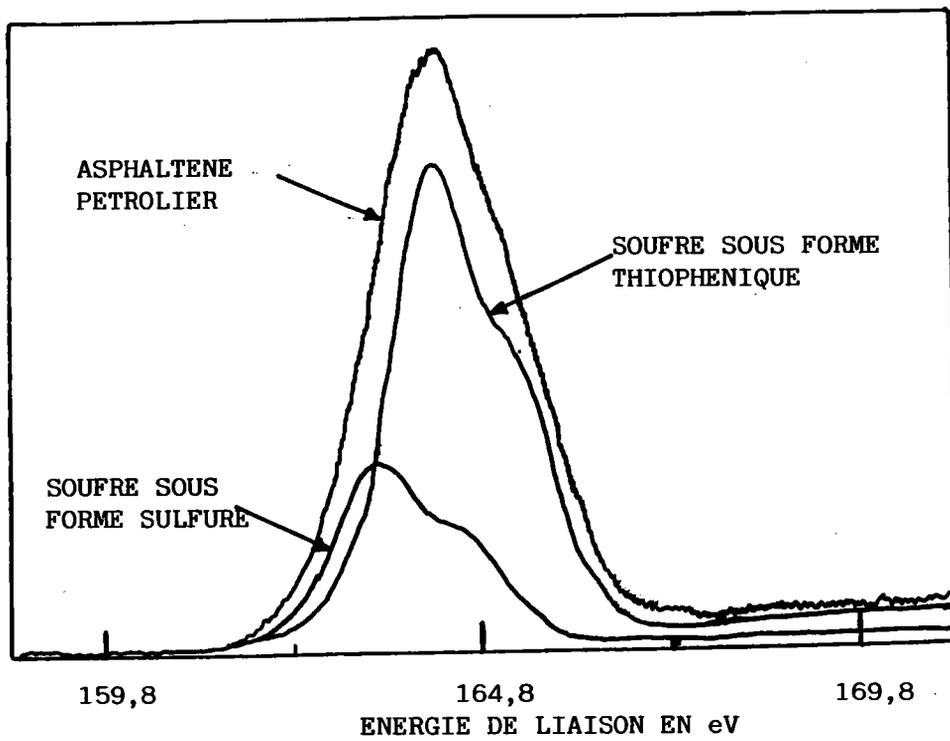


Figure I.20: Spectre ESCA du soufre (2p) d'un asphaltène pétrolier et sa déconvolution en soufre sous forme sulfure et soufre sous forme thiophénique (128).

d'excitation sont des rayons X) est l'analyse quantitative de surface par comparaison des niveaux d'énergie du spectre avec ceux d'une table des niveaux d'énergie de tous les éléments (116). Le spectre comprend des pics provenant des niveaux atomiques extérieurs dont l'énergie est sensible à l'état de liaison chimique des atomes et à leur environnement. La position des pics d'un élément dépend donc directement de son état chimique. Par référence au pic de l'élément pur pris comme témoin, la mesure du déplacement d'un pic apporte des informations sur l'état de liaison à la surface comme le degré d'oxydation ou la coordinence. Par exemple, les déplacements obtenus pour le niveau 1s du soufre est de 2 eV pour un degré d'oxydation 2 à 4,5 eV pour 4 et 5,8 eV pour un degré d'oxydation 6 (117). L'étude la plus exhaustive pour l'énergie de liaison 2p du soufre a été effectuée par Lindberg et al. (118) et porte sur plus de 136 composés soufrés. Ils constatent que la valeur du déplacement chimique s'étale sur une plage de 10 eV autour de la valeur obtenue pour le soufre élémentaire.

3.1.2) Application à l'étude des matériaux carbonés

L'XPS a été souvent utilisée pour étudier les charbons et notamment pour tenter de déterminer les différentes fonctions soufrées organiques et minérales (119-124). L'oxydation du soufre de l'échantillon permet une détermination plus aisée car l'écart entre les déplacements chimiques est alors plus important (125). Ruiz et al. se sont basés sur ce principe pour analyser avec précision le soufre contenu dans les asphaltes pétroliers. Pour améliorer la résolution du signal et pouvoir faire une exploitation quantitative plus précise du spectre, ils ont procédé à une oxydation préalable des fonctions soufrées en sulfone avec réduction sélective en sulfoxyde pour les structures initiales de type thiophéniques (126). Les différences de déplacements chimiques sont alors plus importantes (jusqu'à 5 eV), les pics sont bien séparés et leur intégration permet la quantification. Dans cette étude la solubilité des résidus pétroliers dans les solvants organiques autorise l'oxydation en phase homogène avec un rendement correct (supérieur à 80%). Dans une publication plus récente, Kelemen et al. (128) ont utilisé l'XPS pour étudier le soufre dans un charbon sans oxydation préalable. L'analyse de composés modèles leur permet d'attribuer un écart de 0,8 eV entre l'énergie des électrons 2p du soufre sous forme sulfure et sous forme thiophénique. La déconvolution du spectre réel (figure I.20) permet l'intégration des deux pics et donc de faire un dosage semi-quantitatif. La précision donnée est de plus ou moins 7% et est

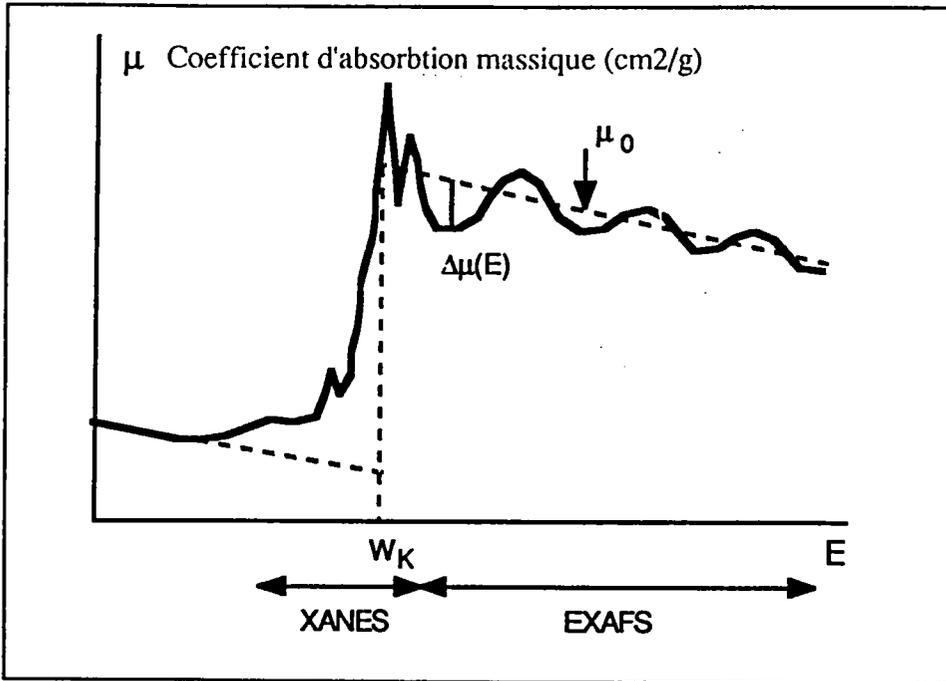


Figure I.21: Aspect du spectre d'adsorption d'un élément au voisinage d'une arête K. Domaine d'étude du XANES et de l'EXAFS

comparé aux résultats obtenus par une méthode d'absorption des rayons X, l'EXAFS (128).

La précision des dosages effectués dans les travaux publiés, est étroitement liée à la mesure de l'énergie du soufre dans différents composés modèles pris comme références. Ces valeurs vont permettre la déconvolution du spectre réel obtenu pour l'échantillon et donc permettre le dosage des différentes formes du soufre. Les valeurs d'énergies sont mesurées à 0,1 eV près, or des écarts de 0,3 à 0,5 eV sont relevés entre les différentes publications pour des composés modèles identiques (128 et 153). L'exactitude des dosages est alors liée aux choix des références, c'est pourquoi l'interprétation des résultats peut être délicate.

3.2) La spectrométrie EXAFS (Extended X Ray absorption Fine Structure)

3.2.1) Principe de la méthode

C'est une technique d'analyse liée à la spectrométrie d'absorption des rayons X appelée XANES (X ray Analysis Near Edge Structure). Le principe repose sur l'analyse du spectre d'absorption des rayons X incidents. Le spectre obtenu présente des arêtes d'absorption correspondant à chaque seuil d'excitation W_x (x = couche K, L, M, ...) d'un niveau atomique. En théorie, l'allure du spectre est simple mais en pratique, il présente une "structure fine" avant, sur et après l'arête théorique (figure I.21). Celle-ci provient de l'effet combiné de différents mécanismes et en particulier de l'excitation de l'électron vers les niveaux de valence ou encore de l'onde associée au photoélectron qui est rétrodiffusée par ses voisins et qui vient interférer avec l'onde émise. C'est ce dernier phénomène qui produit les oscillations de l'absorption au delà de l'arête et son analyse constitue le principe de la méthode XANES. La figure I.21 indique les domaines d'analyses de l'EXAFS et de la XANES. Cette dernière concerne donc la structure fine de l'arête et après jusqu'à environ 50 eV. Cependant tout le spectre n'est pas encore interprété dans le détail. La structure fine autour de l'arête est donc beaucoup plus sensible aux détails de la distribution des charges dans les atomes et en particulier à la structure électronique de l'atome central, à la densité des états et aux excitations multiples. Le développement des techniques EXAFS et XANES est lié à l'utilisation de sources de rayonnement synchrotron qui combinent

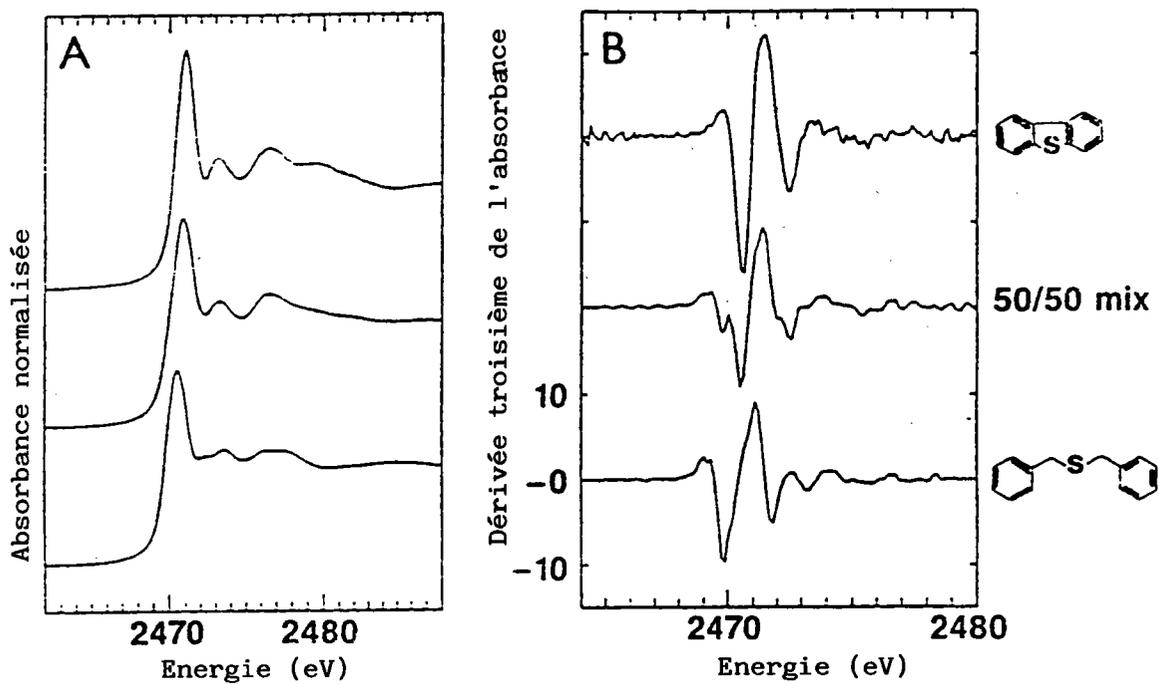


Figure I.22 Spectres XANES (A) et dérivée troisième (B) du dibenzothiophène, dibenzylsulfide et d'un mélange 50/50 des deux (128).

grande intensité, finesse du faisceau X et gamme d'énergie très large. Le facteur d'amélioration peut atteindre 10^3 à 10^6 par rapport à un tube à rayon X de puissance moyenne.

3.2.2) Domaines d'applications

C'est une méthode de choix pour l'étude des liaisons chimiques car la précision est de l'ordre de 0,02 angström sur la distance de ses premiers voisins. Elle s'applique à tous les types de matériaux cristallisés, vitreux ou amorphes. Peu de travaux ont encore été effectués à l'heure actuelle sur l'étude des structures soufrées dans les solides carbonés d'origines pétrolières ou charbonnières. L'utilisation de cette technique lourde nécessitant des sources synchrotron limite singulièrement le nombre de travaux de recherche. Cependant, Georges et al. (128-130, 132) ainsi que d'autres auteurs (131) ont récemment montré pour la première fois la potentialité de l'EXAFS à distinguer les structures soufrées au sein des composés non volatils et non solubles. Ces auteurs ont montré par l'étude d'un grand nombre de composés modèles qu'un spectre XANES pouvait servir "d'empreinte digitale" aux structures ayant un environnement électronique du soufre identique. L'utilisation de la dérivée troisième permet l'attribution des énergies des niveaux K très précisément. La figure I.22 présente l'allure des spectres XANES et de leurs dérivés sur des composés modèles. La précision des mesures est donnée avec plus ou moins 15% d'erreur. D'autres travaux sont en développement pour l'analyse d'autres solides carbonés non volatils par XANES. Cependant, cette technique n'est pas utilisable en routine et ceci limite donc sensiblement son application. Nous n'avons pas eu l'opportunité, dans le cadre de nos travaux, d'utiliser cette technique lourde et chère. A notre avis, d'autres méthodes plus simple de détermination des fonctions soufrées doivent être développées, la méthode XANES devant servir de référence.

3.3) La CG/MS (couplage chromatographie gazeuse / spectromètre de masse)

La volatilité des produits limite l'utilisation de la CG, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser un couplage pyrolyseur/CG. La détection est réalisée soit par un spectromètre de masse, soit par un détecteur spécifique du soufre FPD (Flam Photometric Detector). De

nombreux travaux ont été effectués sur des charbons d'origines différentes (133-136) ou sur des brais (137). Les composés dérivés du thiophène sont toujours majoritairement présents dans les produits issus de la pyrolyse. Cependant, la température de la pyrolyse fait sensiblement évoluer les différentes formes du soufre et des groupes soufrés détectés. De plus, il semble que la quantité importante d'H₂S mesurée (ainsi que de CS₂) résulte de réactions secondaires des espèces soufrées en phase gazeuse durant la pyrolyse. Selon Boudou et al., ces réactions secondaires perturbent l'interprétation des résultats sachant que H₂S devrait résulter de la dégradation des composés organiques thermolabiles comme les thiols et les sulfures. Cette instabilité thermique des composés sulfurés a été montrée par Greinke et Lewis (80). En effet, la pyrolyse à 500°C de composés modèles comme le sulfure de dibenzyl montre une forte diminution du pourcentage en soufre alors que pour le carbonisat de dibenzothiophène, ce pourcentage évolue peu. La comparaison des temps de rétention obtenus par CG/FPD et CG/MS et la valeur des masses moléculaires des produits désorbés a permis de définir la structure d'environ 70 composés isomères du thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène d'un brai. Cet exemple montre la complexité de l'interprétation des résultats sur un brai. Or le traitement thermique d'un brai provoque une oligomérisation de ses structures soufrées. En effet, 55 molécules polymériques ou oligomériques ont été identifiées par spectrométrie de masse en désorption de champ dans un carbonisat de dibenzothiophène à 500°C.

3.4) Les méthodes thermiques OPT / RPT (Oxydation Programmée en Température / Réduction Programmée en Température)

Ce sont deux techniques d'analyse qui utilisent le principe de l'oxydation (OPT) ou de la réduction (RPT) des composés soufrés soumis à une loi de chauffe en atmosphère oxydante (ou milieu réducteur) contrôlée.

***OPT:** Un appareil automatisé a été mis au point pour caractériser la forme et la distribution du soufre organique dans les charbons (138). La technique consiste à chauffer un échantillon dilué dans WO₃ ("matrice" et catalyseur d'oxydation) dans un flux d'argon contenant 10% en oxygène à 3°C/min. Les concentrations en SO₂, CO₂, CO, O₂ et H₂O des gaz formés sont

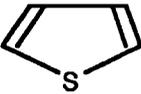
Groupes fonctionnels	Structure	Composes modeles	Température (°C)
Thiol aliphatique	R-SH	Cysteine	200
Disulfure aliphatique	R-S-S-R	Cystine	260
Sulfure aliphatique	R-S-R	Polyphenyl-thiirane	290
Disulfure aromatique	Ar-S-S-Ar	Acide 2,2 dithiobenzoique	340
Sulfure aromatique	Ar-S-Ar	Polyphénylène sulfure	360
Thiophène		Acide carboxylique 2 thiophène	420

Tableau I.4: Exemple de composés modèles et leurs températures de formation d' H₂S à une vitesse de chauffe de 5°C/min

mesurées en continu jusqu'à 1000°C. La température de plus forte évolution des pics apporte des renseignements structuraux sur la forme des composés ayant réagis. Lacount et al. ont étudié un charbon par PTO et ils attribuent les deux mécanismes d'évolutions de SO₂ (à 320 et 480°C) aux structures sulfures pour la plus basse température et thiophénique pour la plus haute. Ce type d'analyse permet également le dosage du soufre minéral (pyrite en général) car celui-ci présente un maximum d'oxydation en SO₂ vers 430°C. Cette technique a été également utilisée dans des travaux sur la désulfurisation des charbons (139).

**RPT*. De façon analogue à l' OPT, un appareil d'analyse RPT a été mis au point pour étudier les fonctions soufrées dans les charbons et ses matériaux dérivés. Cette fois, l'échantillon est chauffé dans un solvant réducteur donneur d'hydrogène (9,10 dihydrophénanthrène ou résorcinol) et l'évolution de H₂S est observée par potentiométrie par exemple (141). De façon similaire à la OPT, la mesure précise des températures d'évolution d'H₂S pour toutes les formes possibles du soufre permet de définir pour des dérivés charbonniers le rapport Soufre sous forme sulfure / Soufre sous forme thiophénique. La stabilité thermique des différentes fonctions du soufre en fonction de la température s'établit selon l'ordre: thiols < sulfures aliphatiques < sulfures aromatiques < thiophéniques (Tableau I.4). Cependant, les structures thiophéniques présentes dans les structures aromatiques très condensées ainsi que dans la pyrite ne sont généralement pas réduites dans ces conditions. Les auteurs les ont alors estimées par différence avec le pourcentage de soufre organique total (mesuré par analyse élémentaire), le soufre minéral faisant l'objet d'une mesure particulière. Les essais de reproductibilité de cette technique dans des conditions opératoires bien définies entre différents laboratoires ont été très satisfaisants (141).

3.5) Dosage des structures soufrées par chromatographie et/ou oxydation

Une procédure de détermination directe de la forme du soufre dans les charbons a été développée utilisant l'acide perchlorique comme agent d'oxydation (147). Les pourcentages en sulfate, sulfure, pyrite et soufre organique sont évalués séquentiellement à partir de l'échantillon.

Le potentiel d'oxydation de l'acide perchlorique varie avec son point d'ébullition et donc sa concentration. Par exemple, les sulfates sont extraits à 120°C et à 155°C, la pyrite est oxydée en sulfate et produit également H₂S, piégé par une solution d'eau oxygénée. Enfin l'oxydation du soufre organique se fait par ébullition à 205°C d'un mélange d'acide perchlorique/acide phosphorique. Les travaux montrent que ce dosage est fiable mais ne permet pas la distinction entre les formes majoritaires du soufre dans les charbons comme les sulfures aromatiques et le soufre sous forme thiophénique. De plus, la manipulation de l'acide perchlorique est délicate et peut entraîner des risques d'explosion par contact avec de l'alcool. Payzant et al. ont proposé une méthode chromatographique permettant la séparation des composés soufrés des dérivés liquide du pétrole en deux classes: les dérivés du thiophène et les sulfures (aryls et aromatiques sulfures) (148,149). Une oxydation préalable et sélective des sulfures en sulfoxydes et des thiophènes en sulfones permet leurs séparations sur colonne chromatographique par un protocole bien défini. Celui-ci a été utilisé par ces même auteurs pour l'étude des composés soufrés d'une huile de pyrolyse d'un asphaltène pétrolier (150). La qualité du fractionnement est évaluée par CG/MS. L'inconvénient majeur de cette méthode est son application exclusive aux échantillons solubles dans les solvants organiques autorisant les étapes d'oxydation sélectives des composés soufrés. D'autres méthodes chromatographiques permettant la séparation des composés soufrés ont été décrites. Citons la chromatographie sur gel de silice imprégné de nitrate d'argent (151) ou le chlorure de palladium (152).

3.6) Conclusions

En conclusion, la détermination des structures soufrées dans des solides non solubilisables n'est envisageable que par:

- des méthodes spectroscopiques (XANES, XPS). Le XANES est la technique la plus récente et la plus précise mais également la plus "lourde" (utilisation d'une source synchrotron). Nous avons choisi d'utiliser l'XPS en collaboration avec le Docteur Alnot du Laboratoire Maurice Letort du CNRS sur la base de protocoles analytiques définis par la littérature;

- des méthodes thermiques dégradatives telles la RPT et PTO. Nous avons choisi dans ce cadre d'utiliser une méthode similaire et adaptée à l'étude des dérivés solides charbonniers, l'APO en collaboration avec le Docteur Fixari du Laboratoire des Matériaux Organiques du CNRS de Vernaison.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : Document CERCHAR, L'utilisation du charbon, **12**, 253, (1989).
- 2 : F. BENDER, Erdöl und Kohle, **34** (4), 155, (1981).
- 3 : O.S.L. BRUINSMA, R.S. GEERSTMA, P. BANK, J.A. MOULIJN, Fuel, **67**, 327, (1988).
- 4 : R. CYPRES, Fuel Proc. Techn., **15**, 1, (1987).
- 5 : P. CHICHE, communication GFEC, (1977).
- 6 : D. AUGUIE, Thèse de l'Université d'Orleans, (1979).
- 7 : I.C. LEWIS, Fuel, **66**, 1527, (1987).
- 8 : A. MARCHAND, Carbon, **24**, 775, (1986).
- 9 : G. COLLIN, Ext. Abs. Int. Conf. Structure and Properties of coal, Wroclaw, (Pologne), 154, (1991).
- 10 : A. OBERLIN, Carbon, **22**, 521, (1984).
- 11 : G. BATHIA, E. FITZER, D. KOMPALIK, Ext. Abs. Int. Conf. Carbon, Bordeaux, 330, (1984).
- 12 : G. BATHIA, E. FITZER, D. KOMPALIK, Carbon, **24**, 489, (1986).
- 13 : E. FITZER, C. HOLLEY, L. LUI, T. TREDELENBURG, Ext. Abs. 16th Bien. Conf. CARBON, San Diego (USA), 38, (1983).
- 14 : K.J. HUTTINGER, Chem. Inf. Techn., **43**, 1145, (1971).
- 15 : J. MILLET, J.E. MILLET, A. VIVIRES, J. Chim. Phys., **60**, 553, (1963).
- 16 : J.N. ROUZAUD, A. OBERLIN, Carbon, **27**, 517, (1989).
- 17 : J.D. BROOKS, G.H. TAYLOR, Chemistry and Physics of Carbon, P.L. WALKER Editor, New York, **4**, 243, (1968).
- 18 : R.A. GREINKE, L.S. SINGER, Ext. Abs. of 18th Bien. Conf. Carbon, Worcester (USA), 179, (1987).
- 19 : G.W. SMITH, J.L. WHITE, M. BUECHLER, Carbon, **23** (1), 117, (1985).
- 20 : A. DAVIS, D.S. HOOVER, L.D. WAKELEY, G.D. MITCHELL, J. of Microscopy, **13**, 315, (1983).
- 21 : J.H. CRANMER, I.G. PLOTZKER, L.H. PEEBLES, D.R. UHLMANN, Carbon, **21**, (3), 201, (1983).
- 22 : H. MARSH, D. CRAWFORD, Carbon, **22**, 413, (1984).
- 23 : L.S. SINGER, I.C. LEWIS, Carbon, **2**, 115, (1964).
- 24 : H. MARSH, R. MENENDEZ, Fuel Proc. Techn., **20**, 269, (1988).
- 25 : I.C. LEWIS, L.S. SINGER, Ext. Abs. of 10th Bien. Conf. Carbon, 2050, (1971).
- 26 : H. MARSH, J.W. AKKIT, J.M. HURLEY, J. HELVIN, A.P. WARBURTON, J. App. Chem. Biotechnol., **21**, 251, (1971).
- 27 : Y. YAMADA, T. IMAMURA, H. KAKIYAMA, H. HONDA, Ext. Abs. 11th Conf. on Carbon, 213, (1973).

- 28 : K.J. HUTTINGER, U. ROSENBLATT , Carbon, **15**, 69, (1977).
- 29 : M. INAGAKY, Y. TAMAY, S. NAKA, Y. YAMADA, H. HONDA, Carbon, **14**, 203, (1976).
- 30 : M. INAGAKY, K. KURODA, M. SAKAI, High Temp. High Press., **13**, 207, (1981).
- 31 : S. BONNAMY, Thèse de l'Université d'Orleans, (1987).
- 32 : G.A. GARZA, Thèse de l'Université d'Orleans, (1982).
- 33 : X. BOURRAT, Thèse de l'Université d'Orleans, (1982).
- 34 : M. INHATOWICZ, P. CHICHE, J. DEDUIT, S. PREGERMAIN, R. TOURNANT, Carbon, **4**, 41, (1966).
- 35 : P. CHICHE, J. DEDUIT, F. FISCHER, N° spécial d'avril du J. de Chimie-Physique, **28**, (1969).
- 36 : D.R. BALL, Ext. Abs. of the 3rd Int Conf. on Carbon, Baden-Baden (RFA), 110, (1980).
- 37 : S. CHWASTIAK, I.C. LEWIS, Carbon, **16**, 156, (1978).
- 38 : D.R. BALL, Ext. Abs. of 18th Bien. Conf. Carbon, Worcester (USA), 173, (1987).
- 39 : M. AKEZUMA, K. OKUZAWA, K. ESUMI, K. MEGURO, H. HONDA, Carbon, **25**, (4), 517, (1987).
- 40 : H. HONDA, Y. YAMADA, S. OHI, H. FUKUDA, Tanso, **72**, 3, (1973).
- 41 : H. HONDA, Y. YAMADA, S. OHI, Tanso, **77**, 39, (1974).
- 42 : Y. KORAI, I. MOCHIDA, Carbon, **23**, 97, (1985).
- 43 : D. BRADFORD, E. GREENHAUGH, R. KINGSHOTT, A. SENIOR, P.A. BAYLEY, Ext. Abs. 3rd Int. Conf. Carbon and graphite, London, 520, (1970).
- 44 : G.R. ROMOVACEK, Ext. Abs. Conf. CARBON, Baden-Baden, 303, (1980).
- 45 : M. FORREST, H. MARSH, Fuel, **62**, 612, (1983).
- 46 : J.W. STADELHOFER, Fuel, **59**, 360, (1980).
- 47 : K. KHUO, H. MARSH, D. BROUGHTON, Fuel, **66**, 1544, (1987).
- 48 : G.R. ROMOVACEK, J.P. McCULLOUGH, A.J. PERROTTA, Fuel, **62**, 1236, (1983).
- 49 : H. TILLMANN, G. PIETZKA, H. PAULS, Fuel, **57**, 171, (1978).
- 50 : H. MARSH, C.S. LATHAM, E.M. GRAY, Carbon, **23**, 55, (1985).
- 51 : H.A. KREMER, S.J. CUKIER, J. Microscopy, **132**, 303, (1983).
- 52 : P.A. MARSH, A. VOET, T.J. MULLEN, L.D. PRICE, Carbon, **9**, 797, (1971).
- 53 : K. LAFDI, Thèse d'Université de PAU, 37, (1989).
- 54 : R.D. HEINDENREICH, N.M. HESS, L.L. BAN, J. Appl. Crist., **1**, 1, (1968).
- 55 : J.B. DONNET, A. VOET, Carbon black: Physics. Chemistry and elastomer reinforcement . M. Dekker editor, New York, 50, (1976).
- 56 : C.L. MANTELL, Carbon and graphite Handbook. J. Wiley and sons, New york, 72, (1968).
- 57 : S. OIL, N. INISHI, Y. YAMADA, H. HONDA, Carbon, **16**, 445, (1978).

- 58 : I. MOCHIDA, E. NAKAMURA, K. MAEDA, K. TAKESHITA, *Carbon*, **14**, 341, (1976).
- 59 : I. MOCHIDA, S.I. INOVE, K. MAEDA, K. TAKESHITA, *Carbon*, **15**, 9, (1977).
- 60 : B. RAND, B. McENENEY, *Br. Ceram. Trans. J.*, **84**, 157, (1985).
- 61 : I. MOCHIDA, H. TOSHIBA, Y. KORAI, T. NAITO. *J. of mat. sci.*, **23**, 678, (1988).
- 62 : I. MOCHIDA, H. TOSHIBA, Y. KORAI, T. NAITO. *J. of mat. sci.*, **24**, 2191, (1989).
- 63 : M. INAGAKI, M. URATA, M. SAKAI, *J. of mat. sci.*, **24**, 2781, (1989).
- 64 : S. SATO, A. KURUMADA, H. IWAKI, Y. KOMATSU, *Carbon*, **27**, (6), 791, (1989).
- 65 : E. FITZER, K. MUELLER, W. SCHAEFFER, "Chemistry and physics of Carbon", 7, ed. P.L. Walker Jr, Marcel Dekker, New-York, 237, (1971).
- 66 : M. INAGAKI, T. IBUKI, K.KOBAYASHI, M. SAKAI, *Carbon*, **28**, (4), 559, (1990).
- 67 : G.M. JENKINS, K. KAWAMUKA, "Polymeric Carbons", Cambridge, University Press, Cambridge, (1976).
- 68 : S.L. MADORSKY, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience, New-York, (1964).
- 69 : F.H. WINSLOW, N.R. PAPE, W.J. MATREYEK, *J. Polymer Sci.*, **16**, 101, (1955).
- 70 : F.H. WINSLOW, W.J. MATREYEK, W.A. YAGER, "Industrial Carbon and Graphite", *Proc. of 1st London Conference, SCI*, 190, (1957).
- 71 : L.S. SINGER, I.C. LEWIS, "Chemistry and Physics of Carbon", M. Dekker, New-York, **17**, 1, (1981).
- 72 : J.B. BARR, I.C. LEWIS, *Carbon*, **16**, 439, (1978).
- 73 : R.N. TRAXLER, ed. "Bituminous Materials", **1**, 143, (1979).
- 74 : A.F. PESHKOV, A.I. DEMIDOVA, V.I. MATVEEV, V.A. YANCHUK, *koks Khim*, **3**, 23, (1990).
- 75 : A.I. DEMIDOVA, A.F. PESHKOV, L.E. DOROGININA, T.S. BYKOVA, *koks Khim*, **1**, 30, (1989).
- 76 : H. HONDA, Y. YAMADA, S. OI, K. FUKUDA, *Ext. Abs. 11st Bien. Conf. Carbon*, 219, (1973).
- 77 : M. FARCASIU, B.R. RUBIN, *Energy and Fuels*, **1**(5), 381, (1987).
- 78 : E. FITZER, H. TILLMANNNS, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **12**, 217, (1975).
- 79 : I.C. LEWIS, R.A. GREINKE, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **15**, (1981).
- 80 : R.A. GREINKE, I.C. LEWIS, *Carbon*, **17**, 471, (1979).
- 81 : M.H. WAGNER, H. PAULS, H. TILLMANNNS, G. WILHELMI, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **17**, 259, (1985).
- 82 : D. BORN, H. PREISS, E. WINCKLER, *Chem. tech.*, **35** (4), 202, (1983).
- 83 : E. FITZER, K.J. HUTTINGER, H. TILLMANNNS, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **11**, 112, (1973).

- 84 : J. MACHNIKOWSKI, L. WAJZER, S. JASIENKO, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **15**, 490, (1981).
- 85 : L. WAJZER, J. MACHNIKOWSKI, *Ext. Abs. Conf. Carbon*, **15**, 341, (1981).
- 86 : S. OI, Y. YAMADA, H. HONDA, *Tanso*, **85**, 47, (1976).
- 87 : C.S.B. NAIR, "Analytical methods for coal and coal products". Ed. Academic Press. Inc, **2**, 510, (1978).
- 88 : M. ZANDER, *Fuel*, **66**, 1459, (1987).
- 89 : M. SWISTEK, J.V. WEBER, *Analisis*, **19**, 191, (1991).
- 90 : H.E. BLAYDEN, *J. Chim. Phys.*, **4**, 15, (1969).
- 91 : J.L. WHITE, J. DUBOIS, C. SOUILLART, *J. Chim. Phys.*, **4**, 33, (1969).
- 92 : C. SCHILLER, J. MERING, *Carbon*, **5**, 385, (1967).
- 93 : A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX, S. FLANDROIS, J.C. ROUILLON, *J. Chim. Phys.*, **4**, 104, (1969).
- 94 : J. MAIRE, J. MERING, *Chemistry and Physics of Carbon*, **6**, (P.L. WALKER Ed) Dekker New York, 125, (1976).
- 95 : J. BRENASIN, *Thèse de l'Université d'ORLEANS*, (1979).
- 96 : M.H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA, G. WILHEMI, *Fuel*, **67**, 792, (1988).
- 97 : W.A. DARK, W.H. McFADDEN, *J. Chromatogr. Sci*, **16**, 299, (1978).
- 98 : T. EDSTROM, B.A. PETRO, *J. Polym. Sci.*, **21**, 171, (1978).
- 99 : N. EVANS, T.M. HALEY, M.J. MULLIGAN, K.M. THOMAS, *Fuel*, **65**, 694, (1986).
- 100 : T.E. GOGSWELL, J.F. McKAY, D.R. LATHAM, *Anal. Chem.*, **43**, 645, (1971).
- 101 : R.V. SCHULTZ, J.W. JORGENSEN, M.P. MASCARINEK, M. NOVOTNY, L.J. TODD, *Fuel*, **58**, 783, (1979).
- 102 : M. LEE, D.L. VASSILAROS, C.M. WHITE, M. NOVOTNY, *Anal. Chem.*, **51**, 768, (1979).
- 103 : J.C. LAUER, D.H. VALLES HERNANDEZ, D. CAGNIANT, *Fuel*, **67**, 1273, (1988).
- 104 : A. WEHRLI, E. KOWATS, *Helv. Chem. Acta*, **51**, 768, (1959).
- 105 : G. FELIX, C. BERTRAND, *Analisis*, **17**(6), 326, (1983).
- 106 : S. PORADA, *Polish J. of Appl. Chem.*, **3-4**, 229, (1991).
- 107 : A. ROCHE, P. LANDAIS, Z. BENKHEDDA, A. BURNEAU, *Ext. Abs. Conf. Coal structure and reactivity, Chemical, Physical and Petrographic Apects*, (UK), **22**, (1990).
- 108 : K.D. BARTLE, W.R. LADNER, T.G. MARTIN, D.F. WILLIAM, C.E. SNAPE, *Fuel*, **48**, 413, (1979).
- 109 : S. GILLET, P. RUBINI, J.J. DELPUECH, *Fuel*, **60**, 221, (1981).
- 110 : H. DE LOPEZ, *Fuel*, **67**, 301, (1988).
- 111 : J.V. WEBER, M. SWISTEK, M. DARIF, M. SCHNEIDER, J. WOLSZCAK, B. FIXARI, J.C. LAUER, *C. R. Ac. Sci. Paris*, **311**, 27, (1990).

- 112 : J. BERNEJO, M. GRANDA, R. MENENDEZ, J.M.D. TASCÓN, Ext. Abs. Conf. Carbon Santa-Barbara (USA), 116, (1991).
- 113 : M. ALULA, D. CAGNIANT, J.C. LAUER, Fuel, **69**, 177, (1990).
- 114 : J.R. KERSHAW, J.M. OVERBEEK, Fuel, **63**, 1174, (1984).
- 115 : P.F. GREENWOOD, M.G. STRACHAN, H.J. EL NAKAT, G.D. WILLET, M.A. WILLOT, M.A. WILSON, M.I. ATTALLA, Fuel, **69**, 257, (1990).
- 116 : K. SIEGBAHN, Atomic molecular and solid state studied by means of electron microscopy. Almquist- Wicksell Ed., Upsala, (1967).
- 117 : G. BOUVY, J. de Microscopie, **14**, 235, (1972).
- 118 : B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHANSSON, U. GELLIUS, A. FAHLMAN, C. NORDLING, K. SIEGBAHN, Phys. Scr., **1**, 286, (1970).
- 119 : H.D. SCHULTZ, W.G. PROCTOR, Spectroscopy, **27**, 347, (1973).
- 120 : D.C. FROST, W.R. LEEDER, R.L. TAPPING, Fuel, **53**, 206, (1974).
- 121 : D.C. FROST, W.R. LEEDER, R.L. TAPPING, B. WALLBANK, Fuel, **56**, 277, (1977).
- 122 : N. SAMARANDRA, N. DUTTA, D.C. FROST, Fuel, **62**, 840, (1983).
- 123 : G.P. HUFFMAN, F.E. HIGGINS, F.E. SHAK, N. BHATTACHARYA, D. PUIGMIRE, R. DAVIS, F.W. LYTLE, R.B. GREGOR, Processing and utilization of high sulfur coals II, Elsevier, Amsterdam, **3**, (1987).
- 124 : C.L. SPIRO, J. WONG, F.W. LYTLE, R.B. GREGOR, D.H. MAYLOTTE, S.H. LAMSON, Science, **6**, 48, (1984).
- 125 : R.R. JONES, C.B. Mc COURT, P. SWIFT, Proc. Int. Conf. Coal Sci. Dusseldorf, **657**, (1981).
- 126 : J.M. RUIZ, B.M. CARDEN, LENA J.L., E.J. VINCENT, Anal. Chem., **54**, 688, (1982).
- 127 : F.G. BORDWELL, W.H. Mc KELLIN, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2251, (1951).
- 128 : S.R. KELEMEN, G.N. GEORGES, M.L. GORBATY, Fuel, **69**(8), 939, (1990).
- 129 : G.N. GEORGES, M.L. GORBATY, J. Amer. Chem. Soc., **11**, 3182, (1989).
- 130 : G.N. GEORGES, M.L. GORBATY, Geochemistry of sulfur in fossil fuels, ACS, Washington, 486, (1990).
- 131 : G.S. WALDO, O.C. MULLINS, J.E. PENNER-HAHN, S.P. CRAMER, Fuel, **71**, 53, (1992).
- 132 : M.L. GORBATY, G.N. GEORGES, S.R. KELEMEN, Fuel, **69**, 945, (1991).
- 133 : J.S.S. DAMSTE, T.I. ELINGTON, W.I.C. RIJSTRA, J.W. DE LEEUW, Geochemistry of sulfur in fossil fuels, ACS, Washington, 486, (1990).
- 134 : A.J. BAKEL, R.P. PHILIP, A.G. SINIBALDI, Geochemistry of sulfur in fossil fuels, ACS, Washington, 327, (1990)
- 135 : J.P. BOUDOU, J. BOULEGUE, L. MALECHAUX, M. NIP, J.W. DE LEEUW, J.J. BOON, Fuel, **66**, 1558, (1987).

- 136 : T.I. ELINGTON, J.S.S. DAMSTE, M.E.L. KOHNEN, J.W. DE LEEUW, *Fuel*, **69**, 1394, (1990).
- 137 : P. BURCHILL, A.A. HEROD, E. PRITCHARD, *J. of chromatography*, **242**, 51, (1982).
- 138 : R.B. LACOUNT, R.R. ANDERSON, S. FRIEDMAN, B.D. BLAUSTEIN, *Fuel*, **66**, 909, (1987).
- 139 : J.P. BOUDOU, *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, ACS, Washington, 344, (1990).
- 140 : W.H. CALKINS, *Energy and Fuel*, **1**, 59, (1987).
- 141 : B.B. MAJCHROWICZ, J. YPERMAN, H.J. MARTENS, J.M. GELAN, S. WALLACE, C.J. JONES, M. BAXBY, N. TAYLOR, K.D. BARTLE, *Fuel Proc. Techn.*, **24**, 195, (1990).
- 142 : H. MARSH, P.L. WALKER, In *Chem. and Phys. of Carbon*, P.L. WALKER Ed., Dekker, New-York, **15**, 229, (1979).
- 143 : K.D. BARTLE, W.R. LADNER, T.G. MARTIN, D.F. WILLIAMS, *Fuel*, **48**, 413, (1979).
- 144 : S. GILLET, P. RUBINI, J.J. DELPUECH, *Fuel*, **60**, 221, (1981).
- 145 : G. BOŁANOS, T. HOCH, G.E. SCHURTZ, M.C. THIES, *Ext. Abst. Bien. Conf. Carbon*, Santa-barbara (USA), 361, (1991).
- 146 : M.C. FOUCHERES, *Thèse de l'Université de Metz* (1984).
- 147 : C.W. McGOWAN, R. MARKUSZEWSKI, *Fuel*, **67**, 1091, (1988).
- 148 : J.D. PAYZANT, T.W. MOJELSKY, O.P. STRAUSZ, *Energy and Fuels*, **3**, 449, (1989).
- 149 : O.P. STRAUSZ, E.M. LOWN, J.D. PAYZANT, *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, ACS, Washington, 82, (1990).
- 150 : J.D. PAYZANT, D.S. MONTGOMERY, O.P. STRAUSZ, *Aostr. J. of Research*, **4**, 117, (1988).
- 151 : W.F. JOYCE, P.C. UDEN, *Anal. Chem.*, **55**, 540, (1983).
- 152 : M. NISHIOKA, R.M. CAMPBELL, M.L. LEE, R.N. CASTLE, *Fuel*, **65**, 270, (1986).
- 153 : C.H. CHANG, *Carbon*, **19**, 175, (1981).
- 154 : A.L. LAFLEUR, Y. NAKAGAWA, *Fuel*, **168**, 741, (1989).

CHAPITRE II

REACTIVITE THERMIQUE DES MELANGES BRAI/SOUFRE

INTRODUCTION

Les brais charbonniers ont des utilisations variées et technologiquement importantes. Citons par exemple leur emploi comme matières premières pour la préparation des coques spéciaux (1), de fibres de carbones (2), de composites carbone-carbone (3), et de matériaux graphités. Dans tous les procédés industriels de valorisation de ces produits, la pyrolyse entre 300 et 500°C est l'étape essentielle qui fixe les propriétés physiques et chimiques des solides résultants. Dans ce domaine de température, les mécanismes chimiques essentiellement radicalaires sont très complexes et les propriétés des solides obtenus à des températures supérieures à 500°C sont liées à la composition des liquides de départ (4). L'utilisation d'additifs, tel le soufre, permet de moduler la réactivité thermique de ce milieu et donc oriente les propriétés des solides résultants (5,6). L'action du soufre sur ce mélange complexe de molécules, majoritairement aromatiques, peut se résumer dans un premier temps par:

- une action déshydrogénante (7). Dans ce cas les structures hydroaromatiques sont condensées. Cette réaction a lieu à des températures inférieures à 300°C (8);
- une action réticulante qui peut procéder selon deux voies:
 - par la formation de liaisons aryl-aryl (9);
 - par la formation de ponts sulfures (10);

Ces différents mécanismes sont schématisés sur la figure II.1 (voir au verso).

L'utilisation industrielle éventuelle du soufre, comme amendement, dans le processus de fabrication du graphite passe par une étude systématique de l'influence des facteurs pouvant modifier la réactivité thermique et par conséquent les propriétés physico-chimiques des produits résultants. Le mécanisme d'action du soufre sur le brai est fonction à priori de la loi de chauffe utilisée, du pourcentage de soufre introduit, de la composition chimique des brais mais également des interactions à l'interface brai/coke. L'étude de l'influence de tous ces facteurs est l'objectif de ce chapitre. Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'une collaboration industrielle avec la Société des Electrodes et Réfractaires de Savoie (SERS) et dans le cadre du Programme International de Collaboration Scientifique (PICS) Franco-Polonais du CNRS.

La compréhension d'un système ternaire complexe brai/coke/soufre passe d'abord par

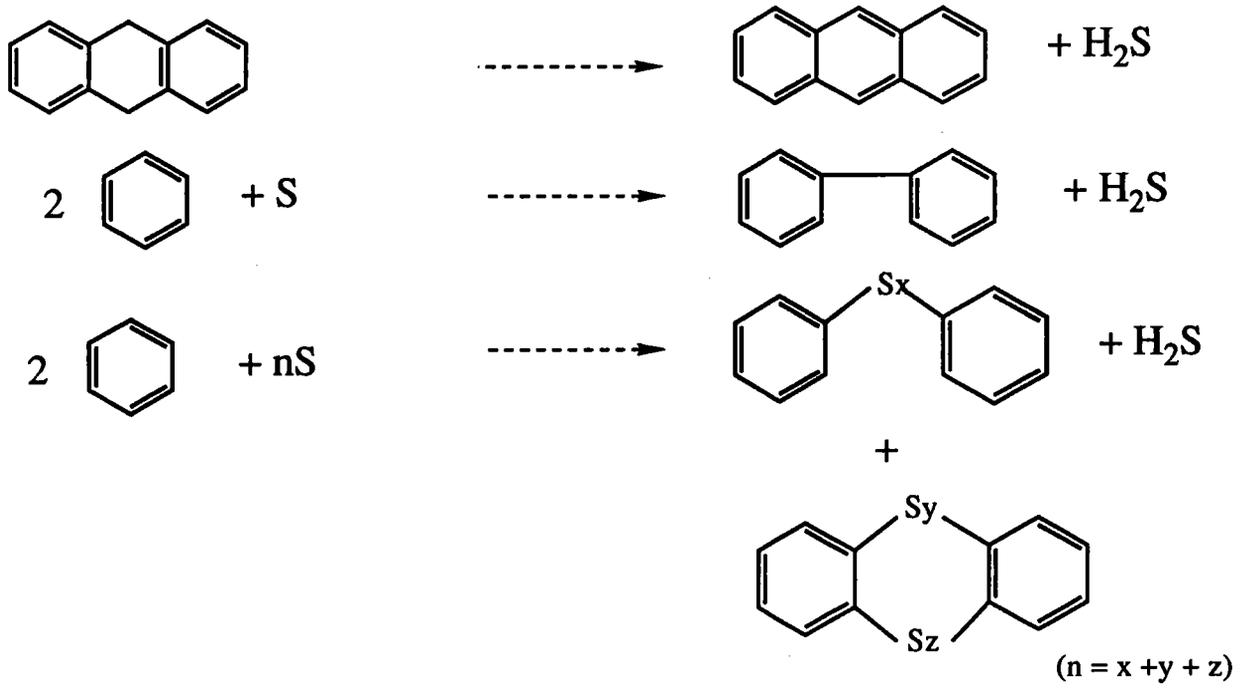


Figure II.1: Exemples de mécanismes d'action du soufre dans les bris.

l'étude structurale du brai et de ses fractions puis par l'étude du comportement thermique du brai en mélange avec du soufre. L'ensemble des résultats obtenus dans ce domaine sera utilisé dans le troisième chapitre consacré à la réactivité des mélanges brai/coke/soufre. Le plan que nous avons adopté dans ce chapitre est alors le suivant:

- A) Analyse des brais et/ou de leurs fractions
- B) Comportement thermique des mélanges brais/soufre
- C) Etude de la mésophase par microscopie "in situ"
- D) Evolution des structures soufrées en fonction du traitement thermique

A) ANALYSE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS

1) CARACTERISATION INDUSTRIELLE DES BRAIS

Tous les produits étudiés nous ont été fournis par la SERS et sont donc d'origines commerciales. Les caractéristiques industrielles principales de ces 4 produits sont rassemblées dans le tableau II.1 Les quatre brais étudiés se différencient essentiellement par les valeurs de leurs points de ramollissement et leurs pourcentages en quinoléine insoluble (QI1), très important dans le cas du KS 90. Le pourcentage de carbone fixe augmente légèrement du KS 70 au KS 90, ce qui est conforme à une augmentation de la masse moyenne du brai due sans doute à une plus grande sévérité de la distillation.

	BRAI KS 70	BRAI KS 80	BRAI KS 90	BRAI KS 90A
KS (°C)	72,10	78,10	91,40	92,8
CARBONE FIXE (%)	44,93	48,30	53,38	49,9
RESINE ALPHA	3,26	4,80	10,40	2,3
RESINE BETA	15,09	14,70	14,22	19
TOLUENE INSOLUBLE (%)	18,34	19,40	24,26	21,2
DENSITE REELLE	1,29	1,29	1,31	1,28
CENDRES (%)	0,14	0,18	0,17	0,15
VISCOSITE (Cp) à 220°C	17,50	N.D	N.D	N.D.

N.D. Non déterminé

Tableau II.1: Quelques caractéristiques physico-chimiques des brais étudiés.

2) L'EXTROGRAPHIE

L'extrographie est un outil d'analyse qui permet le fractionnement des produits lourds en combinant l'extraction sélective aux solvants et la chromatographie (11). Les résultats obtenus servent à l'étude du comportement thermique des brais sachant que les relations structures réactivités sont essentielles pour prévoir les propriétés physico-chimiques des solides (semi-coke, coke, graphite) résultants de la pyrolyse des brais (12,13). L'extrographie permet la séparation des brais en familles chimiques (hydrocarbures polycycliques HPA, hydroxyaromatiques OH-HPA ...) sur des quantités suffisantes autorisant des analyses et traitements thermiques ultérieurs. Les conditions expérimentales complètes de l'extrographie seront fournies en annexe 1. Nous avons choisi d'utiliser les conditions expérimentales développées dans notre laboratoire conduisant à cinq fractions (Tableau II.2).

	SOLVANT	COMPOSES
F 1	Hexane/Toluène (96/4) 0,5 litre	Aromatiques-saturés-oléfinés
F 2	Chloroforme 1,5 litres	Aromatiques
F 3	Chloroforme/Ethanol (97/3) 1,5 litres	Hétérocycles azotés basiques
F 4	Méthanol 0,5 litre	Polaires
F 5	THF 0,5 litre	Polyfonctionnels

Tableau II.2: Séquence de solvants utilisée en extrographie et familles chimiques séparées.

Les bilans massiques des extrographies apparaissent dans le tableau II.3 ci dessous.

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	RESIDU
KS 70	22,6	55,2	8,0	0,3	2,6	11,3
KS 80	13,7	57,4	7,1	0,4	1,0	20,4
KS 90	10,0	55,3	8,4	0,4	1,0	24,9
KS 90A	11,8	64,1	6,1	3,8	1,7	15,5

Tableau II.3: Résultats pondéraux des fractions d'extrographie (Résidu: masse de brai restée sur la colonne et non extraite au solvant).

Les différences essentielles entre les brais étudiés se remarquent au niveau des fractions F1 et F2, et des résidus. L'importance relative de F1 pour le brai de KS 70 discrimine nettement celui-ci des trois autres. Cette fraction est constituée majoritairement de structures aromatiques légères (2 à 6 noyaux aromatiques) et peut jouer un rôle stabilisant dans les réactions d'aromatisation/condensation lors du traitement thermique (1). **De plus, sa réactivité vis à vis du soufre est importante et sera discutée plus loin.** Il est également remarquable de constater la forte aromaticité de ces brais mise en évidence par la valeur importante de la fraction F2 (toujours supérieure à 55% en poids) rassemblant les aromatiques. Une autre remarque importante est la distribution massique du brai KS 90A. Celui-ci présente une fraction F1 proche de celle des brais 80 et 90, cependant F2 est nettement plus importante (64% en poids contre 57 et 55% respectivement). Les différences dans les pourcentages de résidus peuvent s'expliquer notamment par les différences de QI1 (de l'ordre de 6% en poids entre le brai KS 70 et le brai KS 90).

3) ANALYSES DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE

3.1) Analyse élémentaire des fractions

Pour des raisons d'homogénéité, les analyses élémentaires des fractions ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS (Lyon) et sont regroupées dans le tableau II.4.

	C	H	O	N	S
KS 70	92,87	4,30	1,34	1,08	1,11
F1.70	94,33	5,61	0,79	0,30	0,30
F2.70	90,33	4,43	1,88	0,96	2,00
F3.70	85,31	4,09	4,44	2,01	2,24
F5.70	74,00	5,86	19,07	0,69	1,14
KS 80	92,41	4,29	1,58	0,85	1,47
F1.80	93,46	5,47	0,66	0,30	0,30
KS 90	93,11	4,12	1,55	0,65	0,73
F1.90	93,14	5,40	0,64	0,30	0,30
F2.90	90,17	4,42	1,82	0,78	1,87
F3.90	89,89	3,93	3,13	1,12	1,70
F5.90	80,40	4,75	12,37	0,72	0,52
KS 90A	92,42	4,53	1,3	0,87	0,97
F1.90A	94,68	5,19	0,43	0,3	0,3
F2.90A	91,64	4,34	1,69	0,84	0,77
F3.90A	87,29	4,4	4,46	1,58	0,3
F4.90A	76,82	4,94	10,46	1,24	0,51
F5.90A	83,69	4,55	8,9	1,07	2,09

Tableau II.4: Analyses élémentaires des brais et de leurs fractions d'extrographie.

Les fractions F1 et F2 sont les plus riches en carbone et celles-ci contribuent largement à l'obtention de cokes ayant une texture anisotrope (24). A l'inverse, nous constatons pour les fractions F3 à F5 de fortes concentrations en azote et en oxygène (près de 20% pour F5.70). Or l'influence des groupements fonctionnels azotés et oxygénés est largement invoquée dans la formation de cokes à structure isotrope (13). Il faut cependant remarquer que les analyses des fractions F4 et F5 sont sujettes à caution et notamment le dosage de l'oxygène. Dans ce cas, les traces de solvant perturbent sans doute les résultats (15). Nous pouvons remarquer sur ces analyses, la bonne sélectivité de la séparation par extrographie se traduisant par l'homogénéité des analyses des fractions.

3.2) RMN des fractions

La RMN du proton a été effectuée sur un appareil de 400MHz. L'exploitation des spectres permet de calculer le facteur d'aromaticité en RMN du proton c'est à dire le rapport d'hydrogènes aromatiques sur la quantité totale d'hydrogènes. Les résultats pour les fractions F1 à F3 sont rassemblés dans le tableau II.5. Les fractions F4 et F5 sont isolées en quantités trop faibles pour l'analyse RMN. De plus, des traces de solvants perturbent sensiblement les résultats.

	F1.70	F2.70	F3.70	F1.80	F1.90	F2.90	F3.90	F1.90A
Fa	83,3	84,7	54,5	85,8	82,3	83,4	50	82,5

Tableau II.5: Facteur d'aromaticité (Fa) des fractions d'extrographie calculé par RMN du proton.

L'aromaticité des fractions F1 et F2 est forte et du même ordre de grandeur pour les 4 brais. Les faibles valeurs observées pour F3 confirment bien la présence de composés polyfonctionnels (azotés et oxygénés). Ces résultats sont cohérents avec l'attribution fonctionnelle proposée tableau II.2. La RMN du carbone 13 a été effectuée sur un appareil de 400 MHz selon des conditions opératoires décrites en annexe 2. L'utilisation d'agents de relaxation permet une exploitation quantitative des spectres. Nous nous contentons ici de calculer le facteur d'aromaticité en carbone (c'est à dire le rapport des carbones dans un état électronique sp^2 sur la

quantité totale de carbones). Nous avons uniquement analysé dans un premier temps les fractions F1 d'extrographie. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.6 ci-dessous.

	F1.70	F1.80	F1.90	F1.90A
Fa	95,6	94,9	95,5	92,4

Tableau II.6: Facteur d'aromaticité des fractions F1 d'extrographie calculé par RMN du C13

Les résultats confirment la forte aromaticité des fractions F1 mais ne permet pas de tirer d'autre conclusion car les écarts mesurés sont de l'ordre du domaine d'erreur de la méthode.

4) COMPORTEMENT THERMIQUE DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE

Après avoir caractérisé les fractions d'extrographie, nous avons étudié leurs comportements thermiques par ATG en fonction de 0 puis 9 et 18% de soufre en poids pour préciser les familles chimiques les plus réactives vis à vis du soufre selon les conditions expérimentales décrites en annexe 3. Les résultats rassemblés dans le tableau II.7 mettent en évidence la très grande réactivité des fractions F1 et F2 vis à vis du soufre. Le pourcentage en matière non volatile à 950°C augmente pour ces fractions, considérablement avec le pourcentage en soufre initial.

% en soufre	Brai KS 70	F1	F2	F3	F4	F5
0	41,60	2,00	28,10	58,80	N.D.	43,00
9	46,90	20,00	41,00	62,30	49,50	45,50
18	55,40	24,30	47,60	65,00	N.D.	41,20

% en soufre	Brai KS 90	F1	F2	F3	F4	F5
0	42,40	0,00	42,10	54,50	32,70	66,00
9	42,50	21,40	44,00	70,00	60,00	64,50
18	61,50	26,70	51,50	69,40	64,40	61,00

N.d.: Non déterminé

Tableaux II.7: ATG des brais et de leurs fractions d'extrographie. Pourcentage de résidu déterminé à 950°C.

Dans tous les cas, quelles que soient les fractions considérées, les plus importantes masses résiduelles en poids à 950°C, sont observées pour le brai KS 90. Ceci peut être expliqué par une masse moyenne du brai plus élevée due à une distillation plus sévère. Les résultats obtenus pour les fractions F1 à F3 de chacun des deux brais ne sont pas très différents (écart maximum de 5%) ce qui montre bien une réactivité vis à vis du soufre comparable. Nous pouvons constater dans cette étude ATG préliminaire, que les fractions F1, sont les plus sensibles à l'addition de soufre. Ceci se traduit par une significative évolution des résidus à 950°C. Deux explications au moins peuvent être données pour ce phénomène:

i) les fractions F1 sont thermiquement stables et par conséquent distillent quasi entièrement dans les conditions opératoires de l'ATG. Par conséquent, l'addition de soufre induisant une aromatisation et des liaisons pontantes aura à priori, une action importante sur ces fractions simplement par augmentation des points d'ébullition (liée à la réticulation partielle) et diminution des hydrogènes labiles stabilisants;

ii) le comportement thermique des fractions F3, F4 et F5 sera moins influencé par l'addition de soufre, car ces fractions sont complexes et par conséquent, les liaisons réticulantes éventuelles auront donc moins d'influence sur les résidus à 950°C.

B) COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/SOUFRE

L'étude systématique du comportement thermique des brais nécessite l'application d'une stratégie permettant d'évaluer l'influence de tous les facteurs pouvant modifier la réactivité. Dans la partie précédente, nous avons différencié les brais par extrographie et nous avons étudié la réactivité vis à vis soufre de chacune de leurs fractions.

Pour l'étude du comportement thermique des brais, nous avons adopté le plan de travail suivant:

i) influence du pourcentage en soufre initial. Dans ce cas, nous avons choisi le brai KS 80 qui présente des caractéristiques intermédiaires vis à vis des autres brais étudiés (KS, QI, fraction F1 d'extrographie);

ii) influence des lois de chauffe. Cinq lois thermiques très différentes ont été testées sur le brai KS 80 (variation de la température finale de traitement thermique, de la vitesse de chauffe ou du temps de traitement en isotherme);

iii) Evolution thermique de différents brais dans des conditions de pyrolyse de type industrielle. Dans ce cas, le comportement thermique des mélanges et des résidus a été étudié ainsi que leurs textures optiques finales. Une étude dynamique de la formation de mésophase a également été effectuée sur ces brais en mélange ou non avec du soufre;

iv) Evolution de la composition et de la texture optique d'un brai (KS 70) au cours d'une pyrolyse de type industrielle. Nous avons choisi de suivre notamment l'évolution de la solubilité des résidus de pyrolyse entre 300 et 425°C. Nous avons utilisé dans ce travail, un solvant puissant, la N méthyl pyrrolidinone (NMP);

v) Evolution des structures soufrées en fonction du traitement thermique. Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution des structures soufrées en fonction des températures finales de traitement thermique par des méthodes thermiques et une méthode spectroscopique.

1) ETUDE EN FONCTION DES POURCENTAGES EN SOUFRE

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de pourcentages croissants en soufre sur le comportement thermique du brai KS 80, seul car celui-ci possède des caractéristiques physico-chimiques moyennes parmi les brais étudiés (pourcentage en QI, pourcentage de fractions hexane soluble, KS). Le traitement thermique du brai a été effectué selon la loi de chauffe suivante: de 20 à 260°C à 5°C/mn puis palier de température à 260°C

Chapitre II: Réactivité thermique des mélanges brai/soufre

pendant 6 heures. Les conditions expérimentales des manipulations sont fournies en annexe 4. Nous avons choisi d'étudier la réactivité des mélanges comportant de 6 à 18% de soufre en poids avec un pas de 1%. Ce choix est justifié par la littérature où les comportements différenciés des brais pour des quantités comprises entre 5 et 20% en poids (5,6,7) sont remarqués. Durant le traitement thermique, H₂S formé est piégé grâce à une solution d'acétate de cadmium (qui permet son dosage par pesée), et en fin de manipulation, le résidu et les goudrons sont récupérés et pesés. Dans le bilan massique, le pourcentage de non dosés et les pertes (manque d'étanchéité du réacteur) sont toujours inférieurs à 5%. La nomenclature utilisée ainsi que le bilan massique sont donnés dans le tableau II.8.

	% en poids de soufre	% en poids de résidu	% en poids de goudron	% en poids d'H ₂ S	% en poids de non dosé
B0	0	95,5	2,3	0,0	2,1
B1	6	93,2	1,0	4,2	1,6
B2	7	93,6	1,3	4,2	0,9
B3	8	92,2	1,2	4,7	1,9
B4	9	94,0	1,1	3,8	1,1
B5	10	92,3	/	/	/
B6	11	91,5	1,3	6,3	0,9
B7	12	90,1	1,3	6,5	2,1
B8	13	90,3	/	/	/
B9	14	90,2	1,4	7,2	1,2
B10	15	89,3	1,8	7,8	1,1
B11	16	87,9	1,1	9,1	1,9
B12	18	86,4	1,4	9,3	2,8

Tableau II.8: Bilan massique des manipulations.

L'examen du tableau II.8 met surtout en évidence l'évolution de la formation d'H₂S. En effet, les pourcentages semblent être du même ordre de grandeur (environ 4,5% en poids) pour des quantités de soufre initiales comprises entre 0 et 10%. Par contre, ces pourcentages croissent constamment de B6 à B12. Les pourcentages en résidus sont toujours de l'ordre de 90%.

Pour les manipulations B5 et B9, les bilans ne sont pas complets car le réacteur s'est brisé en fin de manipulation.

1.1) Analyse élémentaire des résidus

L'analyse élémentaire des résidus du traitement thermique a été effectuée par le service central d'analyse du CNRS sur 20 à 30 mg d'échantillon. Les résultats, rassemblés dans le tableau II.9, permettent notamment de calculer les rapports H/C et S/C.

	% S initial	C	H	O	N	S	S/C.10 ⁻⁴	H/C.10 ⁻³
B0	0	92,62	4,42	0,96	1,00	0,54	22	572
B1	6	91,46	3,75	1,34	1,09	4,15	83	492
B2	7	92,36	3,81	1,29	1,10	1,84	75	495
B3	8	90,44	3,42	1,33	1,03	3,32	138	453
B4	9	91,63	3,82	1,08	0,68	3,09	126	500
B5	10	90,14	3,44	1,38	1,09	3,46	144	458
B6	11	89,87	4,18	1,26	0,93	3,37	140	558
B7	12	89,91	3,57	0,59	1,22	4,10	170	476
B8	13	90,09	3,46	0,90	1,08	4,15	173	460
B9	14	89,65	3,51	1,16	1,08	4,54	190	469
B10	15	88,88	3,48	1,30	1,10	5,44	230	470
B11	16	87,44	3,64	1,64	1,09	5,40	230	500
B12	18	88,70	3,62	0,92	0,96	5,99	253	489

Tableau II.9: Analyses élémentaires des résidus du traitement thermique.

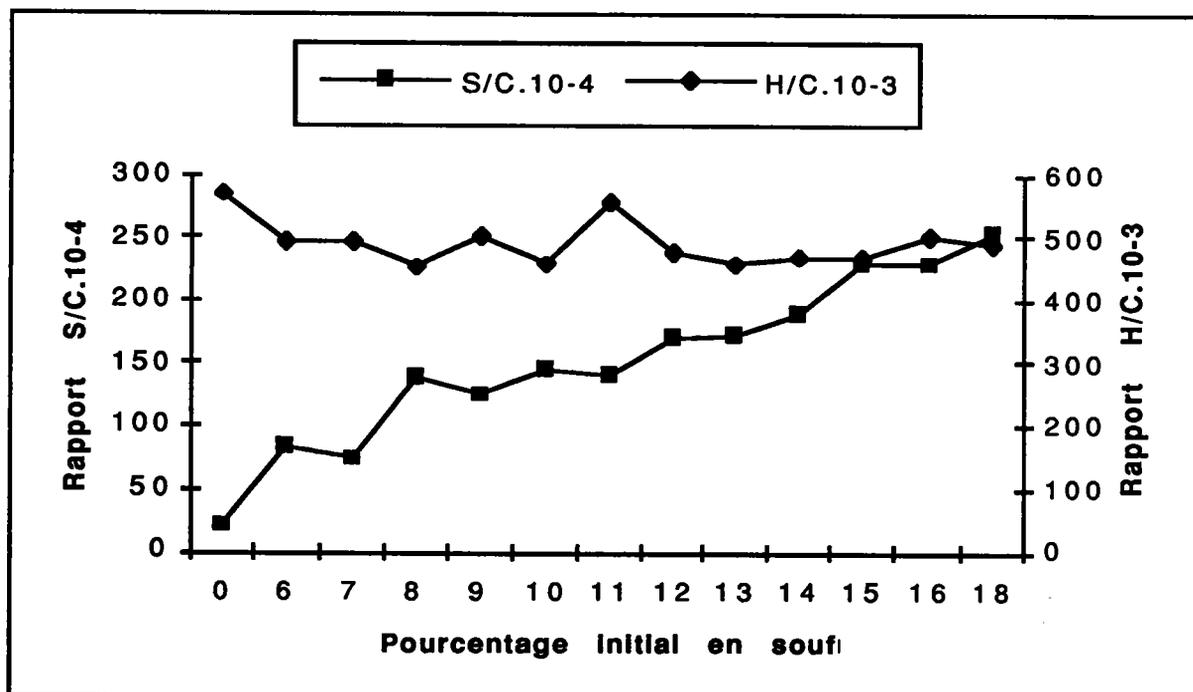


Figure II.2: Evolutions des rapports H/C et S/C des résidus en fonction du pourcentage en soufre initial.

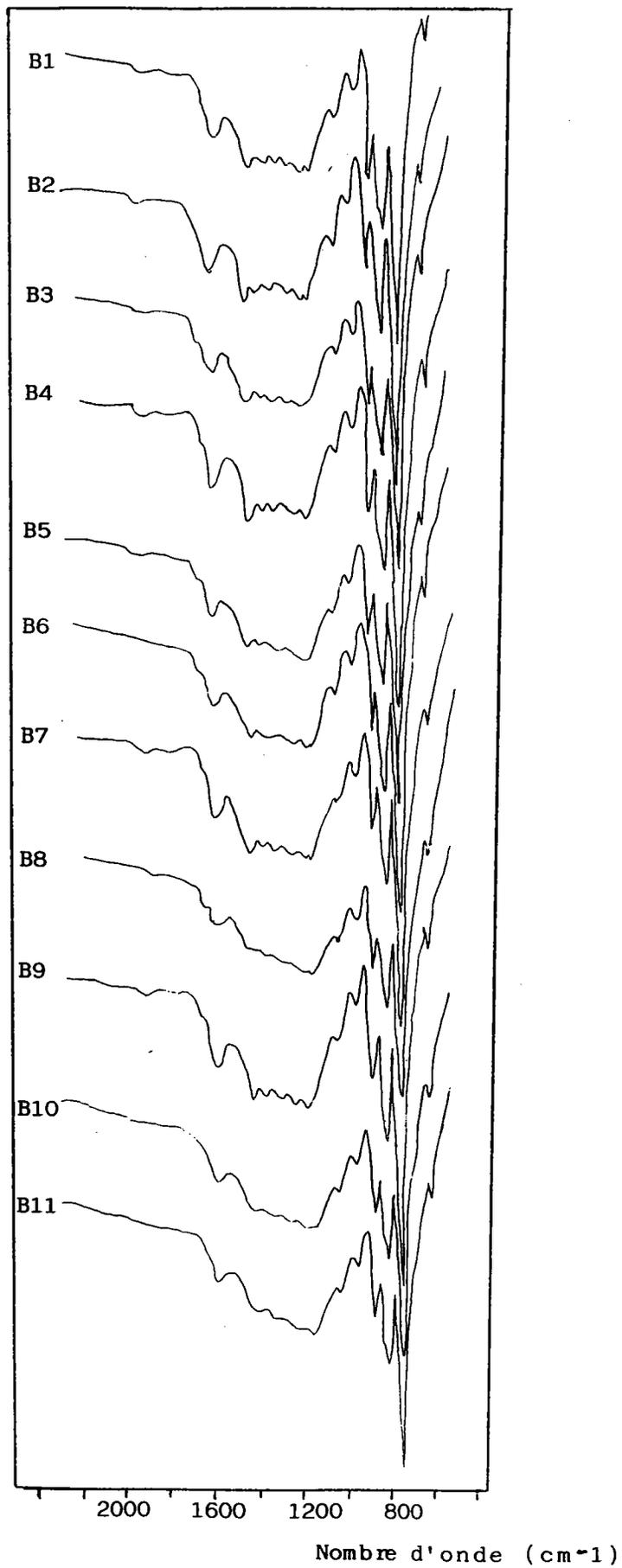


Figure II. 3: Spectres IRTF des résidus du traitement thermique

Les évolutions de H/C et S/C en fonction du pourcentage en soufre initial apparaissent figure II.2. Le rapport H/C semble relativement constant alors que le rapport S/C augmente logiquement avec un pourcentage en soufre croissant. Il est également important de noter que le rapport S résiduel/S initial est quasi constant (compris entre 35 et 41%) pour tous les résidus.

1.2) Infrarouge à Transformée de Fourier des résidus

Les résidus du traitement thermique ont été analysés par IRTF. L'ensemble des spectres est rassemblé sur la figure II.3. L'allure générale des spectres obtenus est semblable pour l'ensemble des échantillons. Les bandes spécifiques des liaisons de valence C=S ou C-S situées vers $1230-1215\text{ cm}^{-1}$ et $705-570\text{ cm}^{-1}$ respectivement, ne présentent pas d'évolutions remarquables. Dans ce cas, l'IRTF ne semble pas être la technique la mieux adaptée à l'étude de l'évolution des structures soufrées dans le brai.

1.3) L'analyse thermogravimétrique des résidus

Cette technique permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il subit un traitement thermique. La courbe dérivée (dm/dt) représente la vitesse de perte de poids en fonction de la température. Les surfaces des pics sont proportionnelles aux variations de poids. Des phénomènes physiques (fusion et recristallisation...) et chimiques (dégradation, dismutation, dépolymérisation), peuvent venir compliquer l'interprétation des thermogrammes (14), cependant l'ATG fournit plusieurs types d'informations:

- la détermination du pourcentage de résidu, celui-ci est lié aux qualités d'un brai pour son utilisation ultérieure (comme liant d'électrodes ou comme agent de graphitisation par exemple);
- les températures caractéristiques (maximum de perte de masse...) fournissant une information sur la stabilité thermique des brais (15) et leurs réactivités avec le soufre (16). Cette donnée est également essentielle pour adapter les procédés industriels.

L'analyse thermogravimétrique des résidus du traitement thermique a été faite sous azote dans des conditions expérimentales décrites en annexe 3. Les résultats sont rassemblés dans la figure II.4.

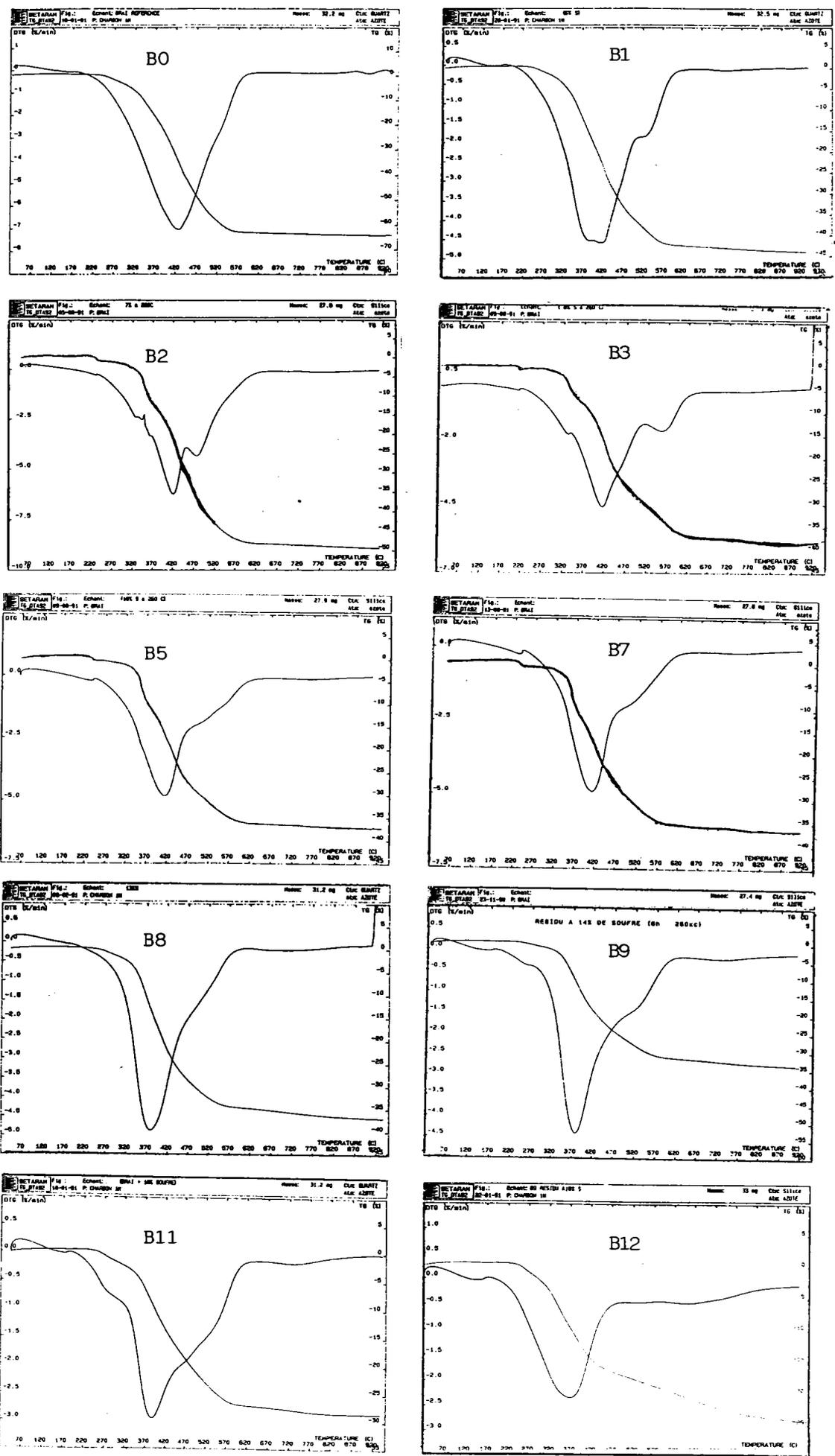


Figure II.5: Courbes ATG des résidus du traitement thermique

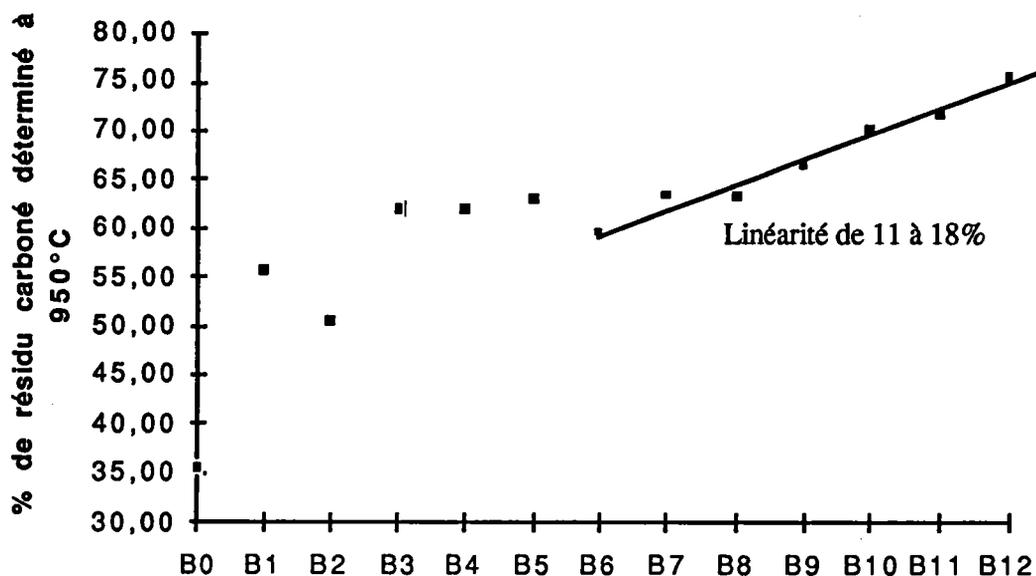


Figure II.4: Evolution du pourcentage de résidu carboné à 950°C par ATG pour B1 à B12.

Nous pouvons observer une augmentation du pourcentage de résidu carboné à 950°C en fonction du pourcentage en soufre initial. Il est par ailleurs bien connu que la réticulation des brais ou des polymères conduit à une augmentation significative du résidu carboné à hautes températures (17). Cette évolution présente un point d'inflexion aux environs de 10% de soufre. Ceci est cohérent avec les quelques résultats de la littérature indiquant une nette différence de comportement entre mélanges initiaux inférieurs et supérieurs à 10 % de soufre en poids (5). La corrélation linéaire obtenue pour les points de 11 à 18 % en soufre est excellente. Elle est fournie par la relation: $\% \text{ de solide à } 950^{\circ}\text{C} = 2,35 (\% \text{ de soufre initial}) + 33,41$ ($R^2 = 0,98$).

L'examen des caractéristiques du brai conduit à formuler l'hypothèse d'une transition sol-gel à cette teneur et dans nos conditions expérimentales. En effet, la masse moyenne du brai KS 80 est de 410 (mesurée par VPO dans la pyridine à dilution infinie) soit $2,4 \cdot 10^{-3}$ mole par gramme de brai, pour 9% de soufre en poids, soit $9/109=8,5\%$ réel (correspondant à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole de soufre), statistiquement toutes les molécules de brai sont reliées entre elles par une liaison aryle-aryle ou sulfure. Au delà de cette limite, c'est le domaine du gel.

L'allure des courbes dérivées des pertes de masse (dm/dt) de la figure II.5, montre un comportement thermique différencié en fonction du pourcentage en soufre initial. En effet, la température de perte de masse maximum (T_d) est déplacée vers des températures plus basses

lorsque le pourcentage initial en soufre est plus important. Schématiquement, nous pouvons distinguer trois zones principales. De 0 à 8% (B0 à B3), $T_d=420^\circ\text{C}$ puis de 8 à 12% (B4 à B7), $T_d=400^\circ\text{C}$ et enfin de 13 à 18% (B8 à B12) pour lesquels $T_d= 370^\circ\text{C}$. Dans cette dernière zone, les courbes présentent un petit épaulement vers 270°C certainement à attribuer à un départ d' H_2S mais l'ordre de grandeur de ce phénomène est faible (H_2S représente 3% de perte en poids maximum). Les résidus traités avec du soufre font également apparaître un deuxième épaulement vers les 550°C dû à des réactions de craquage des structures soufrées (certainement des liaisons de types sulfures) instables à de telles températures ainsi que nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

1.4) L'analyse pyrooxydative des résidus

Les principes de l'analyse pyrooxydative et des exemples de son adaptation aux produits charbonniers ont été discutés dans le chapitre précédent. Rappelons brièvement que le principe de l'analyse est basé sur une montée en température de l'échantillon sous courant constant d'hélium avec analyse élémentaire en ligne des fractions volatiles. En fin de manipulation, le résidu est brûlé sous atmosphère oxydante. L'analyse des résidus B1 à B12 du traitement thermique a été faite selon la loi de chauffe suivante:

- **Fraction F1:** de la température ambiante à 230°C à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ puis palier de 10 min.

Phase de distillation: vaporisation des composés de points d'ébullition inférieurs à 500°C sous pression normale;

- **Fraction F2:** de 230 à 350°C à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ puis palier de 10 mn. Phase de distillation: vaporisation des composés de points d'ébullition inférieurs à 650°C sous pression normale;

- **Fraction F3:** de 350 à 520°C à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ puis palier de 10 mn. Phase de distillation avec craquage;

- **Fraction F4:** de 520 à 800°C à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$. Combustion et analyse élémentaire des résidus organiques non volatils.

Nous obtenons ainsi la répartition dans ces fractions du carbone et du soufre contenu dans l'échantillon. De plus, les pourcentages de carbone détectés dans F1 et F2 donnent directement accès à la teneur en produits distillables de l'échantillon. Les résultats obtenus pour le carbone et le soufre sont rassemblés dans le tableau II.10. Cette méthode fournit notamment l'évolution du pourcentage de soufre et de carbone de chaque fraction d'APO.

	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	A *	B *	C *
B0	18,2	22,8	8,6	50,5	32,6	32,7	12,3	22,4	35,4	59,3	34,7
B1	3,4	25,4	11,9	59,3	0,0	20,2	24,7	55,1	31,0	55,1	79,8
B2	9,4	26,4	11,2	53,1	20,5	23,6	22,5	33,5	40,2	42,1	55,9
B3	6,0	25,2	9,2	59,7	11,7	20,2	25,5	42,6	37,5	48,3	68,1
B4	5,6	24,3	10,1	60,0	10,9	19,4	19,3	51,2	27,4	56,9	70,5
B5	5,7	20,4	7,7	66,2	4,5	16,5	28,4	50,7	35,9	53,0	79,1
B6	4,4	19,1	8,8	67,7	2,9	12,1	17,8	67,2	20,9	69,2	85,0
B7	5,9	19,1	6,9	68,1	5,5	18,2	30,0	46,5	39,2	49,2	76,5
B8	5,4	12,5	5,9	76,3	0,0	10,6	20,1	69,3	22,5	69,3	89,4
B9	5,7	13,7	5,1	75,6	4,2	11,7	18,7	65,3	22,3	68,2	84,1
B10	2,7	13,8	4,4	79,1	4,9	12,0	19,9	63,2	24,0	66,5	83,1
B11	3,1	12,9	4,1	80,0	6,5	8,6	17,6	67,3	20,7	72,0	84,9
B12	2,7	14,0	2,8	80,5	3,7	11,7	19,8	64,8	23,4	67,3	84,6

A*: $F3/F3+F4$: Cracquabilité des produits distillants à des températures supérieures à 650°C

B*: $F4/F2+F3+F4$: Pourcentage de non volatils contenu dans le 500+

C*: $F3+F4$: Pourcentage de produit distillant à des températures supérieures à 650°C

Tableau II.10: Evolution du carbone et du soufre des résidus B1 à B12 mesurés par APO.

Evolution du carbone. La fraction F1 de B0 est la plus importante de la série. La condensation et la réticulation par le soufre des molécules légères augmentent leurs masses moyennes ce qui peut justifier la forte diminution de F1 pour les résidus B1 à B12. F2 et F3 présentent un pourcentage similaire entre 0 et 9% puis tendent à diminuer sensiblement. Même observation pour F4 proche de 60% (B1 à B4) puis augmentation constante pour atteindre 80,5% pour B12. Il semble que de fortes teneurs en soufre figent le système dès les basses températures puisque 80% du carbone initial se retrouve dans les cokes à 800°C. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

En résumé, deux remarques importantes peuvent être formulées:

- L'apport de soufre provoque une forte diminution des fractions volatiles et distillables F1 et F2 au profit de F4. Ceci s'explique par l'augmentation de la masse moyenne de ces fractions par des mécanismes de condensation (liés à l'évolution d' H_2S) et de réticulation par formation de liaisons soufrées et de la forte influence du soufre sur les fractions légères;

- L'évolution des fractions carbone par APO (notamment F4) est liée à la teneur initiale en soufre. En effet, 10% de soufre initial (résidu B5) provoque une forte augmentation de F4 c'est à dire le résidu non volatil à 950°C. Par ailleurs, ces observations sont corrélées aux résultats obtenus par ATG où les résidus B5 à B12 (10 à 18% de soufre initial) présentaient les plus fortes masses résiduelles à 950°C.

Evolution du soufre. L'allure des évolutions des fractions F1 à F4 sont identiques à celles du carbone. F1 est importante pour B1 à B4 (résidus issus de mélanges initiaux inférieurs à 9% en poids de soufre) puis diminue et se stabilise autour de 4%. F3 (distillation et cracking des structures aromatiques) est stable quel que soit le résidu et se situe autour de 20%. F4 présente également un point d'inflexion vers les 10% de soufre initial (résidu B5) puis une augmentation brutale pour se stabiliser vers les 65%. Le calcul de paramètres spécifiques appelés A, B et C, (définis dans le tableau II.10) permet de mieux appréhender les phénomènes de distillation et de cracking durant le traitement thermique. L'évolution de ces paramètres apparaît sur la figure II.6.

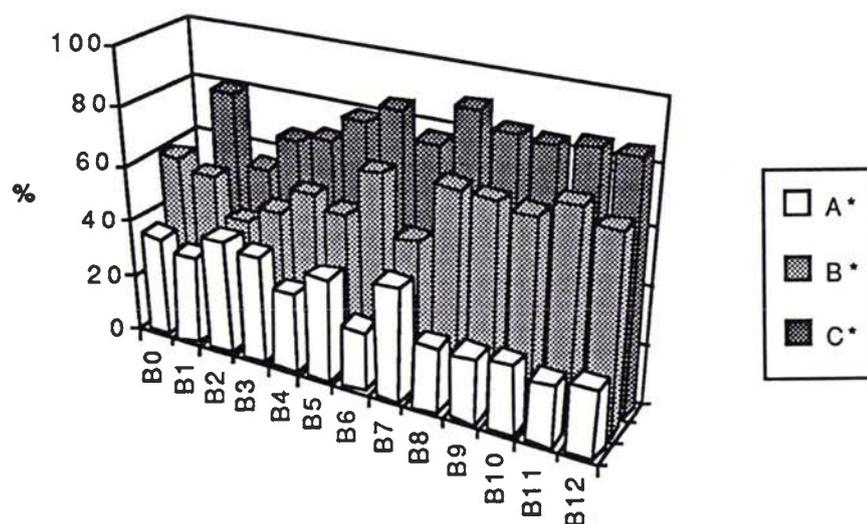


Figure II.6: Evolution du soufre des résidus B1 à B12 par APO

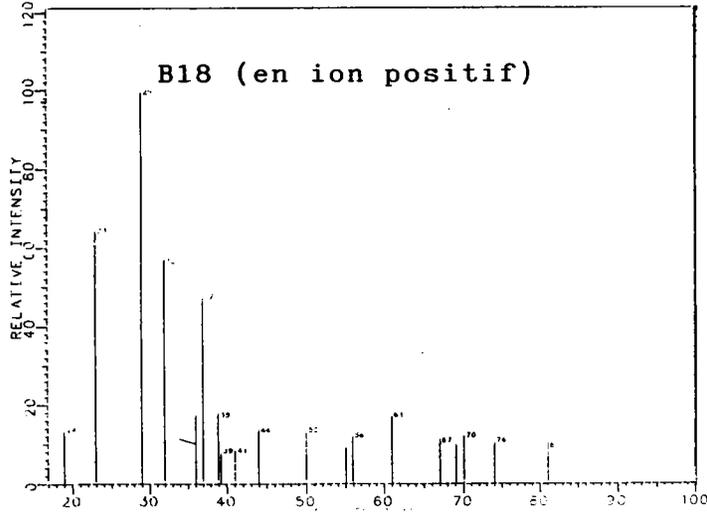
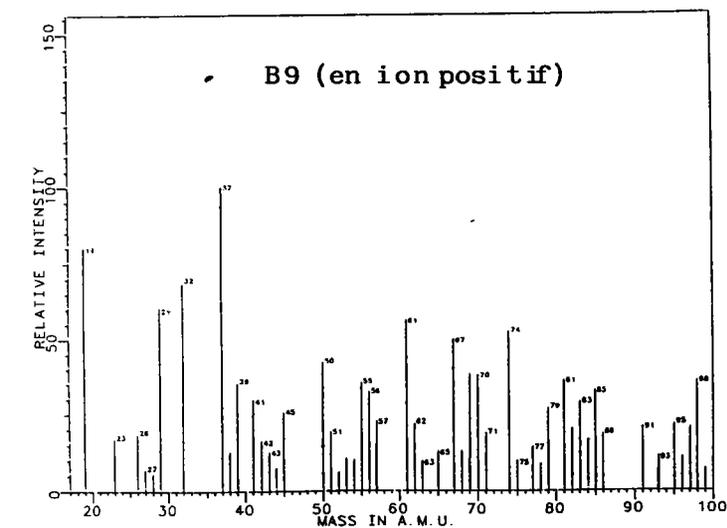
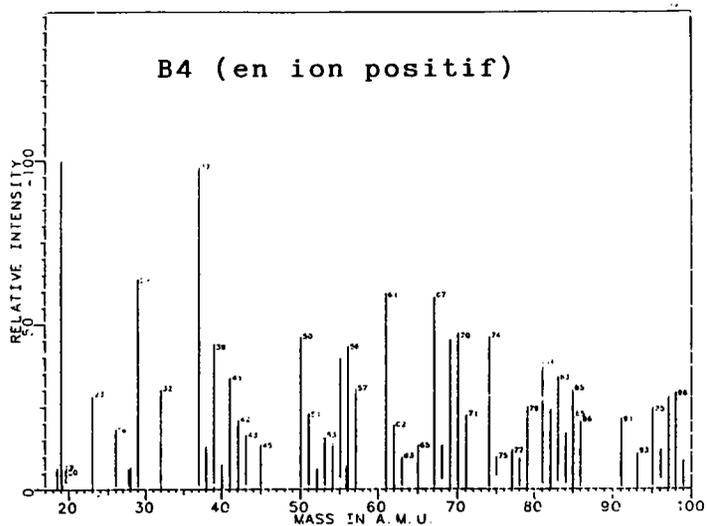
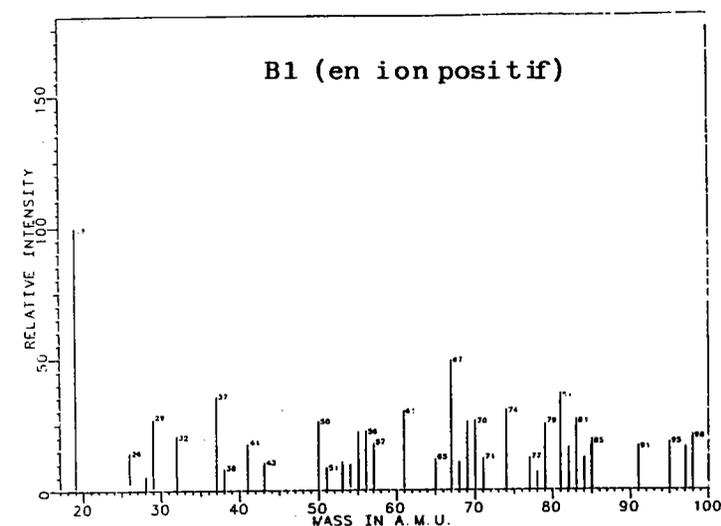
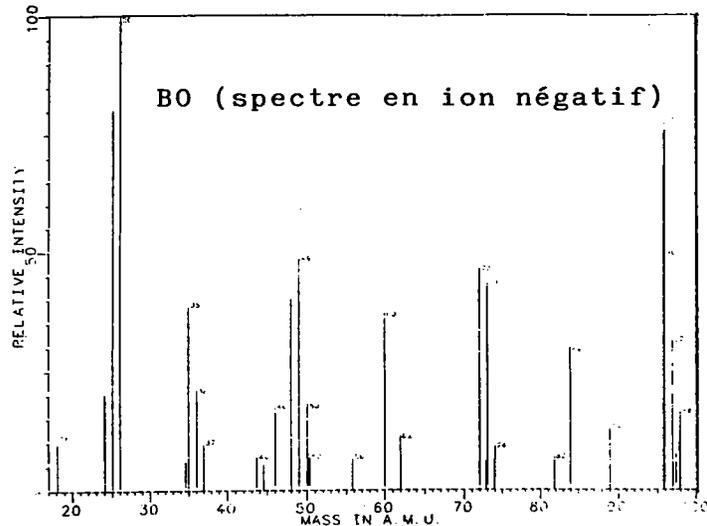
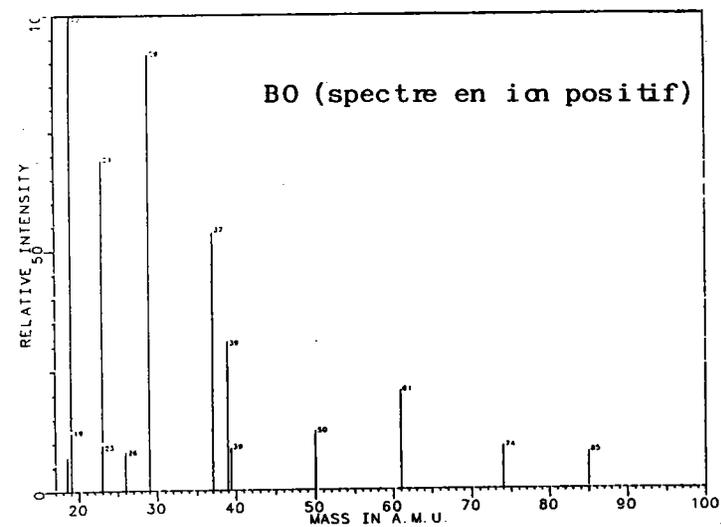


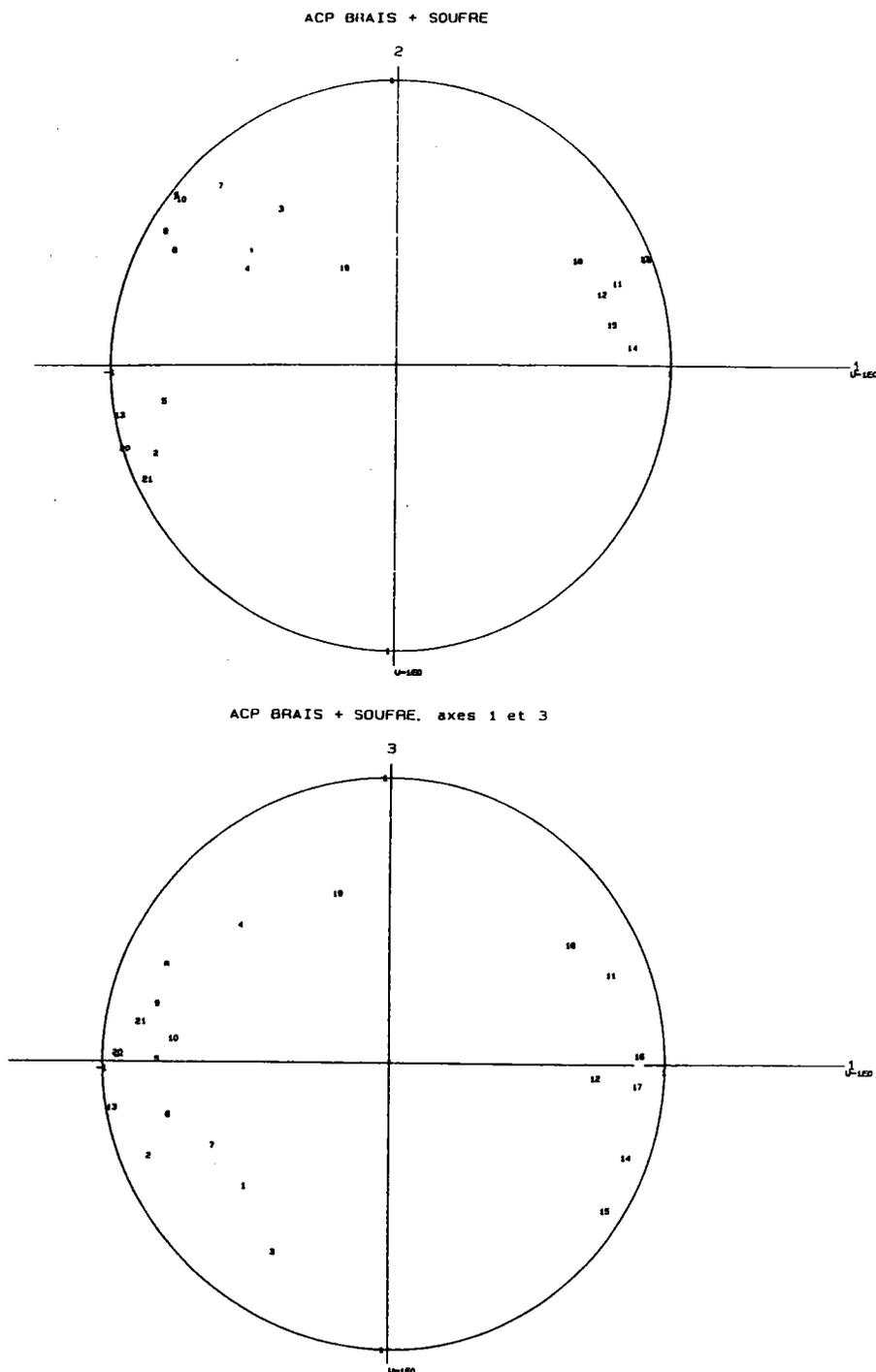
Figure II.7 : Spectres FTMS de quelques résidus du traitement thermique

La différence de comportement thermique des résidus inférieurs et supérieurs à 10% de soufre initial est bien mise en évidence (exception faite de B7 qui présente une allure atypique). Pour les résidus issus de mélanges initiaux supérieurs à 10%, le soufre est incorporé sous forme thermiquement stable et se retrouve donc dans les cokes à 800°C. L'APO et l'ATG mettent en évidence l'effet de seuil autour de 10% de soufre en poids et l'hypothèse de la transition sol-gel expliquant ce seuil de réactivité semble raisonnable.

1.5) Analyse des résidus par spectrométrie de masse à transformée de Fourier

La détermination du pourcentage en soufre en divers points d'un résidu carboné est essentielle pour la vérification de l'homogénéité de l'échantillon et notamment lorsque celui-ci présente différentes textures optiques. Nous verrons dans le chapitre suivant que le dosage ponctuel du soufre est également très important dans le cas des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre. La microsonde laser à transformée de Fourier peut permettre d'effectuer ce dosage ponctuel. Cependant, il est indispensable de procéder au préalable à un étalonnage des signaux obtenus sur une série d'échantillons de caractéristiques déterminées (pourcentages en carbone et en soufre par exemple) c'est pourquoi nous avons procédé à l'analyse par microsonde laser des résidus B1 à B12, préalablement mis en résine et polis. L'analyse a été faite dans des conditions de forte irradiance. Certains spectres sont fournis sur la figure II.7. Nous avons choisi de suivre les évolutions des pics de masse apparaissant dans tous les spectres et supérieurs à 4% du signal le plus intense (liste des variables fournie sur la figure II.8). Ces signaux, étudiés en mode haute résolution correspondent principalement aux clusters du carbone et du soufre. L'ensemble des résultats obtenus, d'APO et de l'analyse élémentaire ont été traités par Analyse en Composante Principale (ACP) et régression linéaire multiple pas à pas (RLM). Ces méthodes permettent de préciser la corrélation entre les différentes propriétés mesurées sans faire d'hypothèses préalables. 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 dimensions (axes principaux) de l'ensemble des individus étudiés (1). La figure II.8 présente les cercles de corrélation pour les axes 1 et 2 puis 2 et 3 avec la liste des variables utilisées. Ces résultats permettent de déterminer quelles variables seront les plus représentatives

N° de variable	Variable
1	S+
2	CH+
3	C ₃ H+
4	C ₃ H ₃ +
5	SCH+
6	C ₄ H ₂ +
7	C ₅ H+
8	NaCS +
9	SC ₃ H+
10	C ₆ H ₂ +
11	%C
12	%H
13	%S
14	F1 C
15	F1 S
16	F2 C
17	F2 S
18	F3 C
19	F3 S
20	F4 C
21	F4 S



Variables 1 à 10: Intensité relative des pics FTMS

Variables 11 à 13: Analyses élémentaires

Variables 14 à 21: Pourcentages des fractions d'APO du carbone et du soufre

Figure II.8: ACP des mélanges brais/soufre en fonction des variables 1 à 21

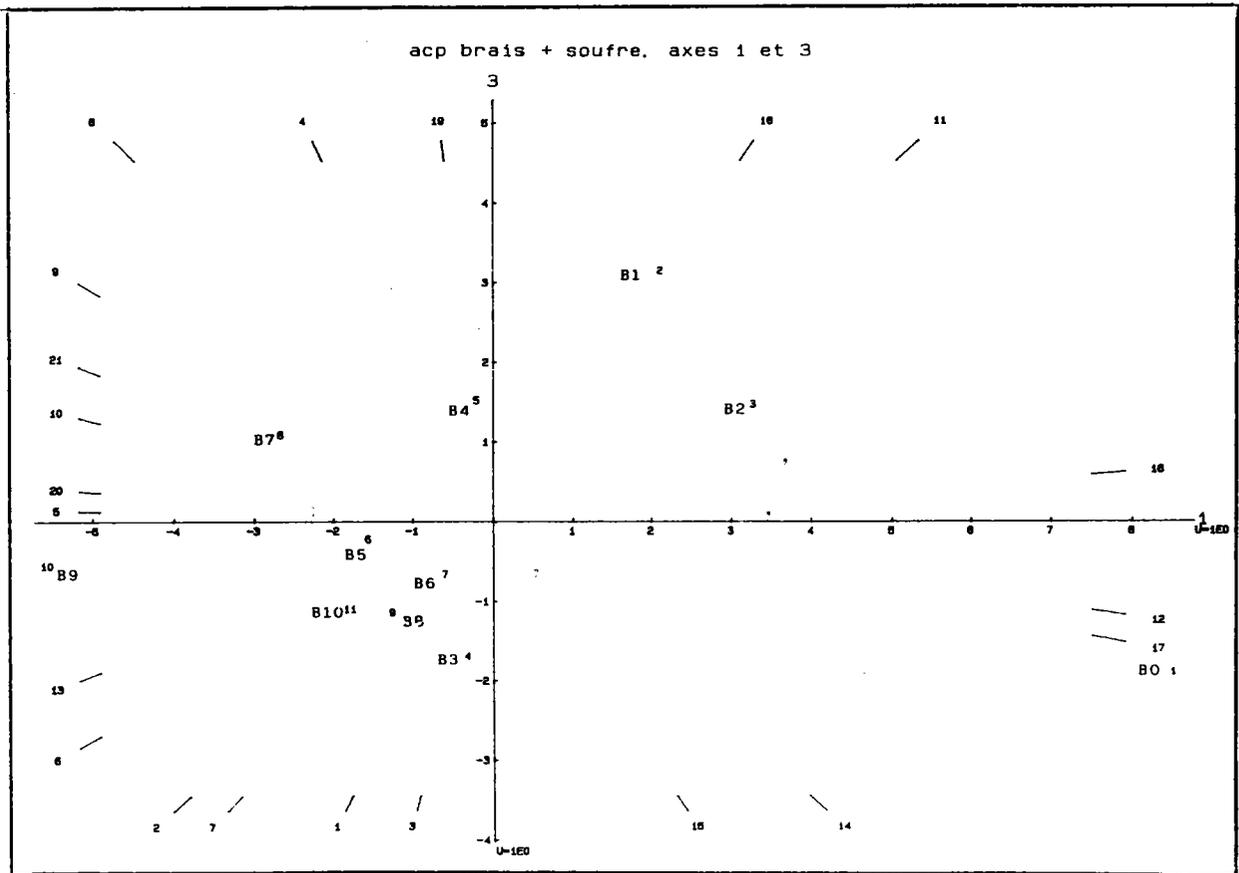
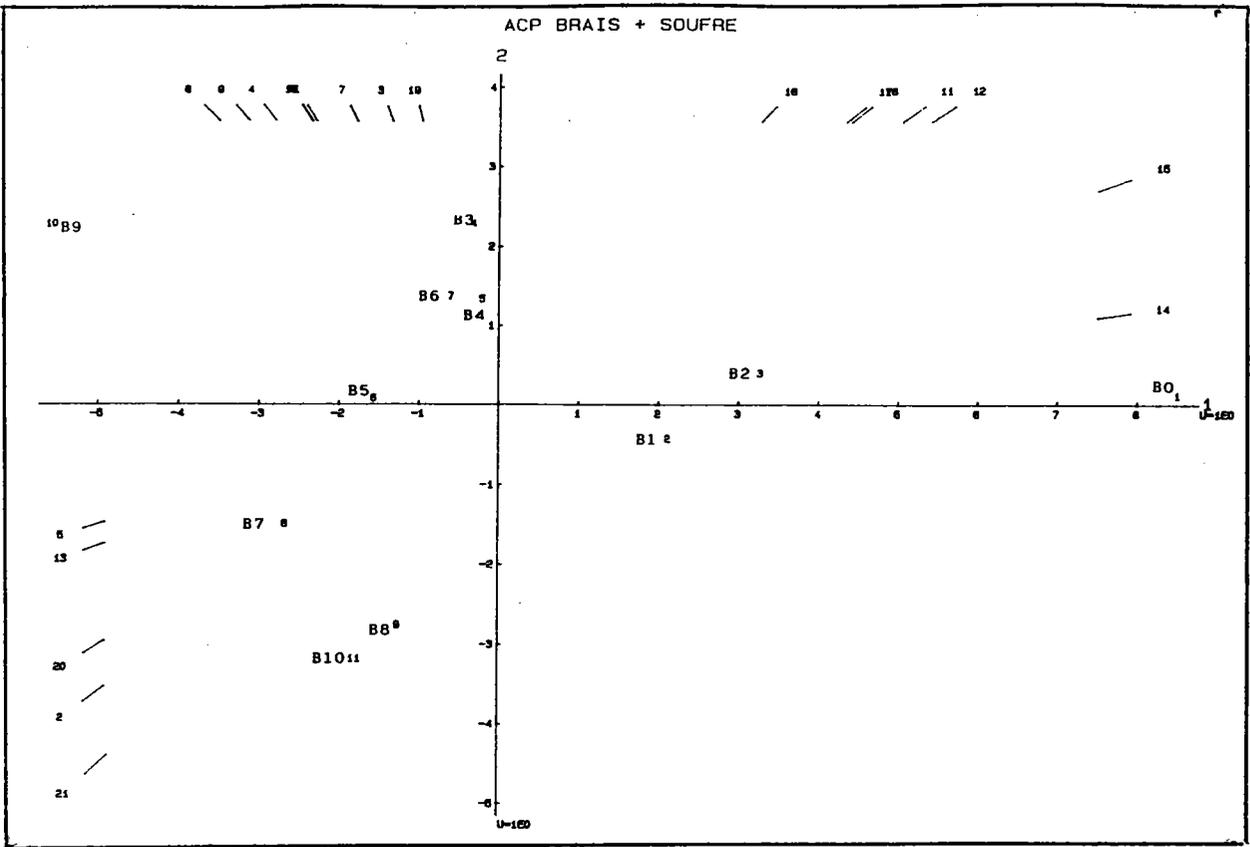


Figure II.9: ACP des résidus selon les axes 1,2 et 1,3

de ces axes et donc de l'évolution des structures soufrées. Sur la figure II.9 est représentée la projection des individus selon l'axe 1 et 2 puis 1 et 3. Dans ce dernier cas, nous notons une certaine évolution des individus selon l'axe 1 en fonction du pourcentage en soufre croissant, la distribution selon l'axe 3 étant peu significative. Par exemple, l'axe 1 est corrélé positivement avec les fractions d'APO F1 et F2 du carbone et du soufre et négativement avec le pourcentage en soufre élémentaire et la fraction d'APO F4 du carbone, ce qui signifie que plus le pourcentage en soufre augmente, plus les valeurs des fractions F1 et F2 d'APO diminuent. Il semble, au vu des résultats, que les variations d'intensités des pics FTMS ne soient pas reliées simplement aux évolutions des pourcentages en soufre. C'est pourquoi, nous avons essayé de corrélérer par RLM le pourcentage en soufre dosé par analyse élémentaire des échantillons et intensité des signaux obtenus par FTMS. Dans ce cas, des corrélations correctes sont obtenues avec deux variables entre pourcentage en soufre et intensité de $S^+ + NaCS^+$ ($R=0,961$) ou encore dans une moindre mesure entre pourcentage en soufre et intensité de $S^+/(S^++C_5H^+)$ avec $R=0,887$. Ceci suggère que le dosage des fonctions soufrées peut être effectuées par FTMS en suivant l'évolution de ces pics.

1.6) Conclusion

Le pourcentage en soufre a une influence significative sur le comportement thermique des brais. A conditions expérimentales constantes, certaines propriétés des résidus du traitement thermique sont prévisibles (pourcentage en soufre incorporé, masse résiduelle après carbonisation, pourcentage en soufre dans les cokes à 800°C). L'ensemble de ces analyses nous permet de distinguer deux zones de réactivité en fonction du pourcentage en soufre. Pour des quantités inférieures à 9% de soufre en poids, les propriétés des résidus varient assez aléatoirement, par contre pour des valeurs supérieures, les masses résiduelles obtenues par ATG varient linéairement (figure II.4) et la distribution entre les différentes formes du soufre semble identique (Evolution du soufre par APO, figure II.6). Dans notre cas (brai KS 80), un calcul simple permet de montrer que 9% de soufre en poids correspond certainement à une transition sol-gel. Cependant cette hypothèse doit être modulée en fonction de la composition chimique des brais (masse moyenne, pourcentage de fraction légère,...).

2) ETUDE EN FONCTION DES DIFFERENTES LOIS DE CHAUFFE ET DE L'ORIGINE DES BRAIS

L'influence des pourcentages en soufre sur le comportement thermique des mélanges a mis en évidence un seuil de réactivité du soufre autour de 10% en poids. Nous avons alors étudié par analyses thermiques et microscopie optique le comportement thermique de mélanges brai/soufre en fonction de différentes lois de chauffe. Dans un premier temps, nous avons uniquement analysé le comportement thermique du brai KS 80 seul et en mélange avec 9 et 18% de soufre en poids. Ces pourcentages extrêmes permettent d'obtenir des comportements thermiques bien différenciés. Dans un deuxième temps, nous avons comparé les comportements thermiques des quatre brais de KS différents en mélange avec 0, 9 et 18% en soufre pour une loi de chauffe donnée. Toutes ces analyses vont nous permettre de mettre en évidence les influences de la cinétique de réaction du soufre mais également d'évaluer les facteurs physico-chimiques (pourcentage en QI, pourcentage de fraction d'extrographie) influençant la réactivité thermique des brais en mélange avec du soufre.

2.1) Etude des mélanges brai KS 80/soufre en fonction des lois de chauffe

La nomenclature des différentes manipulation est explicitée dans le tableau II.11. Pour effectuer toutes les comparaisons possibles, les résultats concernant les résidus B4 et B12, traités dans le chapitre précédent ont été réutilisés. Les différentes lois de chauffe que nous avons utilisées sont les suivantes:

Loi n°1: De 20 à 260°C à 5°C/mn puis 6 heures à 260°C;

Loi n°2: De 20 à 260°C à 5°C/mn sans palier de température;

Loi n°3: De 20 à 260°C à 6°C/h puis 6 heures à 260°C;

Loi n°4: De 20 à 350°C à 5°C/mn puis 30 minutes à 350°C;

Loi n°5: De 20 à 420°C à 6°C/h sans palier de température.

Chapitre II: Réactivité thermique des mélanges braisoufre

	Loi de chauffe	% en soufre initial
B 0	1	0
B 4	1	9
B 12	1	18
B 13	2	9
B 14	2	18
B 15	3	9
B 16	3	18
B 17	4	0
B 18	4	9
B 19	4	18
B 20	5	0
B 21	5	9
B 22	5	18

Tableau II.11: Nomenclature et lois de chauffe utilisées.

La loi de chauffe numéro 5 est justifiée par son application industrielle dans la fabrication du graphite. Les bilans massiques de ces manipulations sont rassemblés dans le tableau II.12 ci-dessous.

	% en poids de soufre	% en poids de résidu	% en poids de goudron	% en poids d'H ₂ S	% en poids de non dosé
B0	0	95,5	2,3	0,0	2,1
B4	9	94,0	1,1	3,8	1,1
B12	18	86,4	1,4	9,3	2,8
B13	9	97,3	0,2	1,4	1,1
B14	18	96,3	0,5	3,0	0,7
B15	9	91,6	0,9	6,4	1,1
B16	18	90,2	0,6	8,7	0,5
B17	0	90,8	3,0	0,0	6,2
B18	9	88,9	2,7	2,9	5,5
B19	18	87,6	1,0	10,8	0,6
B20	0	69,3	25,0	0,0	5,7
B21	9	72,9	13,7	6,5	6,9
B22	18	86,0	1,5	10,8	1,6

Tableau II.12: Bilan massique des manipulations à différentes lois de chauffe.

Chapitre II: Réactivité thermique des mélanges brai/soufre

Les pertes importantes observées pour les manipulations B17 à B19 pourraient s'expliquer par un manque d'étanchéité du réacteur. Les pourcentages en poids de résidus décroissent logiquement avec l'élévation de la température. En effet, vers 350°C (loi n°4), il y a départ de matières volatiles (hexane soluble ou F1 d'extrographie) et apparition d'une quantité importante de goudron. La formation d'H₂S consomme dans tous les cas 60 à 80% du soufre ajouté. Ce gaz est formé majoritairement entre 260 et 300°C. Dans le cas de B14 (loi n°2), le soufre n'a pas le temps de réagir ce qui explique les 3% en poids d'H₂S.

2.1.1) Analyses élémentaires des résidus

Nous donnons dans le tableau II.13 les valeurs de l'analyse élémentaire des résidus des différents traitements thermiques.

	% S initial	C	H	O	N	S	S/C.10-4	H/C.10-3
B0	0	92,6	4,4	1,0	1,0	0,5	20	570
B4	9	91,6	3,8	1,1	0,7	3,1	127	498
B12	18	88,7	3,6	0,9	1,0	6,0	253	487
B13	9	86,9	4,1	0,8	1,1	7,4	319	566
B14	18	80,2	3,7	0,6	1,1	13,9	650	553
B15	9	89,6	3,9	0,7	1,1	4,0	167	522
B16	18	83,4	3,7	0,7	1,1	9,5	427	532
B17	0	91,5	4,4	0,9	1,1	0,6	24	577
B18	9	90,7	3,9	1,4	1,1	2,3	95	516
B19	18	89,0	3,5	1,0	1,2	5,6	130	472
B20	0	93,2	4,2	1,0	1,1	1,2	48	540
B21	9	92,8	4,0	1,1	1,1	1,8	73	517
B22	18	89,2	2,9	1,3	1,1	5,8	244	390

Tableau II. 13: Analyse élémentaire des résidus des différents traitements thermiques.

Le pourcentage de soufre incorporé dans les résidus issus de mélanges à 18% sont du même ordre de grandeur et proche de 6% sauf pour B14. L'examen des valeurs de H/C entre les résidus sans soufre et les résidus à 18% initial montre une diminution de ce rapport en fonction des températures maximales de traitement thermique. Ceci met en évidence la forte condensation des structures aromatiques favorisée par des températures plus hautes. Parallèlement à la diminution de H/C, il y a logiquement une augmentation de S/C. Les valeurs

relevées pour les résidus à 18% de soufre initial sont du même ordre de grandeur et dans tous les cas nettement plus importantes que les valeurs relevées pour les résidus à 9% de soufre initial.

2.1.2) ATG des résidus

Les résidus du traitement thermique ont été analysés selon les conditions expérimentales décrites en annexe 3. Les résultats sont représentés sur la figure II.10.

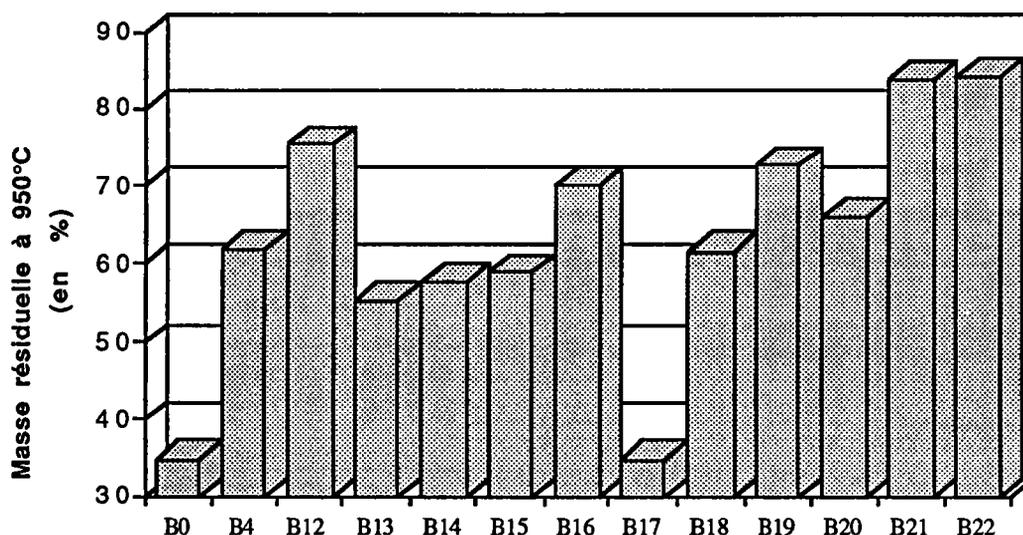


Figure II.10: ATG des résidus des différents traitements thermiques.

Quelle que soit la loi de chauffe considérée, le soufre permet une augmentation du résidu carboné à 950°C liée au pourcentage introduit. Il est intéressant de constater que les résidus B15 et B16 (montée lente en température, 6°C/h) donnent des masses à 950°C légèrement inférieures à celles obtenues pour B4 et B12. Ceci suggère une cinétique de réaction du soufre lente car une montée lente en température ne compense pas l'effet bénéfique sur la masse résiduelle à 950°C d'un palier en isotherme. De plus l'examen des résultats de B13 et B14 (masse résiduelle quasi identique) montre bien que le soufre n'a pas le temps de réagir. Il apparaît nettement sur les courbes dérivées un pic centré à 270°C qui peut être attribué à la formation d'H₂S par du soufre élémentaire n'ayant pas réagi durant le traitement thermique. Cependant, cette loi de chauffe rapide à une température peu élevée permet tout de même un gain de matière par ATG de l'ordre

de 20%. Les valeurs les plus fortes sont obtenues pour les résidus B20 à B22. Dans ce cas, le soufre entre en réaction avec les structures réactives du brai et peut lentement se transformer en structures soufrées thermiquement plus stables (types thiophéniques). Les oligomères formés par réticulation soufrée vers 260°C vont lentement s'aromatiser pour aboutir vers 420°C à des structures aromatiques très condensées thermiquement stables. Ces hypothèses seront confirmées et discutées plus loin dans le chapitre.

Pour tenter de mieux analyser l'effet du traitement thermique, nous avons choisi d'étudier le comportement thermique par ATG de mélanges brai/soufre à 0, 9 et 18% sans traitement thermique préalable. Les résultats obtenus pour ces échantillons appelés M0, M9 et M18, sont les suivants:

Masse résiduelle à 950°C (en %)

M0	33
M9	42
M18	43

Nous pouvons remarquer que le pourcentage de résidu à 950°C est plus élevé en présence de soufre mais équivalent pour M9 et M18. Plus intéressante est l'étude des courbes dérivées et l'évolution de la masse en fonction du temps (figure II.11).

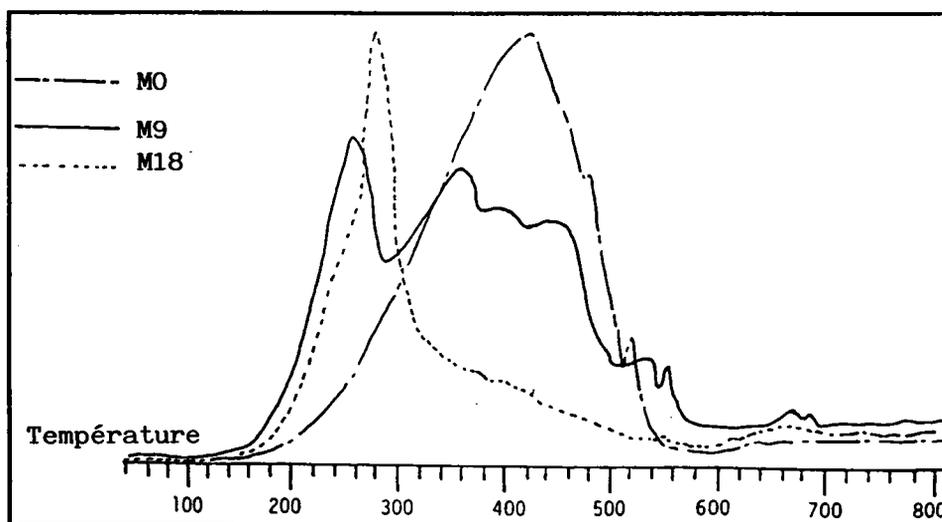


Figure II.11: Courbes dérivées des pertes de masse des mélanges M0, M9 et M18.

Les comportements thermiques des trois mélanges sont nettement différenciés.

-M0 présente le profil classique d'un brai charbonnier avec une température de perte de masse maximum aux environs de 400-410°C;

-M9 présente un pic important vers 250°C, vraisemblablement à attribuer au départ d'H₂S;

-M18; dans ce cas le pic principal se situe en dessous de 300°C avec une très faible perte de masse au dessus de 360°C et une largeur à demi-hauteur très faible. Le départ d'H₂S, important, ne peut seul expliquer ce phénomène. Il existe une nette différence de comportement entre M0, M9 et M18 et ceci est cohérent avec les observations formulées précédemment (analyse de B13 et B14).

2.1.3) Analyse pyrooxydative des résidus

L'évolution du carbone et du soufre des différents résidus apparaît dans le tableau II.14.

	Evolution du carbone par APO				Evolution du soufre par APO				A *	B *	C *
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4			
B 0	18,2	22,8	8,6	50,5	32,6	32,7	12,3	22,4	35,4	59,3	34,7
B 4	5,6	24,3	10,1	60,0	10,9	19,4	19,3	51,2	27,4	56,9	70,5
B 12	2,7	14,0	2,8	80,5	3,7	11,7	19,8	64,8	23,4	67,3	84,6
B 13	22,1	21,9	7,3	48,7	82,3	8,7	2,8	6,2	31,4	34,8	9,0
B 14	16,2	17,0	7,0	59,8	86,0	7,4	1,8	4,8	27,6	34,4	6,7
B 15	5,6	21,4	9,7	63,3	9,3	27,2	19,8	43,7	31,1	48,2	63,5
B 16	5,0	10,6	5,7	78,8	23,6	31,0	12,4	33,0	27,3	43,2	45,4
B 17	22,1	34,6	9,4	34,0	32,7	32,7	12,3	22,4	35,5	33,3	34,7
B 18	3,9	21,4	11,5	63,2	5,1	11,7	24,1	59,1	29,0	62,3	83,2
B 19	6,1	10,3	3,6	80,0	2,9	4,6	12,0	80,5	13,0	82,9	92,6
B 20	1,6	14,9	12,4	71,1	0,0	22,8	15,9	61,3	20,6	61,3	77,3
B 21	2,0	8,4	6,7	83,0	0,0	18,5	7,4	74,2	9,1	74,2	81,6
B 22	4,7	6,0	2,9	86,4	12,8	4,7	6,2	74,3	7,5	87,6	82,5

A*: F3/F3+F4 : Cracquabilité des produits distillants à des températures supérieures à 650°C

B*: F4/F2+F3+F4: Pourcentage de non volatils contenu dans le 500+

C*: F3+F4: Pourcentage de produit distillant à des températures supérieures à 650°C

Tableau II.14: APO des résidus des différents traitements thermiques.

Evolution du carbone.

A traitement thermique identique, la fraction F1 diminue en fonction du pourcentage en soufre croissant pour les lois de chauffe 1, 2 et 4. Les chauffages lents à 6°C/h (lois n° 3 et 5) font apparaître des fractions très faibles. La fraction F2 des résidus à 9% et 18% est du même ordre de grandeur pour les lois n°1 et 4 et beaucoup plus faible pour la loi n° 5 mais dans tous les cas, une augmentation du pourcentage en soufre provoque une diminution de cette fraction composée de produits distillants à des températures inférieures à 500°C sous pression normale. Le pourcentage de carbone brûlé sous atmosphère oxydante à 800°C augmente considérablement en fonction du pourcentage en soufre dans le cas de la loi n°2 ou le soufre n'a certainement pas réagi dans sa totalité. Les pourcentages de F4 sont quasiment identiques pour les résidus à 9 et 18% de soufre initial pour les différentes lois de chauffe. Mais la comparaison des résultats d'un traitement thermique à l'autre doit être pondérée par les rendements matières des traitements thermiques initiaux.

Evolution du soufre.

L'évolution des fractions d'APO pour les résidus témoins sans soufre traités thermiquement est à relativiser car elle porte sur 0,5 à 0,6% de soufre présent initialement dans le brai. Pour chacune des analyses des fractions F1 à F4, les limites de détection de l'appareil sont atteintes. Les résidus B13 et B14 présentent une très forte augmentation de la fraction F1 (certainement sous forme H₂S) due à une forte concentration de soufre n'ayant pas réagi durant le traitement thermique initial. De même les résidus B15 et B16 (loi n°3: 260°C à 6°C/h) ont également une F1 importante. Les échantillons après traitement thermique en isotherme (6 heures à 260°C pour la loi n°1 et 30 minutes à 350°C pour la loi n°2) présentent généralement des fractions F1 et F2 moins importantes que les autres. Ceci suggère une cinétique de réaction lente du soufre. La même remarque peut être formulée pour l'évolution de F4. Les loi n°1 et 4 présentent les plus fortes valeurs c'est à dire que le traitement thermique favorise la formation de liaisons soufrées thermiquement stables. Lorsque la température finale du traitement thermique est assez importante (loi n°5) la fraction du soufre restant dans le résidu, transformée en structure thermiquement stable, est alors plus importante. L'histogramme de la figure II.12 met plus clairement en évidence l'instabilité thermique des structures soufrées contenues dans les résidus issus de lois de chauffe rapides sans palier de température (ou avec une loi de chauffe lente de

type industrielle) par opposition aux résidus issus de traitements thermiques en isotherme à 260°C ou 350°C.

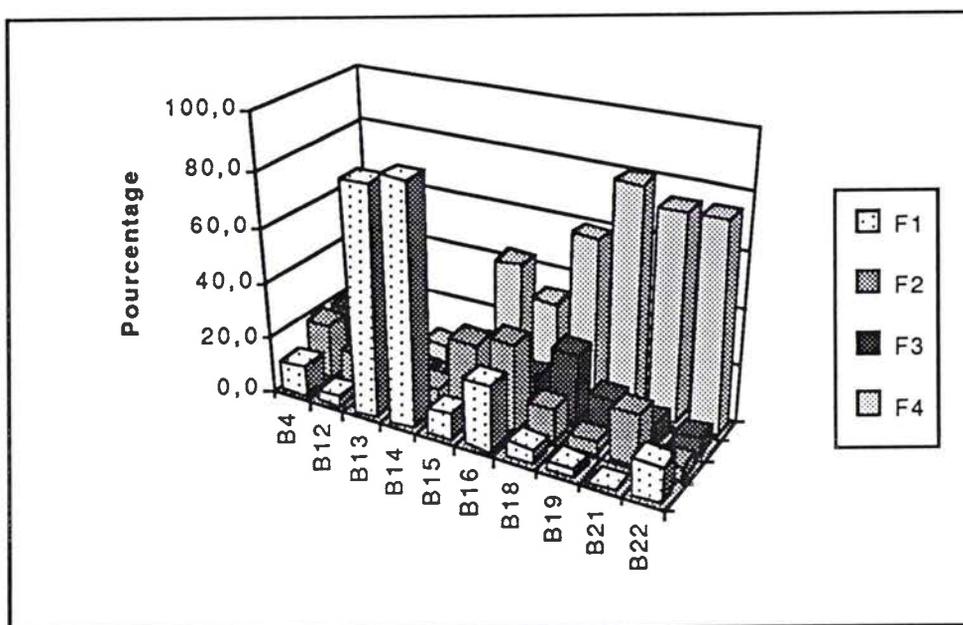


Figure II.12: Evolution du soufre par APO des résidus à 9 et 18% de soufre initial issus des lois de chauffe n° 1 à 5.

2.1.4) Conclusions

Nous avons pu observer que le comportement thermique des résidus d'un traitement thermique est étroitement lié à la loi de chauffe appliquée. Ceci peut être résumé par:

- une loi de chauffe rapide sans palier en isotherme entraîne une déshydrogénation incomplète et une faible incorporation de soufre. Ceci a été observé par la forte proportion de fraction F1 d'APO du soufre;

- une loi de chauffe rapide mais avec un palier en isotherme implique que l'incorporation de soufre est alors plus importante et augmente en fonction de la température finale de traitement thermique. L'évolution du soufre vers des structures thermiquement stables est alors favorisée;

- une loi de chauffe lente de type industrielle favorise l'augmentation des masses carbonées mesurées par ATG mais également la transformation du soufre en structures thermiquement stables. Cependant, les résultats obtenus sont généralement inférieurs à ceux obtenus pour les résidus traités en isotherme à des températures inférieures.

2.2) Etude du comportement thermique des quatre brais en mélange avec du soufre à 420°C

Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que les précédentes manipulations. Rappelons brièvement que les échantillons sont chauffés de 20 à 150°C à 5°C/min sous agitation puis de 150 à 420°C à 6°C/h sans agitation. Des expériences préliminaires ont montré que 420°C est une température suffisante pour obtenir des solides dont la texture optique et notamment la formation de mésophase peut être facilement observée. Durant la pyrolyse, les échantillons sont sous débit constant d'azote, H₂S formé est piégé et les goudrons sont récupérés. Les bilans massiques de l'ensemble de ces manipulations sont rassemblés dans le tableau II.15.

	% de résidu	% de goudron	% en poids d'H ₂ S	% de perte
B 70 / 0	96	2	0	2
B 70 / 9	88,7	1,5	8,9	0,9
B 70 / 18	75,9	12,7	11	0,4
B 80 / 0	69,3	25	0	5,7
B 80 / 9	72,9	13,7	6,5	6,9
B 80 / 18	86	1,5	10,8	1,6
B 90 / 0	80,3	16,8	0	2,9
B 90 / 9	80	8,8	8,3	2,9
B 90 / 18	91	0	8,6	0,3
B 90 A / 0	81	15	0	4
B 90 A / 18	89,6	0,9	7,5	2

Tableau II.15: Bilans massiques des manipulations effectuées à 420°C avec différents brais.

Ce tableau met en évidence le comportement thermique atypique du brai KS 70. En effet, il évolue de façon inverse par rapport aux trois autres brais. Le mélange sans soufre ne donne pratiquement pas de goudron (cette manipulation a été triplée), de plus le pourcentage de résidu

Remarque: B80/0, B80/9 et B80/18 sont les résidus déjà étudiés dans la partie précédente sous les références B19, B20 et B21. Nous avons préféré modifier la nomenclature de ces résidus pour des raisons d'homogénéité de chaque partie.

décroit avec le pourcentage en soufre qui augmente. Ce comportement ne se retrouve pas pour les autres analyses qui présentent des allures plus classiques, à savoir une augmentation du résidu carboné fonction du pourcentage de soufre initial. L'évolution en poids d'H₂S est plus intéressante. Les pourcentages obtenus pour les mélanges à 9 et 18% sont proches sauf dans le cas de B80/9 et B80/18. Mais il faut remarquer que le pourcentage de perte pour B80/9 est important. Ceci suggère, tout d'abord un mécanisme de déshydrogénation prépondérant pour des températures inférieures à 300°C (observé dans le chapitre précédent) et nécessitant une quantité de soufre proche de 9% puis des mécanismes de réticulation par la formation de liaisons sulfures.

2.2.1) Analyses élémentaires des résidus

Le tableau II.16 regroupe l'analyse élémentaire des éléments organiques (CHONS) effectuée sur les résidus.

	C	H	O	N	S
B 7 0 / 0	93,60	4,10	1,10	0,75	0,46
B 7 0 / 9	90,70	3,60	0,40	0,70	1,55
B 7 0 / 18	88,35	3,08	0,80	0,68	4,35
B 8 0 / 0	93,20	4,20	1,00	1,10	1,20
B 8 0 / 9	92,80	4,00	1,10	1,10	1,80
B 8 0 / 18	89,20	2,90	1,30	1,10	5,80
B 9 0 / 0	94,20	3,60	0,70	0,80	0,51
B 9 0 / 9	94,40	3,60	0,10	0,95	0,94
B 9 0 / 18	87,37	3,10	2,20	1,21	5,81
B 9 0 A / 0	94,23	4,11	0,84	0,88	0,30
B 9 0 A / 18	86,25	3,57	1,10	0,91	3,63

Tableau II.16: Analyses élémentaires des résidus du traitement thermique à 420°C.

L'incorporation du soufre dans les résidus est nettement plus importante pour les mélanges initiaux à 18% de soufre que pour les mélanges à 9%. Dans ce dernier cas, il semble que le soufre réagit essentiellement dans des réactions de déshydrogénation/condensation et ceci est cohérent avec les observations de l'évolution de H₂S à partir du tableau II.15. Le rapport H/C

décroit lorsque le pourcentage en soufre est plus important et logiquement S/C augmente.

2.2.2) Analyse thermogravimétrique des résidus

Les pourcentages de résidus à 950°C ainsi que les températures de perte de masse maximum sont consignés dans le tableau II.17.

	% de résidu à 950°C	% de résidu à 950°C pondéré par rendement	TD
B 70 / 0	50,5	47,7	370
B 70 / 9	66,5	60,0	470
B 70 / 18	81,5	61,8	520
B 80 / 0	66,0	45,7	580
B 80 / 9	83,7	61,0	500
B 80 / 18	84,0	72,3	450
B 90 / 0	69,5	55,8	520
B 90 / 9	86,5	69,2	500
B 90 / 18	81,5	74,1	300-270
B 90 A / 0	70,0	56,7	430
B 90 / 18	80,0	71,3	270

Tableau II.17: Résultats obtenus par ATG sur les résidus du traitement thermique à 420°C.

L'examen de ce tableau montre que les masses résiduelles des résidus issus de mélanges sans soufre traités thermiquement augmentent avec le KS (près de 20% d'écart entre B70/0 et B90/0). Pour les résidus à 9% de soufre, cet écart est conservé, cependant des résultats quasi identiques sont observés pour B80/9, B90/9 et B90A/9. Pour 18% de soufre, il n'y a plus de différence entre les quatre résidus et les pourcentages obtenus sont logiquement plus importants. L'examen des courbes dérivées premières des pertes de masse (figure II.11) montre bien la réactivité différenciée des échantillons liée à leur pourcentage initial en soufre. Les résidus sans soufre présentent un pic large et régulier généralement centré vers 400-500°C. L'introduction de soufre au brai affine et déplace ce pic vers des températures plus basses. On note généralement un pic majoritaire à 270°C qui est certainement à attribuer au départ d'H₂S. Ce phénomène (très

important pour les résidus à 18%) peut être expliqué par une réaction incomplète du soufre dans le mécanisme de condensation dû à une cinétique de réaction lente (pas de palier en isotherme) et par un pourcentage en soufre très important (18% en poids est largement supérieur au seuil de transition sol-gel).

2.2.3) Analyse pyrooxydante des résidus

Les résultats complets sur l'évolution du carbone et du soufre par APO sont fournis dans le tableau II.18.

	% en soufre des résidus	Evolution du carbone par APO				Evolution du soufre par APO			
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
B70/0	0,46	18,2	22,7	8,6	50,5	24,3	23,1	11,1	41,5
B70/9	1,55	7,1	18,2	6,5	68,2	7,0	14,2	5,0	75,8
B70/18	4,35	0,4	3,6	7,7	88,3	0,9	1,5	7,5	90,0
B80/0	1,20	1,6	14,8	12,5	71,5	0,0	22,7	16,0	61,3
B80/9	1,80	1,9	8,4	6,7	83,0	0,0	18,4	7,4	74,2
B80/18	5,80	4,7	6,0	2,9	86,4	12,8	4,7	6,1	76,4
B90/0	0,51	2,4	15,8	10,8	71,0	7,2	18,2	11,5	63,1
B90/9	0,94	0,6	6,4	8,4	84,6	0,3	1,2	3,2	95,3
B90/18	5,81	4,0	8,0	3,8	84,2	8,9	9,0	9,8	72,3
B90A/0	0,30	0,0	20,5	13,0	66,5	5,2	28,3	14,0	54,5
B90A/18	3,63	3,0	5,9	4,4	86,7	22,6	11,6	15,0	50,8

Tableau II.18: Evolution des fractions d'APO des résidus du traitement thermique à 420°C.

Evolution du carbone.

La fraction F1 de B70/0 est très importante c'est à dire que le résidu du traitement thermique est encore constitué de molécules qui distillent à des températures inférieures à 500°C. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par extrographie où l'on observait la plus importante fraction F1 des quatre brais (fraction constituée par les structures légères du brai). Cette fraction F1 d'APO diminue ensuite pour devenir la plus faible des quatre brais pour les résidus à 18% de soufre. Ceci illustre la forte réactivité des molécules légères du brai où un fort taux de réticulation est rapidement atteint. Les mêmes observations ont été faites lors de l'étude de la réactivité au

soufre des fractions d'extrographie. Les pourcentages de carbone détectés dans F1 et F2 donnent directement accès à la teneur en produits distillables de l'échantillon. L'examen du tableau II.18 nous permet de constater une bonne corrélation entre les pourcentages de F4 (carbone non volatil à 500°C) et les pourcentages de résidus non volatils à 950°C obtenus par ATG indiquant clairement que le maximum de perte de masse a eu lieu avant 500°C. Globalement, les comportements thermiques des résidus du brai KS 80 et KS 90 sont très proches et indépendants du pourcentage en soufre.

Evolution du soufre.

Nous constatons que globalement l'action du soufre entraîne logiquement une diminution relative des fractions légères F1 et F2 (distillables sans cracking) au bénéfice des fractions supérieures. Cependant, le brai KS 70, présentant la plus forte fraction d'extrographie (éluée à l'hexane/toluène, 96/4) diffère sensiblement des trois autres brais dont les fractions d'extrographie sont similaires. Dans ce cas, la diminution de F1 et F2 d'APO est la plus importante et peut s'expliquer par une grande réactivité des hexane solubles vis à vis du soufre. Ceci est mis en évidence notamment par les résultats de l'ATG des fractions d'extrographie où les fractions légères présentent la plus forte augmentation de résidu en présence de soufre. Ceci suggère que les brais présentant une fraction légère (i.e. hexane soluble) importante consommeront plus de soufre, donc que le seuil de 8-10% remarqué, sera déplacé vers des valeurs supérieures. Ceci peut être confirmé par l'examen de l'évolution des fractions F1+F2 (c'est à dire distillables sans cracking) des résidus à 18%. Cette valeur passe de 2,4% pour B70/18 à 17,5% pour B80/18 et 17,9 pour B90/18. Parallèlement, la somme des deux premières fractions pour les résidus sans soufre évolue inversement puisque l'on passe de 74,4% pour B70/0 à 22,7 et 25,4% pour B80/0 et B90/0 respectivement. Ces chiffres confirment l'importance de la fraction légère sur le comportement thermique des brais. L'évolution des fractions d'APO du brai 70 en fonction du pourcentage en soufre est reportée sur la figure II.13.

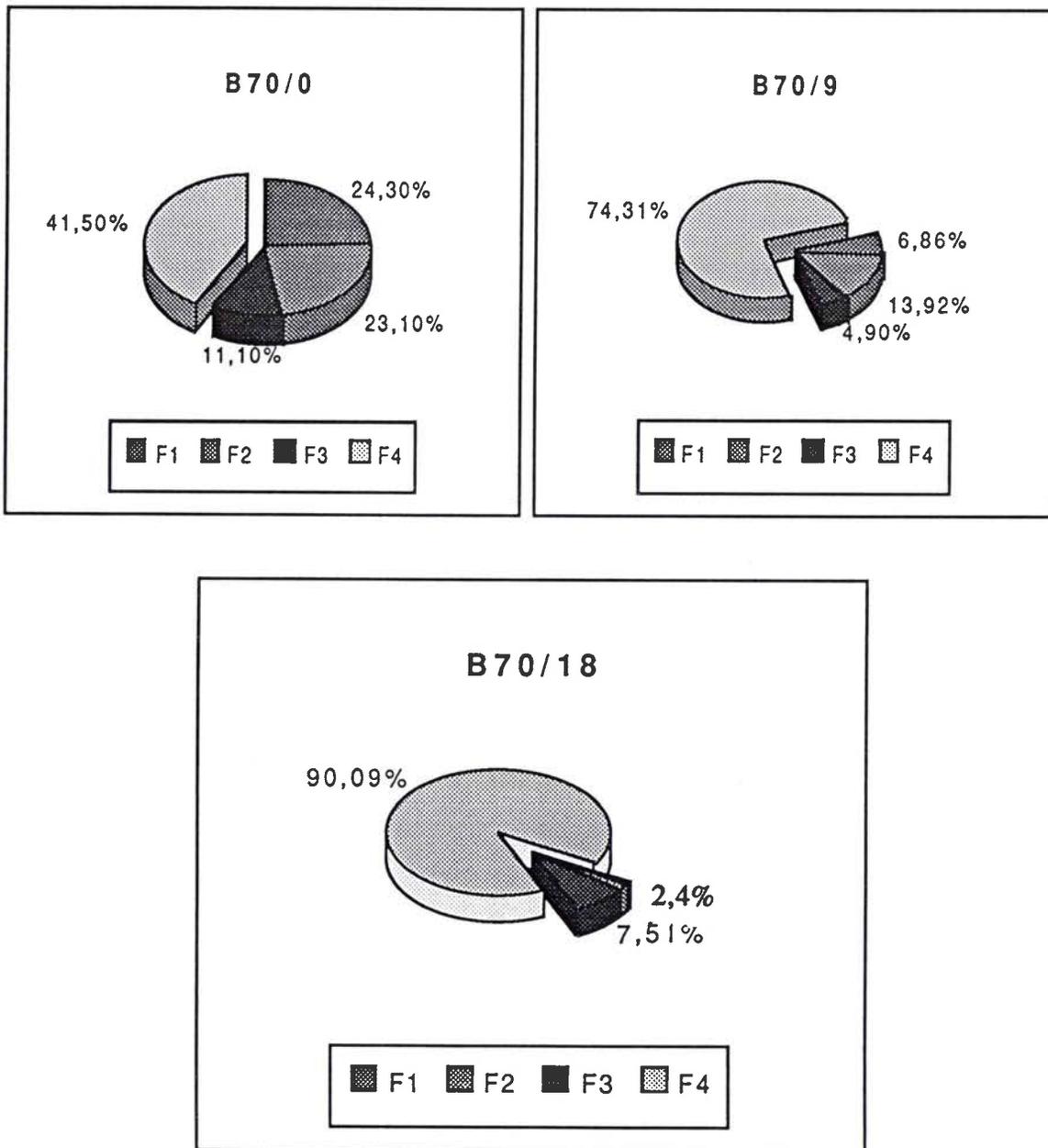


Figure II. 13 : Evolution du soufre des résidus B70/0, B70/9 et B70/18 par APO.

En résumé, le brai KS 70 se distingue des trois autres par un comportement thermique singulier dû certainement à sa forte proportion de fraction légère (observée par extrographie). Celle-ci distille en grande partie lorsque le brai est traité thermiquement sans soufre (tableau II.17) mais présente une forte réactivité en présence de soufre (observée dans le paragraphe sur la réactivité des fractions d'extrographie).

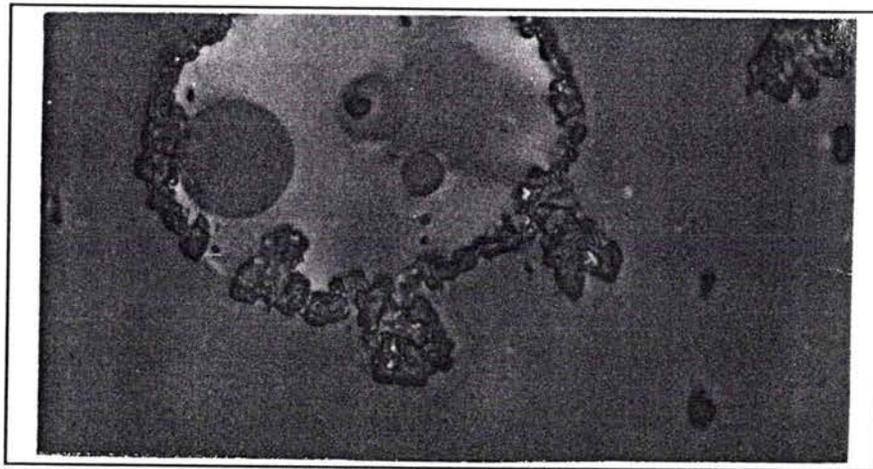
2.2.4) La microscopie optique des résidus

L'étude des résidus par microscopie optique est une technique utile pour suivre les différentes étapes d'évolution des textures au cours de la pyrolyse et notamment la formation et la coalescence de la mésophase. Tous les résidus ont été étudiés en lumière polarisée et en contraste interférentiel à différents grossissements. Sur les pages suivantes, sont reportées les photographies les plus représentatives des brais B70/0, B80/0 et B90/0 pyrolysés sans soufre (figures II.14 A, B et C) et avec 9% de soufre pour B70/9, B80/9 et B90/9 (figures II.15 A, B et C). L'examen par microscopie optique des résidus discrimine clairement les comportements thermiques des trois brais. B70/0 présente peu de domaines anisotropes entourés de QI (figure II.14A). B80/0 présente des sphérules de mésophase non coalescées avec une distribution comprise entre 7 et 30 μm (figure II.14B). Pour B90/0 (figure II.14C), nous notons la présence de sphérules de mésophase de faibles diamètres (inférieures à 10 μm) en plus faible quantité que pour B80/0.

L'addition de 9% de soufre modifie sensiblement la texture optique des résidus. B70/9 et B80/9 présentent des domaines anisotropes (figures II.15 A et B), libres de QI, supérieures à 500 μm . B90/9 présente des zones d'anisotropie entourées de QI plus importantes que B90/0 sans soufre (de l'ordre de 30 μm). Les évolutions des comportements thermiques des résidus issus des mélanges initiaux à 9% de soufre peuvent être expliquées par l'augmentation de la concentration en molécules mésogènes (par déshydrogénation et pontage) conduisant localement à de larges zones sans QI, et à des domaines plus limités ayant un taux de QI plus élevé.

A 18% de soufre initial, les résidus ne présentent plus d'anisotropie et les QI sont distribués au hasard. Ceci peut vraisemblablement être attribué à l'effet réticulant du soufre augmentant la viscosité et aux réactions de réticulations (14).

La cinétique lente de formation de mésophase à partir des fractions légères, stabilisantes (18) est sans doute à invoquer pour expliquer le comportement thermique de B70/0. De plus ces fractions légères sont les plus réactives vis à vis du soufre, ceci peut guider le choix de la quantité optimale



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

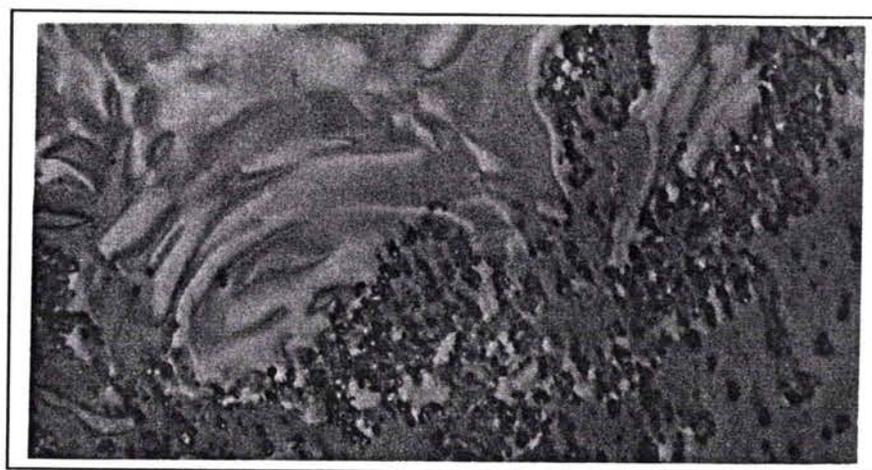
Lumière polarisée



100 μm

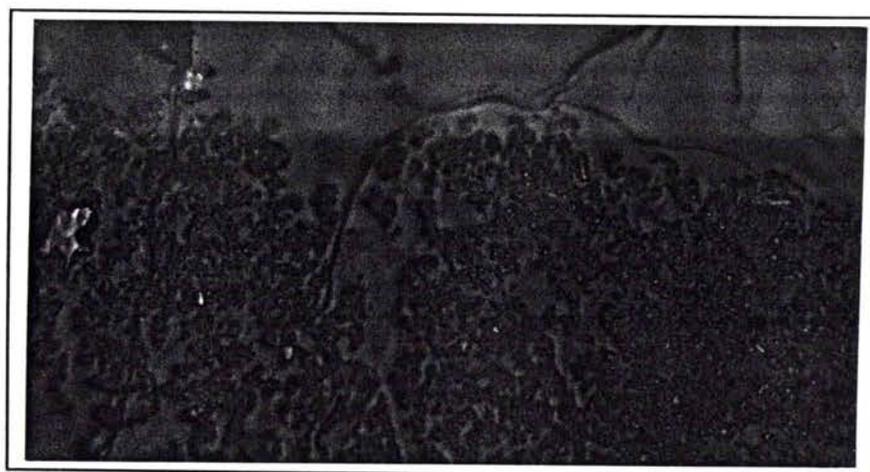
Lumière polarisée

Figure II.14 A, B et C: Microscopie optique des résidus B70/0, B80/0 et B90/0.



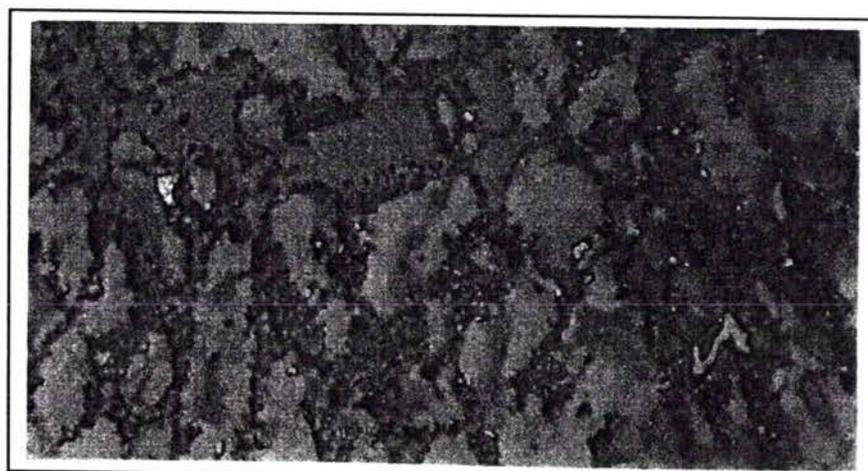
100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Lumière polarisée

Figure II.15 A, B et C: Microscopie optique des résidus B70/9, B80/9 et B90/9

de soufre. Le rôle des QI est principalement, dans ce cas, inhibiteur de la croissance de la mésophase (19). Le rôle positif du soufre, à 9% en poids est à souligner sur la croissance et la coalescence de la mésophase. Ceci peut être attribué aux réactions de déshydrogénation et couplage aryl-aryl favorisant la formation de molécules mésogènes notamment par augmentation de la masse moyenne des molécules (20).

2.2.5) Etudes des résidus par microsonde X

La microsonde X est une technique qui permet d'effectuer un dosage semi quantitatif des éléments présents dans l'échantillon étudié avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 à 2 μm^2 sur 2 μm de profondeur environ. Rappelons brièvement le principe de la méthode: L'échantillon analysé est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie bien déterminée. L'énergie absorbée par la matière provoque l'excitation des atomes qui reviennent à leur niveau stable fondamental des processus de relaxation comme l'éjection d'électrons Auger, ou encore l'émission d'énergie lumineuse dans le domaine spectral des rayons X. Cette dernière va servir de base à l'analyse par microsonde X. Le spectre d'émission de l'échantillon irradié est comparé au spectre de l'élément ayant servi à l'étalonnage. Dans notre cas, l'étalonnage de l'appareil pour le dosage du soufre a été effectué sur de la pyrite de fer et les résultats obtenus donnent le pourcentage de soufre et de carbone, ce dernier étant obtenu par différence à 100%. Dans la suite du travail, nous ferons l'hypothèse de l'homogénéité de nos échantillons.

Pour préciser la répartition du soufre dans les différents domaines remarqués par microscopie optique, nous avons analysé par microsonde X les échantillons B70/0, B70/9 et B70/18, et B90/0 et B90/9. Le dosage du soufre a été effectué en divers endroits de la pastille, le repérage étant effectué grâce à un système permettant un grossissement de 400 maximum en optique et de 400 à plus de 25000 en image électronique. Les résultats obtenus pour le dosage ponctuel du soufre, rassemblés dans le tableau II.19, sont très reproductibles.

	% de soufre des résidus	% de soufre dosé dans la mésophase	% de soufre dosé dans le liant
B 70 / 0	0,46	0,359 +/- 0,016	0,466 +/- 0,007
B 70 / 9	1,55	1,500 +/- 0,041	1,092 +/- 0,022
B 70 / 18	4,35	/	1,725 +/- 0,060
B 90 / 0	0,51	0,331 +/- 0,008	0,404 +/- 0,026
B 90 / 9	0,94	1,120 +/- 0,016	1,041 +/- 0,011

Tableau II.19. Evolution du pourcentage en soufre par dosage ponctuel par microsonde X.

Il apparaît clairement que les domaines anisotropiques exempts de QI sont plus fortement concentrés en soufre que les zones isotropiques (de l'ordre de 25% en plus pour B70/9). L'erreur sur les mesures est très faible et la forte reproductibilité des mesures sur les différentes zones de l'échantillon met en évidence le rôle important du soufre dans la formation de ces domaines. Ces résultats confirment donc le rôle du soufre dans les phénomènes discutés dans le paragraphe 2.2.4.

3) ROLE DES QII DANS LA CARBONISATION

Le rôle important de la nature des QII sur le comportement thermique des brais est bien connu, quoique très discuté comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. Pour évaluer ce rôle dans notre cas, nous avons ajouté dans le brai KS 70 une quantité de QI (obtenu par filtration des brais) permettant d'obtenir une teneur égale au pourcentage initial en QI du brai KS 90. La nomenclature utilisée fait alors apparaître le terme QI signifiant l'ajout d'une quantité bien définie de QII au brai.

Ces manipulations ont pour but d'évaluer l'influence des QI sur le comportement des brais. Pour ce faire, le brai KS 70 est additionné d'une quantité en poids de QI équivalente à la différence entre les teneurs initiales en QI du brai KS 70 et KS 90 soit environ 6,6% en poids.

	% de residu	% de goudron	% en poids d'H ₂ S	% de perte
B70/QI/0	85,8	11,3	0	2,9
B70/QI/9	80,3	11,9	5,7	2,1
B70/QI/18	83	5	10,3	1,7

Tableau II.20: Bilan massique des manipulations brai-QI-soufre.

Les résultats pondéraux des résidus sont à nouveau atypiques de ce que l'on aurait pu attendre puisque les pourcentages de résidus ont plutôt tendance à diminuer avec une teneur en soufre croissante. Les mêmes remarques ont déjà été formulées pour les manipulations B70/0, 9 et 18. Par conséquent, l'addition de QI ne semble pas jouer sur ce facteur.

3.1) Analyse élémentaire des résidus

	C	H	O	N	S
B70/QI/0	93,31	3,35	0,77	0,57	0,66
B70/QI/9	92,94	3,43	0,78	0,52	3,28
B70/QI/18	89,19	3,41	0,86	1,06	5,69

Tableau II.21 : Analyse élémentaire des résidus brai/QI/soufre

Les résidus du traitement thermique à 420°C doivent contenir les QI rajoutés initialement (6,6% en poids) car ceux-ci n'évoluent pas à cette température. Néanmoins, la distribution des éléments C,H,O,N,S est quasi identique à celle des résidus B70/0, 9 et 18 ce qui montre l'influence limitée d'une certaine quantité de QI sur la proportion de carbone. La proportion en soufre augmente considérablement en fonction du pourcentage en soufre conformément à ce qui a déjà été constaté.

3.2) Analyse thermogravimétrique des résidus

Les résidus sont toujours analysés selon les mêmes conditions expérimentales.

	% de résidu à 950°C	% de résidu à 950°C pondéré par rendement	TD* (en °C)
B 70/QI/0	61,3	52,3	420
B 70/QI/9	78,5	63,0	520
B 70/QI/18	82,5	68,5	370-520

* TD: Température de vitesse maximum de perte de masse.

Tableau II.22 : Résultats obtenus par ATG sur les résidus des mélanges brai KS 70-QI-soufre

Les résultats sont plus conformes à ce qui est prévisible. Les valeurs de Td observées sont supérieures à celles des manipulations équivalentes sans QI mais restent toutefois différentes des résultats des manipulations B90. Les valeurs brutes obtenues sont intermédiaires entre celles du brai KS 70 et KS 90.

3.3) Analyse pyro oxydative des résidus

Le programme de température appliqué pour ces analyses APO est identique à celui défini dans la partie précédente.

	EVOLUTION DU CARBONE				EVOLUTION DU SOUFRE			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
B 70/QI/0	7,9	23,8	10,6	57,7	14,2	25,6	9,8	50,4
B 70/QI/9	3,8	12,1	6,3	77,8	0,2	1,0	1,0	97,8
B 70/QI/18	3,7	9,1	4,8	82,4	1,0	2,0	5,0	92,0

Tableau II.23 : Evolution du carbone et du soufre mesurée par APO des résidus.

Le tableau II.23 indique que l'introduction de soufre diminue considérablement le taux de carbone des fractions F1 à F3 au profit de F4. Ceci est dû à l'effet réticulant du soufre qui

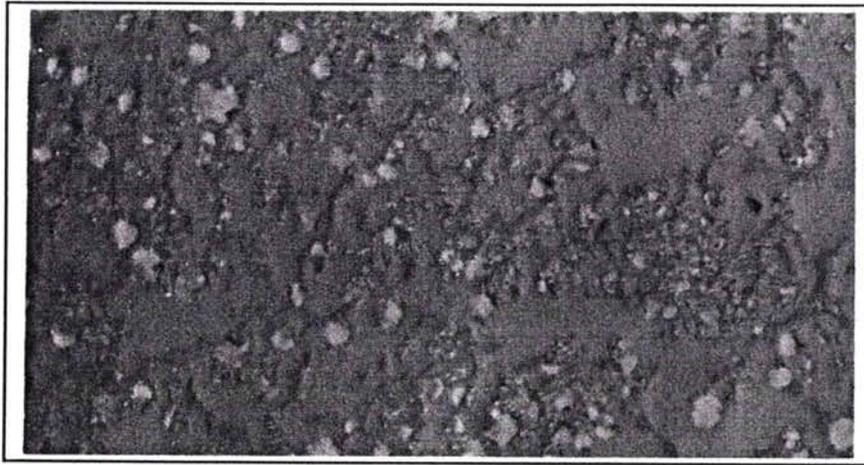
augmente la masse moyenne du brai diminuant ainsi la distillation des fractions légères. Par contre, l'introduction de 9 ou 18% de soufre initial conduit à la même évolution des structures soufrées des résidus.

3.4) Microscopie optique des résidus

Les figures II.16 A, B, C (page suivante) permettent la comparaison des faciès optiques de ces résidus avec ceux des figures II.14 et II.15 de la partie précédente. Ces photos mettent clairement en évidence un comportement thermique différencié entre B70/0 et B70 auquel on a rajouté une quantité définie de QI. En effet, B70/0 forme peu de domaines anisotropes entourés de QI mais de grandes tailles alors que B70/QI/0 forme de petites sphérules de mésophase cernées de QI. Ce profil peut être rapproché de la figure II.14A. De même, la microscopie optique des résidus à 9% de soufre montre un profil similaire entre B90/9 et B70/QI/9. Dans ce cas, l'anisotropie observée pour B70/QI/9 étant plus faible que pour B70/9 et B80/9, les QI jouent un rôle inhibiteur sur la croissance et la coalescence de la mésophase. Pour B70/QI/18, nous n'observons plus d'anisotropie et les QI sont distribués aléatoirement dans l'échantillon. Dans ce cas, c'est le même profil qui apparaît pour tous les brais traités thermiquement avec 18% de soufre en poids.

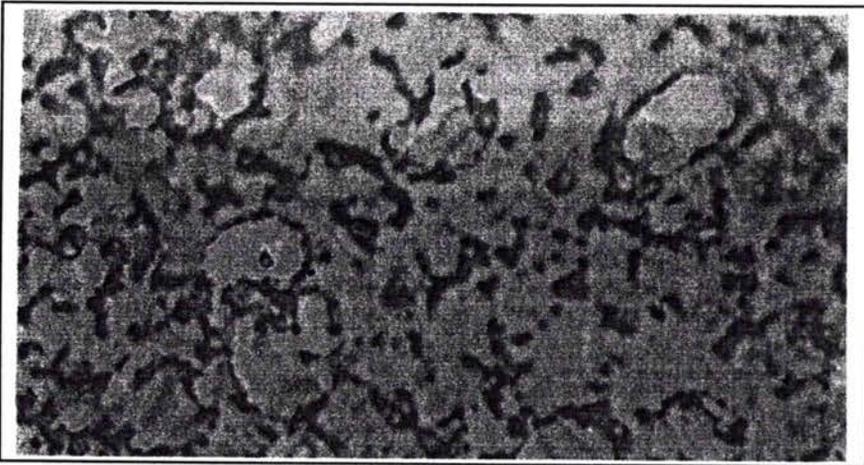
3.5) Conclusions

Dans cette étude, nous avons clairement observé le rôle inhibiteur de croissance sur la mésophase, de la forte quantité de QI présente dans le brai (après addition de 6,6% de QI en poids). L'anisotropie observée par microscopie optique décroît fortement et les faciès optiques de B70/QI/0 et B90/0 sont très comparables, ainsi que B70/QI/9 et B90/9.



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Lumière polarisée

Figure II.16 A, B et C: Microscopie optique des résidus B70/QI/0, B70/QI/9 et B70/QI/18.

4) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE D'UN BRAI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les résultats que nous venons d'exposer nous montre que le soufre modifie fortement le comportement thermique des résidus en fonction de différents paramètres généraux qui sont:

- le pourcentage en soufre;
- le traitement thermique appliqué;
- la composition chimique du brai;
- le taux de QI du brai.

Tous ces facteurs sont liés et agissent simultanément au cours du traitement thermique. La compréhension de la réactivité du soufre avec les brais nécessite le suivi dynamique des phénomènes de condensation/réticulation se produisant au cours d'un traitement thermique et ayant pour conséquence l'augmentation de la masse moyenne des résidus. Par ailleurs, l'extraction aux solvants sélectif est une technique simple permettant pour un traitement thermique donné, de définir l'influence respective de la température et du pourcentage en soufre. Nous avons choisi dans notre cas d'étudier le brai KS 70 seul et en mélange avec 9% de soufre car il présente des caractéristiques intéressantes comme sa proportion de fraction légère très réactive et thermiquement stable susceptible de distiller pour des températures supérieures à 300°C dans un cas, ou de fortement réagir avec le soufre dans le cas des mélanges avec le soufre. Le solvant que nous avons retenu pour cette étude est la N méthyl pyrrolidinone (NMP). Elle permet d'extraire la mésophase dans sa fraction insoluble ainsi que les oligoaromatiques fortement condensés ou réticulés par le soufre. Nous avons divisé cette étude en deux parties principales, la première étant consacrée à la solubilité du brai KS 70 avec ou sans soufre et la deuxième portant sur la solubilité plus spécifique des fractions F1 et F2 d'extrographie du brai KS 70 en mélange ou non avec du soufre.

4.1) Etude du brai KS 70

Au vu des expériences précédentes, notamment l'évolution des textures dans un domaine de température proche de 400°C, nous avons choisi de suivre plus spécifiquement

l'évolution de la solubilité à la NMP du brai KS 70 entre 300 et 425°C. Pour cela, les échantillons ont été pyrolysés de la température ambiante jusqu'à 425°C à 6°C/h sous air. A partir de 300°C et tous les 25°C, une partie des échantillons a été retirée pour procéder à l'analyse des résidus.

4.1.1) Bilan massique des manipulations

Les expériences ont été menées sur 3 à 4 grammes de brai ou de mélanges brai/soufre. Le rendement du traitement thermique est donné dans le tableau II.24. Les résidus seront désignés par les lettres A à F indiquant la température finale de traitement thermique.

	A	B	C	D	E	F
T °C	3 0 0	3 2 5	3 5 0	3 7 5	4 0 0	4 2 5
0	88,5	78,6	77,8	76,3	75,5	75
9 %	87,1	82,9	83,3	80	78,1	77,8

Tableau II.24: Pourcentage de résidus mesuré après traitement thermique sous air du brai seul et en mélange avec 9% de soufre en poids.

Pour les résidus sans soufre, la perte qui n'est que de 11,5% à 300°C, passe à 21,4% à 325°C, pour quasiment se stabiliser ensuite jusqu'à 425°C. Ceci suggère une distillation importante de la fraction légère du brai jusqu'à 325°C. Dans le cas des résidus avec soufre, la perte de masse n'est pas brutale mais plus faible est plus régulière durant tout le traitement thermique. Une partie de cette perte de masse est sans doute à attribuer à la formation d'H₂S.

4.1.2) Rendement d'extraction

Les extractions à la NMP ont été réalisées sur les résidus du traitement thermique selon un protocole expérimental défini en annexe 5. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.25.

	A	B	C	D	E	F
T °C	300	325	350	375	400	425
0	14	53	52,8	64,8	73,5	75
9 %	57,5	70	70,6	67	86	84

Tableau II.25: Evolution du pourcentage d'insolubles dans la NMP en fonction de la température.

C'est entre 300 et 325°C que l'évolution des insolubles est la plus nette pour les mélanges sans soufre avec un gain de plus de 39% puis cette progression se stabilise pour être asymptotique vers 400°C comme le montre la figure II.17.

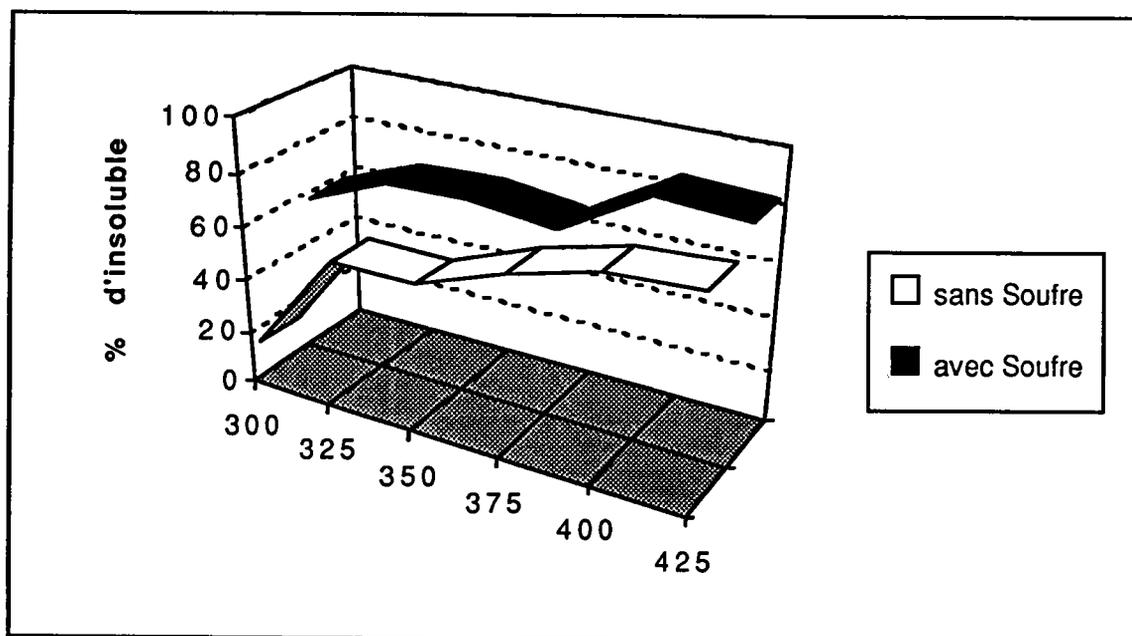


Figure II.17: Evolution des rendements d'extraction des insolubles à la NMP issus du traitement thermique avec et sans soufre du brai KS 70.

Les mélanges à 9% de soufre présentent trois zones de réactivité. A 300°C, 57,5% du brai sont déjà insolubles puis ce pourcentage passe à 70 entre 325°C et 375°C pour atteindre environ 85% entre 400 et 425°C. La délimitation de ces trois zones est proche entre les résidus avec et sans soufre. Il faut également noter que l'extraction du brai seul sans traitement thermique préalable

conduit à 3% d'insoluble c'est à dire une quantité proche de celle déterminée industriellement pour les QI primaires (3,26%)

4.1.3) Analyse élémentaire des extraits NMP insolubles

Tous les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés dans le tableau II.26. La NMP est un solvant difficile à éliminer par lavage, c'est pourquoi les pourcentages d'azote et d'oxygène sont exceptionnellement élevés. La variation sur les pourcentages de soufre indique le domaine d'erreur sur la dosage soit plus ou moins 0,1%. Pour les résidus avec soufre, l'information la plus importante est l'évolution du soufre et nous pouvons constater que celui-ci diminue logiquement avec la température finale de traitement thermique.

T °C	A 300	B 325	C 350	D 375	E 400	F 425
Residus traités thermiquement sans soufre						
C	89,9	89,1	88,2	88,0	87,0	86,4
H	3,4	3,7	3,5	3,6	3,5	3,3
O	3,8	4,7	5,9	7,2	7,5	7,1
N	0,5	1,5	1,7	1,7	1,7	2,0
S	0,9	1,0	0,8	0,9	0,8	0,9
Residus traités thermiquement avec 9% de soufre						
C	84,7	85,2	84,1	85,1	83,7	86,1
H	3,8	3,1	3,6	3,0	2,6	2,8
O	4,3	4,8	5,5	6,3	8,8	6,6
N	1,6	1,6	1,8	1,8	1,8	1,9
S	6,0	5,2	5,0	4,2	3,5	2,4

Tableau II.26: Analyses élémentaires des résidus NMP insolubles.

4.1.4) Analyse thermogravimétrique des extraits NMP insolubles

L'analyse de 20 à 40 mg d'extrait insolubles à la NMP par ATG permet la détermination du pourcentage de perte à 950°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.27.

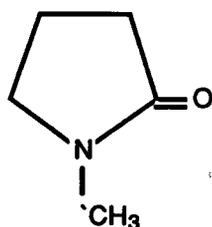
	A	B	C	D	E	F
T °C	300	325	350	375	400	425
0	7	10	12	28	12	14
9 %	12,5	12	24	13	24	12

Tableau II.27: Pertes de masse mesurées par ATG à 950°C sur les extraits NMP insolubles.

D'une manière générale les pertes de masse mesurées sont faibles et de l'ordre de 10 à 13% avec des maxima vers 24-28%. Il ne semble pas se dégager de corrélation simple entre la température finale de traitement thermique, le pourcentage en soufre et les pertes de masse observées. Il faut cependant signaler qu'une partie des résultats est centrée autour de 12% de pertes en poids. Pour les résidus à 9% de soufre initial, cela signifie que la perte de masse est identique pour les résidus traités à 325°C et 425°C mais par contre leurs pourcentages de soufre diminue fortement (de 5,2 à 2,4%). Ceci suggère une fraction de soufre efficace, certainement liée aux taux de conversion du soufre sous forme sulfure en soufre sous forme thiophénique, permettant un réel gain de matière à hautes températures. Les petites variations autour de 12% peuvent s'expliquer par la NMP résiduelle des extraits. En effet, comme nous l'avons signalé par ailleurs, la NMP forme des complexes soluté-solvant relativement difficile à éliminer. L'importance de cette rétention du solvant est facilement observable sur les courbes dérivées premières des pertes de masse (figure I.18) ou l'allure générale présente deux pics principaux, le premier (centré sur 270°C) étant attribué à l'élimination de la NMP. Nous avons vérifié cette hypothèse par couplage pyrolyse/CG/MS des extraits.

Analyse Py/CG/MS

La molécule visée par la détection est la NMP dont la formule et les caractéristiques générales sont les suivantes:



Poids moléculaire : 99,13

Température d'ébullition : 200°C

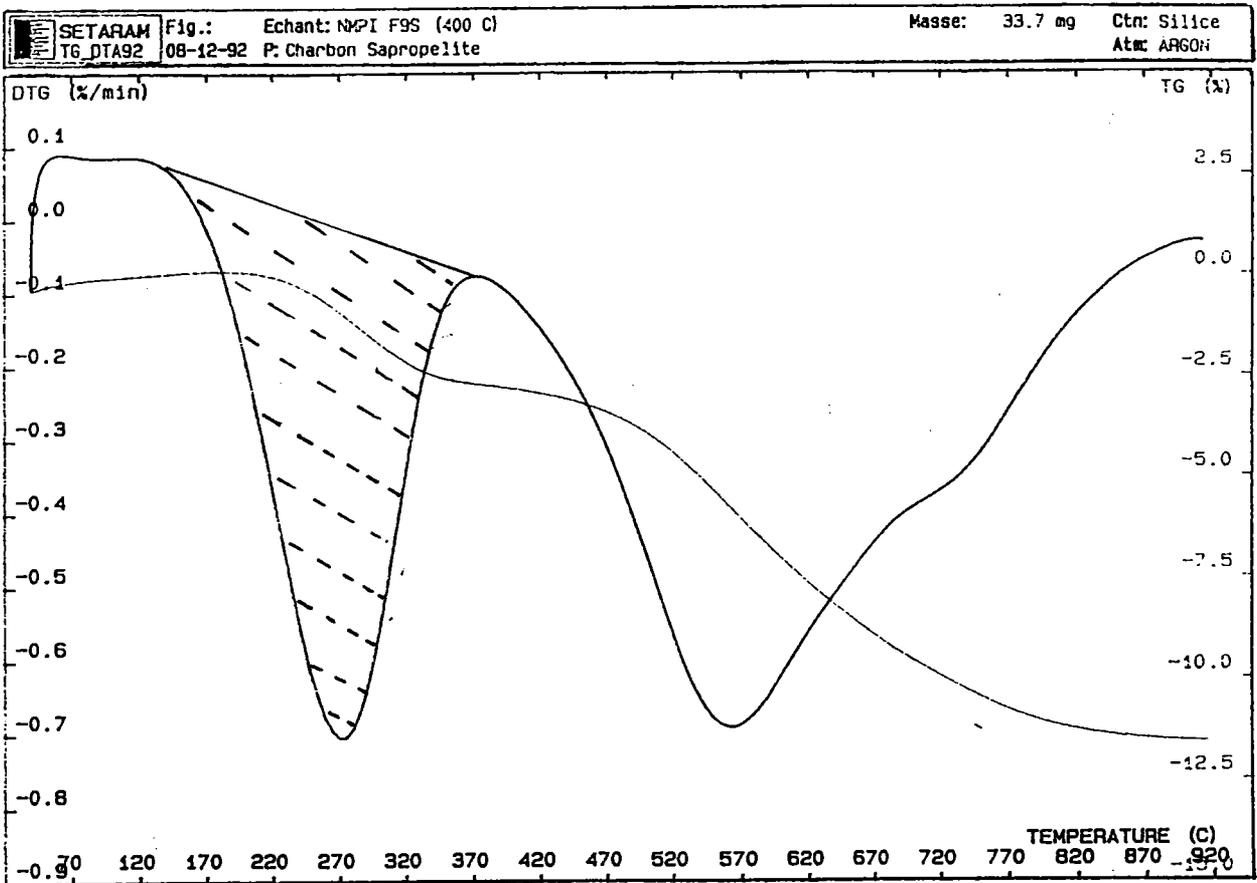


Figure II.18: Thermogramme obtenu par ATG de l'échantillon NMP insoluble traité thermiquement à 425°C avec 9% de soufre en poids.

Légende: La surface hachurée de la courbe dérivée première correspond au pic de départ de la NMP.

Nous avons programmé le pyrolyseur avec une montée en température comprise entre 50 et 200°C à 5°C/min. Nous avons analysé la NMP pure pour obtenir le spectre de masse témoin. Dès 100°C, le solvant est évaporé et le spectre de masse obtenu apparaît sur la figure II.19.

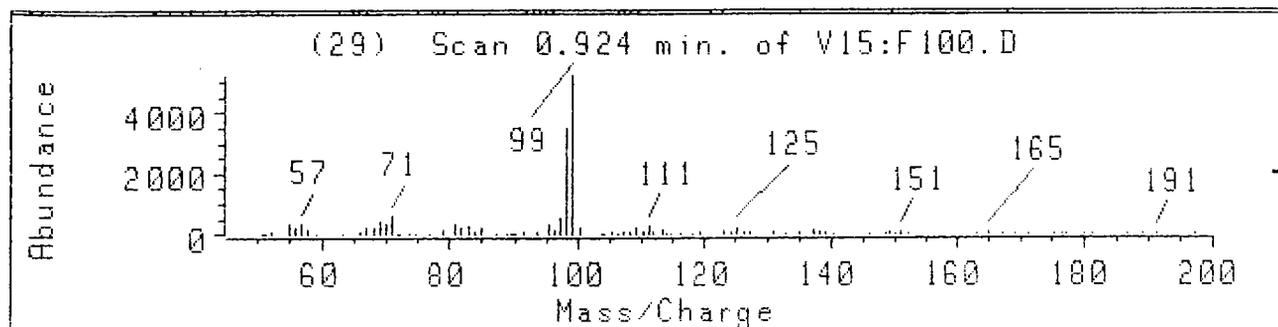


Figure II.19: Spectre de masse de la NMP seule.

Sur cette figure, le pic majoritaire est le pic à $m/z=99$. Nous avons alors analysé l'échantillon F chauffé à 425°C avec 9% de soufre. Sur le thermogramme de la figure II.18, nous observons clairement un pic important à 270°C. L'analyse par Py/CG/MS de cet échantillon fourni dès 100°C le même spectre que le solvant pur avec le pic majoritaire à $m/z=99$ comme le montre la figure II.20.

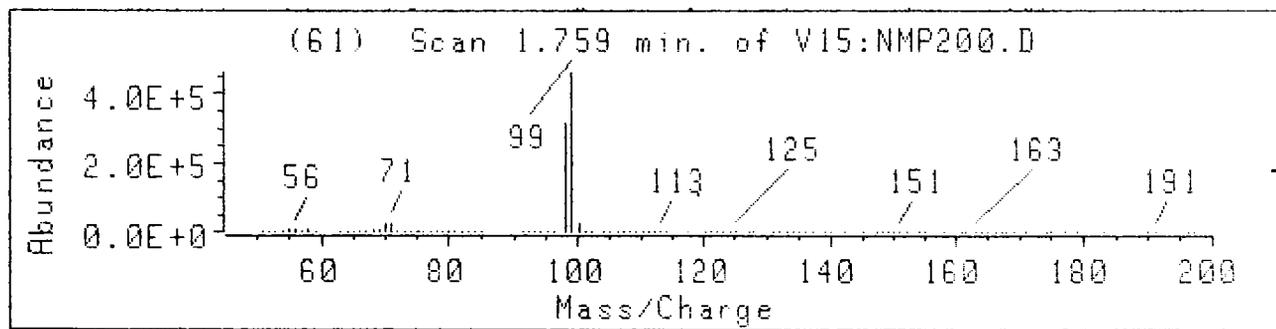


Figure II.20: Spectre de masse de l'échantillon F traité avec 9% de soufre.

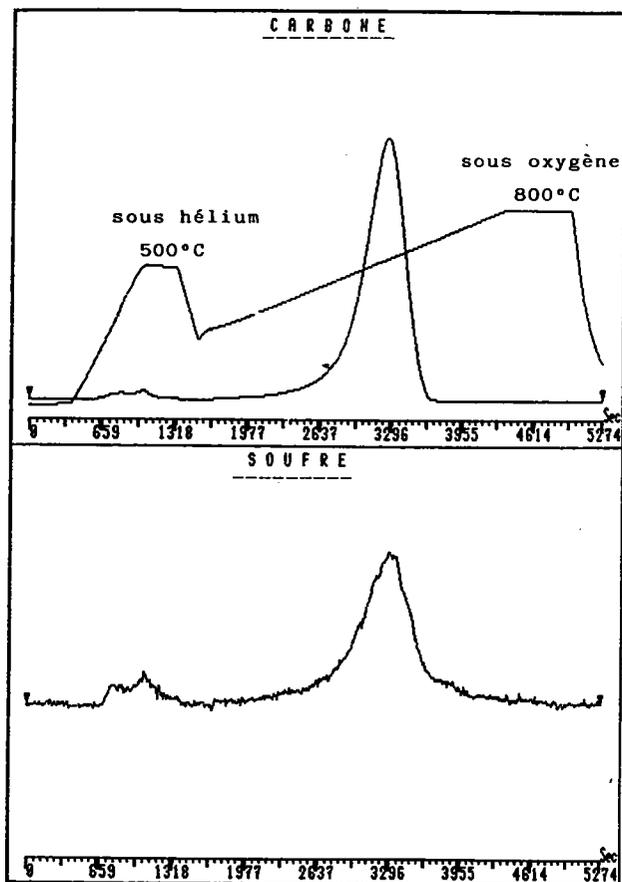


Figure II.21: Loi de chauffe utilisée en APO et spectres du carbone et du soufre.

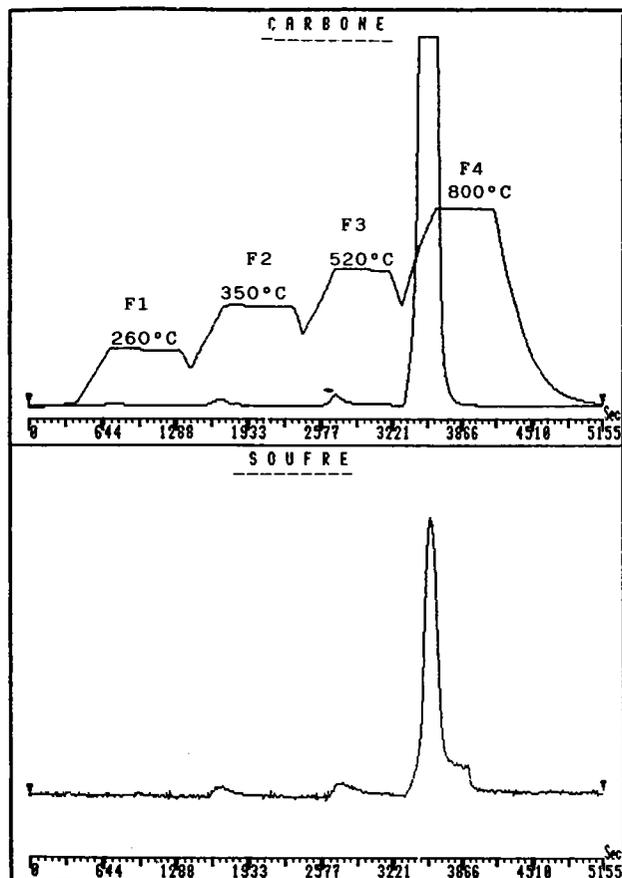


Figure II.22: Loi de chauffe utilisée en APO et spectre du carbone et du soufre de l'échantillon E traité avec 9% de soufre

La mesure de la surface hachurée de la figure II.18 permet la détermination du pourcentage de NMP de l'échantillon qui est dans ce cas de 26% en poids.

4.1.5) Analyse pyrooxydante des extraits insolubles

L'APO des extraits A à F pose un certain nombre de problèmes techniques liés à la nature des échantillons possédant un "caractère coke" assez prononcé. Or le programme d'analyse classique que nous avons utilisé précédemment ne permet pas la détection simultanée du carbone et du soufre pour les extraits traités sans soufre car le signal du carbone est beaucoup trop intense et la concentration en soufre beaucoup trop faible. Ceci est lié à la nature même des détecteurs. En conséquence, les résultats rassemblés dans le tableau II.28 ne concernent que les extraits A à F traités thermiquement avec 9% de soufre. Pour tenter de palier au phénomène de saturation du détecteur carbone, en collaboration avec le Docteur Fixari, nous avons proposé un nouveau profil de température permettant une combustion du carbone plus étalée et surtout une meilleure résolution du signal du soufre. Il consiste en une montée à 500°C sous hélium (40°C/min) puis une montée à 700°C sous mélange oxygène/hélium (10°C/mn). Cette nouvelle loi de chauffe et les résultats sont explicités sur la figure II.21. Malgré une combustion lente de la fraction F4 (renouvelée à 5°C/min), nous ne distinguons pas d'autres pics dans F4 qui aurait pu permettre de démontrer une sensibilité contrastée à l'oxydation des produits. En conséquence, nous avons utilisé la séquence classique dont les résultats sont donnés dans le tableau II.28.

T °C	A 300	B 325	C 350	D 375	E 400	F 425
Evolution du carbone						
F1	0,1	0,0	0,3	0,3	0,1	0,7
F2	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6
F3	2,3	2,0	1,6	0,9	1,0	0,7
F4	97,0	97,5	97,6	98,3	98,4	98,0
Evolution du soufre						
F1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
F2	6,0	3,4	5,0	5,6	4,4	1,0
F3	22,0	17,5	14,5	9,5	5,8	2,0
F4	72,0	79,1	80,5	84,9	89,8	97,0

Tableau II.28: Evolutions du carbone et du soufre des extraits A à F du KS70 mesurées par APO

La figure II.22 donne l'allure des signaux carbone et soufre ainsi que la loi de chauffe utilisée pour l'échantillon traité à 425°C avec 9% de soufre.

Evolution du carbone.

Tous les extraits évoluent de la même façon. Les observations que nous pouvons formuler sont les suivantes:

- les fractions distillables F1 plus F2 représentent toujours moins de 1%;
- seulement 1 à 2% du carbone se dégage lors des réactions de cracking (F3);
- plus de 98% du carbone se retrouve dans les cokes à 800°C.

Ces observations mettent en évidence un comportement thermique des extraits similaire à celui des cokes. Le traitement thermique des mélanges brai/soufre à 9% permet rapidement (dès les basses températures, 300°C) d'atteindre une structure tridimensionnelle conduisant à l'insolubilité dans la NMP et qui confère à ces extraits un comportement thermique identique à celui des cokes. Il faut noter dans ce cas, que les résultats observés sont faussés par le pourcentage de NMP retenu.

Evolution du soufre.

La somme des fractions F1 et F2 représente dans tous les cas une quantité inférieure à 5%. Plus intéressant est l'examen des fractions F3 et F4. F3 diminue très fortement avec la température finale de traitement thermique alors que F4 augmente dans les mêmes proportions ce qui indique la transformation du soufre en structures thermiquement stables. La figure II.23 montre clairement l'évolution parallèle de ces deux fractions.

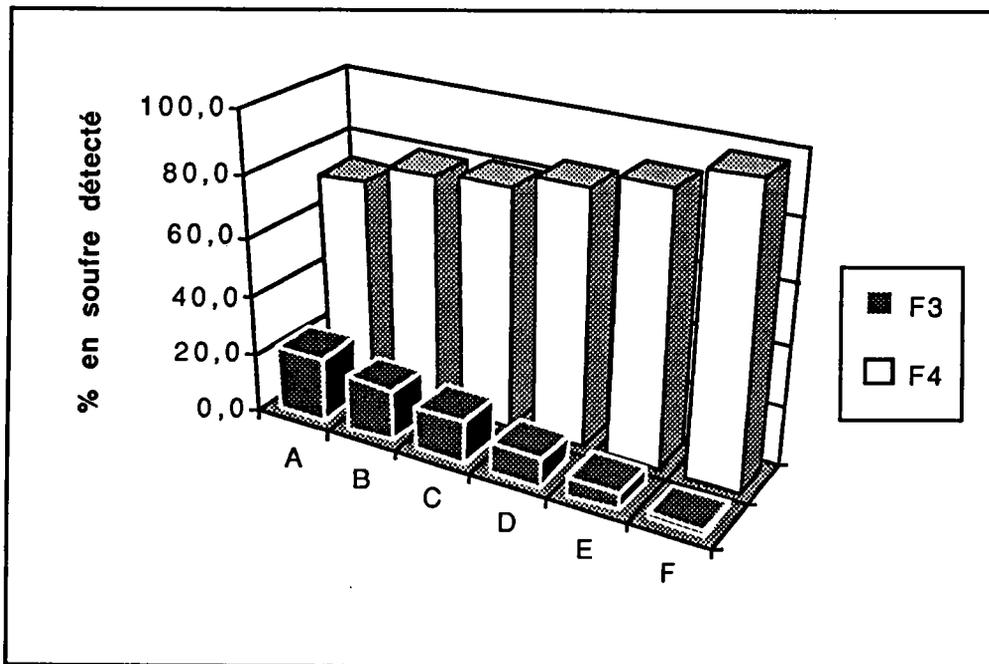


Figure II.23: Histogramme montrant l'évolution des fractions F3 et F4 du soufre des extraits NMP insolubles.

Cette évolution vers des structures soufrées thermiquement stables (type thiophénique) est encore accentuée si l'on pondère par le rendement d'extraction puisque 72% du soufre dosé dans F4 (échantillon traité à 300°C) ne concerne que 57,5% du brai (fraction NMP insoluble) alors que 97% du soufre de F4 de l'échantillon traité à 425°C se rapporte à 84% du brai.

La connaissance de la cinétique de transformation des liaisons soufrées instables en liaisons thiophéniques thermiquement stables est essentielle pour la compréhension de tous les mécanismes d'action du soufre et notamment la contribution du soufre à la réduction des pertes de matière lors de la cokéfaction. La résolution de ce problème passe par l'application d'une méthode de dosage du type de liaison (sulfure et polysulfure ou thiophénique) au sein de solide abordée dans la partie D de ce chapitre.

4.1.6) Microscopie optique des extraits NMP insolubles

Les extraits insolubles issus des traitements thermiques à 325, 375, 400 et 425°C ont été analysés par microscopie optique. Les extraits sans soufre montrent un faciès identique pour

B, D et E. Nous pouvons observer des zones isotrope sans QI et des zones avec une très forte concentration de noirs avec quelques sphérules de mésophase mais dont la taille n'excède pas 2 μm . L'échantillon F (traité à 425°C) est légèrement différent avec des zones constituées de mésophase coalescée associée à quelques noirs et des zones complètement lisses. Il semble donc que le développement et la coalescence de mésophase se fasse entre 375 et 425°C. Ces mêmes échantillons traités avec du soufre présentent une texture optique peu différents des échantillons traités sans soufre B, D et E.

4.2) Etude des fractions d'extrographie F1 et F2 du brai KS 70

Nous avons vu au début de ce chapitre que le comportement thermique des fractions d'extrographie était différencié et notamment que les fractions légères contenues dans la F1 étaient les plus réactives au soufre. De plus, la fraction F2 regroupant les aromatiques du brai représente plus de 55% du brai. L'importance capitale de ces deux fractions sur le comportement thermique du brai nous a poussé à étudier l'évolution des insolubles à la NMP de chacune d'elles en présence ou non de 9% de soufre en poids. La nomenclature utilisée fait référence à la fraction étudiée et au pourcentage de soufre additionné, la température finale de traitement thermique étant toujours précisée.

4.2.1) Bilan massique du traitement thermique

Le rendement du traitement thermique est donné dans le tableau II.29.

	F 1	F 1 / 9	F 2	F 2 / 9
300 °C	56,7	56,2	78,3	79,5
425 °C	38,6	38,7	37,8	37,7

Tableau II.29: Rendement du traitement thermique des fractions F1 et F2 d'extrographie.

La quantité de matière restante à 300°C est identique pour la fraction d'extrographie F1 traitée avec ou sans soufre. Même constatation pour F2 où les pertes sont logiquement moins importantes. Plus surprenants sont les résultats à 425°C où le bilan massique est quasiment identique (de l'ordre de 38%) quels que soient les échantillons de départ. Ces résultats suggèrent que le soufre ne réagit pas avec les aromatiques des fractions lors du traitement thermique sous air et que la distillation des échantillons F2 et F2/9 entre 300 et 425°C est plus importante que pour F1 et F1/9. Ces résultats ne sont pas conformes aux observations formulées dans les chapitres précédents mais il est nécessaire d'effectuer d'autres analyses avant d'avancer des hypothèses.

4.2.2) Rendement d'extraction à la NMP des résidus

Les extractions à la NMP ont été faites selon le même protocole expérimental décrit en annexe 5 et les résultats sont donnés dans le tableau II.30.

	F 1	F 1 / 9	F 2	F 2 / 9
300 °C	21	38	6	36
425 °C	73	73	74	76

Tableau II.30: Rendement d'extraction à la NMP des fractions d'extrographie traitées thermiquement.

Les résultats sont plus contrastés mais toujours aussi surprenants. En effet, à 300°C, la fraction insoluble de F1/9 est près de deux fois supérieures à celle de F1/0. F2/9 présente presque le même pourcentage d'insoluble que F1/9 mais rapporté à une quantité de matière plus importante. La valeur obtenue pour F1/9 met en évidence la forte réactivité des fractions légères du brai vis à vis du soufre invoquée lors de l'étude de ces fractions par ATG. A 425°C, toutes les valeurs sont identiques (aux erreurs expérimentales près) et de l'ordre de 75%. Rappelons que la fraction NMP insoluble du brai seul et du brai plus 9% de soufre traité thermiquement étaient respectivement de 75 et 83%. Ceci met en évidence la contribution majeure des fractions F1 et F2 dans la formation d'oligomères de masses moléculaires très élevés, insolubles dans la NMP. L'apport bénéfique du soufre est par contre plus nuancé au niveau des fractions analysées seules.

4.2.3) Analyse élémentaire des extraits insolubles dans la NMP

Seules les fractions traitées avec du soufre ont été analysées. La composition centésimale est fournie dans le tableau II.31.

T °C	300°C		425°C	
	F 1 / 9	F 2 / 9	F 1 / 9	F 2 / 9
C	80,9	82,9	79,8	83,0
H	2,8	3,2	2,9	2,9
O	6,3	4,8	9,9	10,6
N	0,5	1,5	1,0	2,0
S	8,2	6,7	7,0	1,5

Tableau II.31: Analyse centésimale des extraits insolubles issus des fractions d'extrographie traitées avec 9% de soufre en poids.

L'affinité de la NMP vis à vis des fractions d'extrographie isolées semble importante comme l'indique les pourcentages d'oxygène et d'azote particulièrement élevés. L'information la plus intéressante est l'évolution du soufre qui a été incorporé massivement dans les résidus NMP insolubles. La diminution de la concentration en soufre n'est que de 1,2% pour F1/9 entre 300 et 425°C.

4.2.4) Analyse thermogravimétrique des extraits NMP insolubles

La masse résiduelle obtenue à 950°C par ATG pour chaque résidu est donnée dans le tableau II.32.

	F 1	F 1 / 9	F 2	F 2 / 9
300 °C	70	83	87,5	87
425 °C	82	83	75	83

Tableau II.32: Masses résiduelles des extraits NMP insolubles des fractions d'extrographie mesurées par ATG.

Les masses des résidus carbonés sont importantes conformément à la nature moléculaire condensée des insolubles à la NMP. Il est important de signaler les évolutions similaires à 300°C des bilans d'extractions et des masses résiduelles. Une différence de 17% apparaissait dans le rendement d'extraction entre F1 et F1/9 et 13% sur la masse résiduelle par ATG. Même observation pour F1/9 et F2/9. De plus, les résultats à 425°C sont à nouveau identiques, 83% (sauf pour F2/0), c'est à dire proches des valeurs obtenues pour le brai seul et avec 9% à 425°C (respectivement 75 et 84%).

4.2.5) Analyse pyrooxydative des extraits NMP insolubles

L'analyse thermique des extraits NMP insolubles a été effectuée par APO selon la séquence classique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.33.

T °C	300°C		425°C	
	F 1 / 9	F 2 / 9	F 1 / 9	F 2 / 9
Evolution du carbone				
F 1	0,2	0,2	0,3	0,2
F 2	1,2	1,0	0,7	0,6
F 3	4,4	3,0	1,2	1,2
F 4	94,4	95,9	97,9	98,0
Evolution du soufre				
F 1	0,0	0,0	0,0	0,0
F 2	3,2	6,5	2,0	2,7
F 3	15,4	16,0	6,0	2,7
F 4	81,4	77,5	92,0	94,6

Tableau II.33: Evolution par APO du carbone et du soufre des extraits NMP insolubles issus du traitement thermique des fractions d'extrographie mélangées à 9% de soufre en poids.

Evolution du carbone.

Le tableau II.33 nous montre que les extraits NMP insolubles se comportent thermiquement comme des structures carbonées proches des cokes. Le carbone incorporé dans des fractions distillables (F1 et F2 d'APO) représente moins de 1,5% dans tous les cas. Le pourcentage de

carbone contenu dans les cokes à 800°C augmente légèrement avec la température du traitement thermique entre 300 et 425°C. De même, la fraction F4 d'APO est légèrement plus importante pour les extraits issus des fractions F2 d'extrographie.

Evolution du soufre.

Le soufre est incorporé pour près de 80% dans des structures thermiquement stables dès 300°C c'est à dire qu'il se retrouve dans la fraction F4 d'APO (cokes obtenus à 800°C). L'examen des extraits traités à 425°C montre à nouveau une accentuation de la transformation du soufre en structures thiophéniques (diminution de la F3 d'APO et augmentation parallèle de la F4). Une fois encore, nous remarquons le comportement thermique différencié des fractions légères (F1 d'extrographie), notamment pour l'évolution du soufre à basses températures.

4.3) Conclusions

Dans cette étude de solubilité à la NMP du brai KS 70 ou de ces fractions d'extrographie en fonction de la température, nous avons montré que:

- i) la condensation et la réticulation par le soufre sont importantes pour des températures inférieures à 300°C (57% d'insoluble à 300°C pour 9% en soufre);
- ii) les masses moyennes très élevées des résidus leurs confèrent un comportement thermique similaire à celui des cokes lors des analyses thermiques. Ceci est observé par ATG (perte de masse quasi identique pour tous les résidus et par APO où près de 98% du carbone initial forme les cokes à 800°C) et ceci quelle que soit la température du prétraitement thermique initial. Ceci signifie que près de 75% du brai (rendement d'extraction) est rapidement figé dans une structure physique ayant plus de difficultés à évoluer (distillation, évolution des gaz légers);
- iii) la dynamique de transformation du soufre en structure thermiquement stable a été étudiée. Dans ce cas, 425°C est alors une température suffisante pour une transformation quasi complète du soufre en forme thermiquement stable (97% de soufre dans la fraction F4 d'APO);

iv) la forte réactivité de la fraction F1 d'extrographie (7% de soufre dosé dans le résidu à 425°C). La contribution de cette fraction dans la formation d'oligomères aromatiques est alors mise en évidence. Dans ce cas, le comportement thermique très différencié du KS 70 vis à vis des autres brais étudiés est sans doute à attribuer à l'influence de la fraction légère tant sur la formation des textures optiques des solides que pour les évolutions des volatils au cours d'un traitement thermique;

v) l'ensemble de ces résultats suggèrent que l'addition de soufre fige le système rapidement (température inférieure à 300 °C) puis une évolution nette se fait entre 350 et 400°C. Ce point sera traité ultérieurement et semble coïncider avec une évolution des fonctions soufrées. Par contre, en l'absence de soufre, le brai KS 70 s'aromatise et se condense lentement (à 6°C/h) et conduit classiquement vers 325°C à des structures insolubles par aromatisation.

C) ETUDE DE LA FORMATION DE MESOPHASE PAR MICROSCOPIE IN SITU

Cette étude a été effectuée à l'Institut Technologique d'Etude du Charbon et du Pétrole de Wrocław (Pologne) dans le cadre d'un stage financé par le PICS du PIRSEM/CNRS. L'objectif visé par cette étude était le suivi dynamique de la formation de mésophase des brais seuls et en mélange avec 9% de soufre, la texture optique des résidus dépendant des lois de chauffe (notamment dans le cas des mélanges brai/soufre) et influençant les propriétés des solides, nous avons choisi d'appliquer deux lois de chauffe différentes pour observer l'évolution de nos brais. La loi numéro 1 est très rapide, (de l'ordre 30°C/min), pour atteindre 440°C puis palier en isotherme et la loi numéro 2 est beaucoup plus lente, (5°C/min), jusqu'à 420°C. Les conditions expérimentales exactes sont détaillées en annexe 6.

Sur les figures II.24 (voir pages suivantes) nous pouvons observer l'évolution du brai KS 70 sans soufre pour les photos A, B et C et avec 9% de soufre pour les photos D, E et F avec une loi de chauffe rapide. Les sphérules de mésophase apparaissent immédiatement (photo A) et forment rapidement une texture de type mosaïque. Celle-ci évolue peu au cours du traitement

thermique en isotherme (B et C). Dans le cas du brai KS 70 mélangé à 9% de soufre, la mésophase apparaît plus lentement car après 10 minutes à 440°C les zones isotropes sont encore observables (D). Après 20 minutes, la mésophase se trouve partout sous forme de sphérules (E). Ce n'est que 40 minutes plus tard que les zones anisotropiques apparaissent clairement sous forme d'élongation de 60 à 80 μm (F). La mésophase est alors entièrement coalescée et la texture optique n'évolue plus. Dans ce cas, le soufre retarde l'apparition de mésophase. La cinétique de chauffe très rapide n'a pas permis une réaction complète du soufre. Des réactions de réticulation apparaissent durant le palier et nécessitent jusqu'à 40 minutes dans le cas du brai 70. Lorsque les brais sont soumis à une loi de chauffe "lente" à 5°C/min jusqu'à 420 ou 440°C, les faciès observés sont rassemblés sur les figures II.25 (voir pages suivantes). Les photos A et B montrent l'évolution du brai 70 sans soufre (A) et avec 9% (B). Sans soufre, la texture optique est de type mosaïque fine (domaine de 2-3 μm) et devient parfaitement isotrope pour les mélanges avec 9% de soufre dans nos conditions expérimentales. Sur les photos C et D nous pouvons observer les textures optiques finales du brai KS 90 avec et sans soufre. Dans les deux cas, nous obtenons une texture de type mosaïque (inférieure à 10 μm) mais celle-ci n'apparaît qu'après 10 minutes à 500°C dans le cas des mélanges avec soufre. Le soufre retarde à nouveau l'apparition de mésophase. Le brai KS 80 chauffé selon la loi numéro 1 possède une texture de type mosaïque après 10 minutes à 420°C (F). La photo E représente le brai KS 90A mélangé à 9% de soufre et pyrolysé selon la loi numéro 2. Celui-ci est parfaitement isotrope comme dans le cas du brai KS 70 avec 9% de soufre. Le microscope optique ne nous a pas permis dans notre cas de suivre parfaitement en fonction du temps, le développement et la croissance de la mésophase. En effet, dans tous les cas les textures formées sont de types mosaïques ou mosaïques fines, connues pour apparaître rapidement et ne plus évoluer en fonction du temps.

En résumé, l'effet du soufre sur le brai KS 70 remarqué par microscopie optique confirme les observations déjà faites par les analyses thermiques;

- augmentation du temps de formation de mésophase;
- sur tous les brais étudiés, 9% de soufre en poids ne semble pas perturber sensiblement les textures optiques.

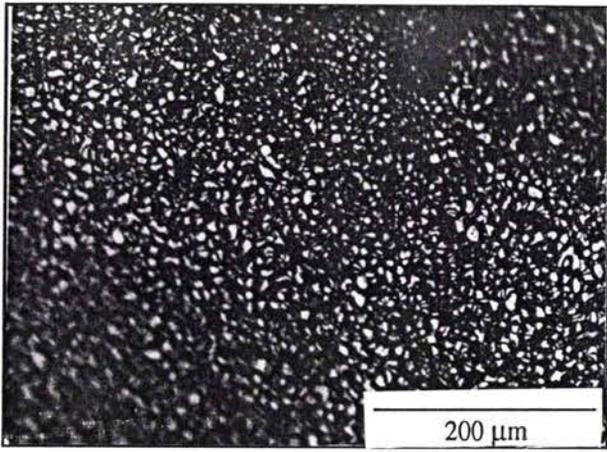


Photo A: Brai 70 sans soufre après 1 minute à 440°C

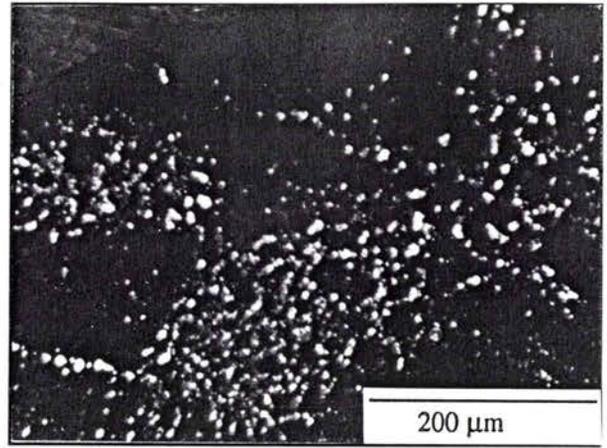


Photo D: Brai 70 avec 9% de soufre après 10 minutes à 440°C

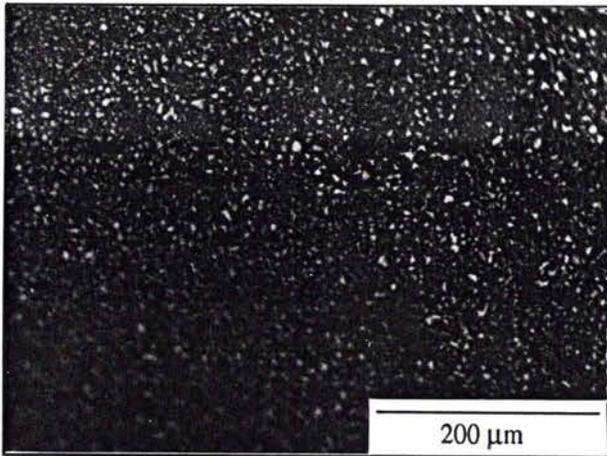


Photo B: Brai 70 sans soufre après 5 minutes à 440°C

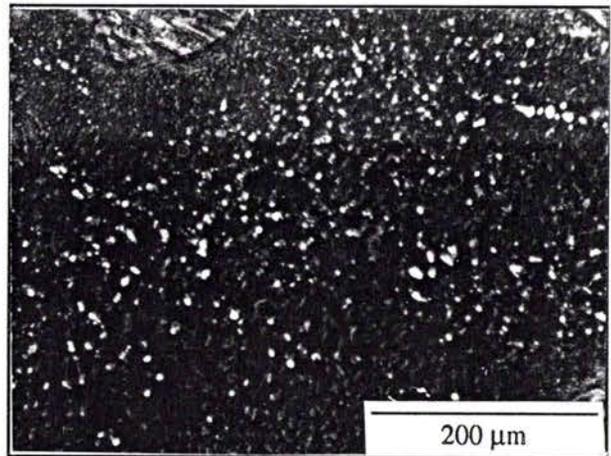


Photo E: Brai 70 avec 9% de soufre après 20 minutes à 440°C

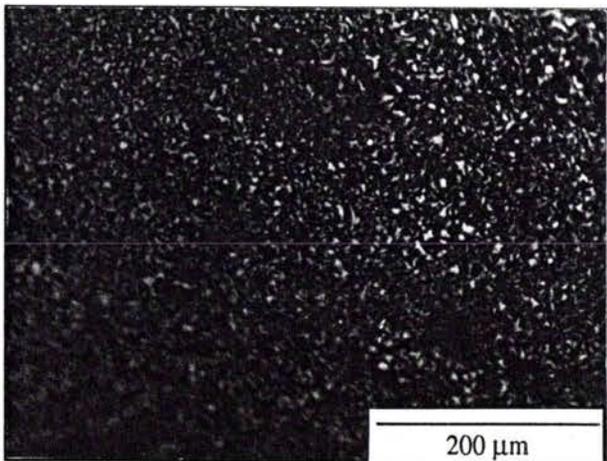


Photo C: Brai 70 sans soufre après 15 minutes à 440°C

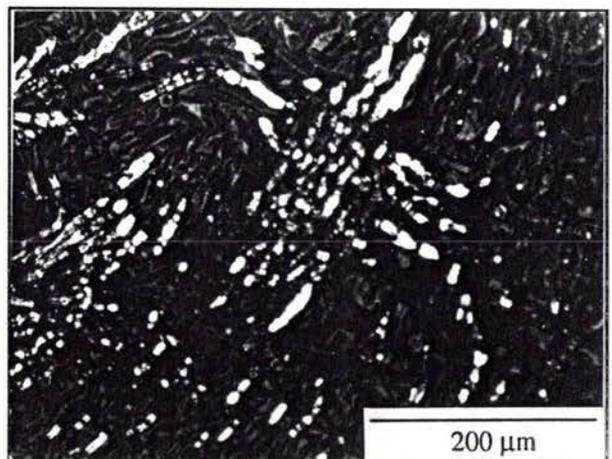


Photo F: Brai 70 avec 9% de soufre après 40 minutes à 440°C

Figures II.24: Microscopie optique du brai 70 avec et sans soufre, traité selon la loi de chauffe n°1

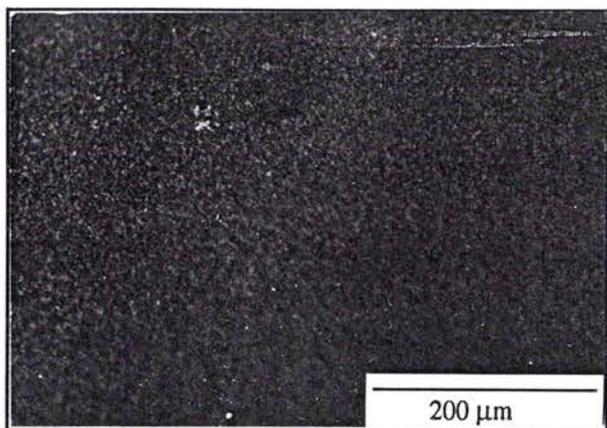


Photo A: Brai 70 sans soufre après 25 minutes à 440°C, traité selon la loi N°2

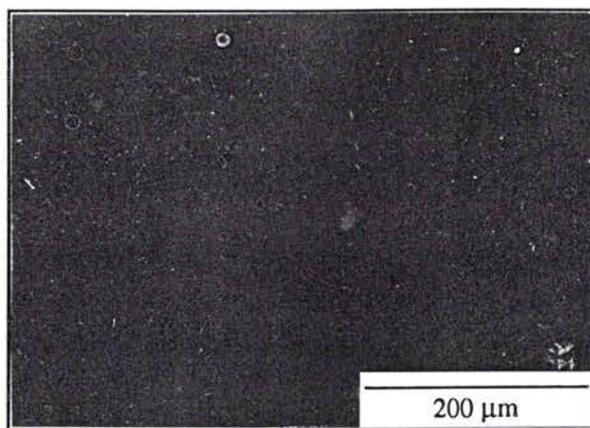


Photo B: Brai 70 avec 9% de soufre après 45 minutes à 440°C, traité selon la loi N°2

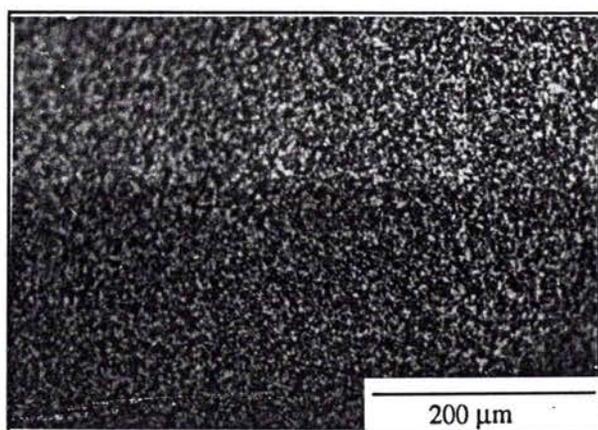


Photo C: Brai 90 sans soufre après 10 minutes à 440°C, traité selon la loi N°1

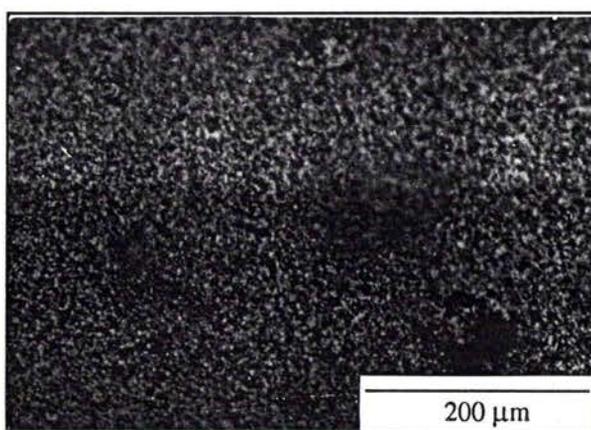


Photo D: Brai 90 avec 9% de soufre après 10 minutes à 500°C, traité selon la loi N°1



Photo E: Brai 90A avec 9% de soufre après 20 minutes à 420°C, traité selon la loi N°2

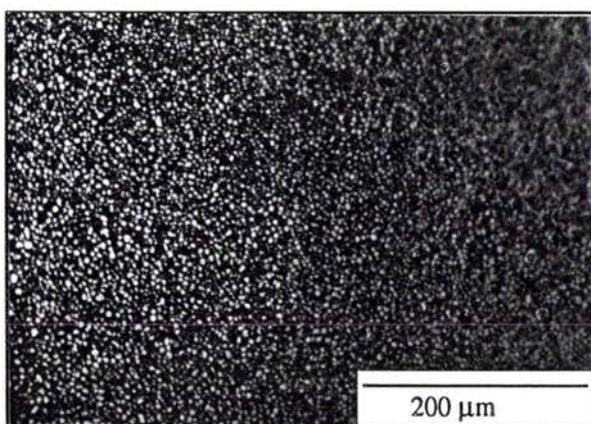


Photo F: Brai 80 sans soufre après 10 minutes à 420°C, traité selon la loi N°2

Figures II.25 Microscopie optique des brais 70, 80, 90 et 90A traités thermiquement selon les lois de chauffe N°1 (rapide) ou N°2 (lente), avec ou sans soufre

D) EVOLUTION DES STRUCTURES SOUFREES AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE

Au cours du traitement thermique, le soufre réagit avec les brais pour former de nouvelles molécules (de types sulfures aromatiques pour des températures inférieures à 300°C), susceptibles d'évoluer en structures de type thiophéniques thermiquement stables jusqu'à 1200°C (21). La cinétique d'évolution de ces structures est intimement liée à la composition chimique du brai mais également aux lois de chauffe de la pyrolyse. La détermination des liaisons du soufre dans les brais est importante car elle peut influencer la texture optique des solides résultants ainsi que les résidus carbonés à 950°C. Le suivi de la transformation de ces structures soufrées oligoaromatiques est difficile par les méthodes classiques d'analyses (résidus non solubles, non volatils). Nous avons répertorié dans la partie bibliographique, les méthodes actuellement employées dans la détermination des types de liaisons soufrées invoquées dans les charbons ou plus généralement dans les résidus carbonés non volatils.

Nous allons discuter l'application à nos résidus, de la spectroscopie XPS et également de la méthode thermique de réduction du soufre (RPT). Nous testons actuellement une troisième méthode de détermination des structures soufrées basée sur l'oxydation électrochimique sélective des sulfures en sulfoxydes et des thiophènes en sulfones. Les premières investigations que nous avons menées en milieu aqueux n'ont pas apporté de résultats concluants et les courbes intensité potentiel obtenues ne sont pas clairement exploitables. L'oxydation des brais en milieu non aqueux (NMP par exemple) n'a pas encore été tentée mais l'électrochimie du soufre organique est encore à l'heure actuelle un domaine où les interprétations restent délicates.

1) DOSAGE DU SOUFRE PAR SPECTROSCOPIE XPS

Nous avons choisi de suivre dans un premier temps l'évolution des structures soufrées sur une série d'échantillons de même nature, traités thermiquement dans des conditions identiques et ne différant que par la température finale de pyrolyse. Les extraits NMP insolubles issus du brai KS 70 mélangés à 9% de soufre en poids et traités entre 300 et 425°C présentent toutes les propriétés requises pour cette première étude.

1.1) Application aux extraits NMP insolubles

Les méthodes de dosage et de détermination de la forme du soufre dans des résidus solides sont schématiquement:

- les méthodes destructives: elles sont basées sur des analyses thermiques en atmosphère réductrice (RPT) ou oxydante (PTO). Le principe et les applications aux résidus carbonés de ces méthodes ont été détaillées dans la partie bibliographique;
- les méthodes non destructives. Elles sont basées sur l'absorption des rayons X et suivant le type de rayonnement on parlera de spectroscopie XPS dans le cas d'une source de rayons X et de XANES dans le cas d'une source synchrotron.

Pour l'étude des extraits NMP insolubles, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à la spectroscopie XPS où une méthode de dosage de la forme des structures soufrées a été récemment proposée (21). Celle-ci permet la mesure du rapport, pourcentage de soufre sous forme sulfure sur pourcentage de soufre sous forme thiophénique. La détermination des quantités respectives des deux formes soufrées se fait par déconvolution du spectre réel en 4 pics correspondant aux états énergétiques du soufre $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$ de chacune des deux formes (sulfure et thiophénique). Nous avons dans un premier temps cherché à définir nos propres valeurs étalons en analysant des substances identiques à celles définies dans la littérature. L'analyse des produits seuls n'a rien donné car ceux-ci se sont sublimés avant que le vide nécessaire (10^{-9} torr) ne soit atteint dans le spectromètre. Nous avons alors étudié ces échantillons piégés dans une matrice de brai et de graphite. Mais le soufre résiduel du brai (environ 0,8%) et les effets de matrice perturbent le signal. Tous les spectres obtenus pour les échantillons sont constitués d'un seul pic principal mais de largeur à demi hauteur importante et surtout variable suivant l'échantillon analysé. Nous avons alors pu procéder à l'analyse du soufre élémentaire qui fournit un signal dont la largeur à demi hauteur est de 1,75 eV. Cette valeur étant largement inférieure à celles obtenues pour les échantillons NMP insolubles, nous avons alors pu procéder à la déconvolution des spectres en prenant comme valeur de référence (21):

N(E) (coups par seconde)

Courbe No. : 44

Spectre réel

S 2p_{3/2} du soufre sous
forme sulfure

S 2p_{1/2} du soufre sous
forme sulfure

S 2p_{1/2} du soufre
sous forme thiophène

S 2p_{3/2} du soufre
sous forme thiophène

20

172 169 166 163 160 157 154 151
E liaison (eV)

Figure II.26: Spectre XPS de l'échantillon NMP insoluble traité à 350°C
et sa déconvolution en 4 signaux.

- 163,3 eV pour l'énergie des électrons 2p du soufre, impliqués dans les liaisons sulfures;
 - 164,1 eV pour l'énergie des électrons 2p du soufre, impliqués dans les liaisons sous formes thiophéniques. Un exemple de spectre avec les courbes déconvoluées est donné figure II.26. Ces valeurs sont tirées de la littérature (Hand-book of physics and chemistry (22)) et sont celles utilisées dans la publication de Kelemen et al. qui nous a servi de référence (21). Rappelons que cette procédure semble généralement adoptée pour le dosage des liaisons soufre-carbone dans les produits fossiles. Les résultats du dosage sont donnés dans le tableau II.34.

	A	B	C	D	E	F
T °C	300	325	350	375	400	425
% sous forme Sulfure	42,2	21,8	16,7	34,6	54,9	28,7
% sous forme Thiophène	57,8	78,2	83,3	65,4	45,1	71,3

Tableau II.34: Pourcentages de soufre sous forme sulfure et thiophénique dans les extraits NMP insolubles.

Ces résultats sont très différents de l'un à l'autre mais il ne semble pas y avoir d'évolution logique. Les proportions de soufre dosées sous forme sulfure sont, quels que soient les échantillons, importantes. Mais l'analyse de ces résultats doit se faire en tenant compte de la proportion de soufre totale au sein des échantillons. L'évolution des surfaces des pics déconvolués en fonction de l'air totale (figure II.27) est alors plus intéressante.

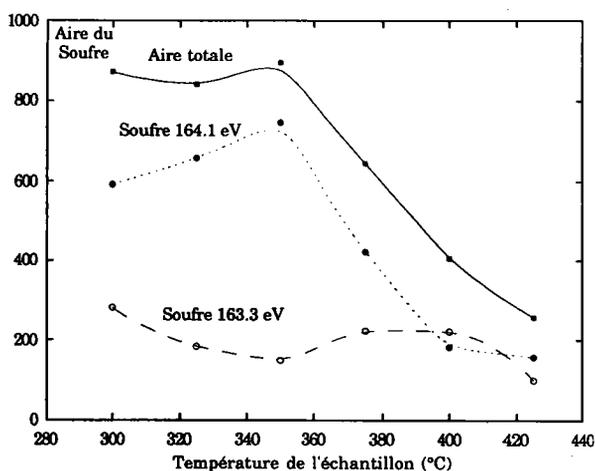


Figure II.27: Courbe de l'évolution des signaux à 164,1 et 163,3 eV rapportée à l'aire totale mesurée par XPS.

De 300°C à 350°C, l'aire totale du soufre est quasiment constante (liée à la faible évolution du pourcentage en soufre), par contre, le pourcentage de soufre thiophénique est croissant en fonction de la température. A partir de 350°C et jusqu'à 425°C, la concentration en soufre décroît brutalement. L'aire du signal à 164,1 eV, attribué au soufre thiophénique décroît parallèlement alors que le signal à 163,3 eV reste relativement constant. Ceci suggère que la perte de soufre dans ce domaine de température, interviendrait au niveau des structures thiophéniques dont la concentration diminuerait en fonction de la température. Ceci est visualisé par la courbe de la figure II.28 où l'évolution du rapport des deux signaux est calculée en tenant compte du pourcentage total de soufre.

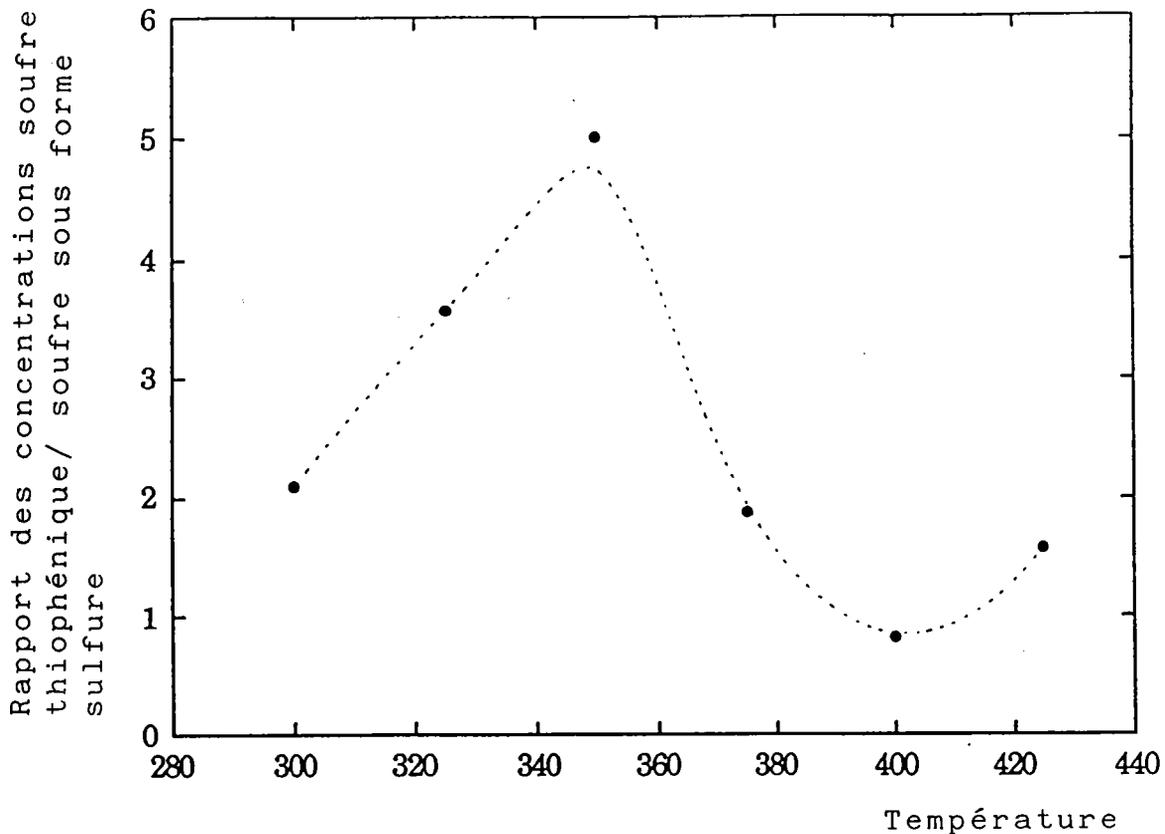


Figure II.28: Evolution du rapport des deux signaux en fonction de la surface totale dosée pour l'énergie du soufre 2p.

La figure II.28 montre clairement deux changements dans l'allure de la courbe. Le premier est le maximum observé pour 350°C et attribué à une concentration maximum en structures aromatiques de types thiophéniques. L'inversion brutale de cette tendance entre 350 et 400°C peut être expliquée par une distillation d'une partie de ces structures, principalement thiophénique (expliquant la diminution du pourcentage en soufre dosé dans les résidus). Il faut également noter que 350 et 400°C correspondent aux températures pour lesquelles les pertes de masse mesurées à 950°C par ATG pour les résidus sont les plus importantes. 400°C est la température d'apparition de la mésophase mais également le point d'inflexion de la courbe de la figure II.28. Un deuxième mécanisme d'évolution des sulfures aromatiques (thioéthers aromatiques) pourrait être invoqué. Les structures formées entre 300 et 400°C, de type thiophéniques faiblement condensées, pourraient alors distiller (expliquant en partie la perte de masse observée par ATG avec un Td centré vers 400°C). Les thioéthers aromatiques plus lourds pourraient alors se transformer, dans un deuxième temps, en dérivés thiophéniques très condensés, thermiquement plus stables. Ces nouvelles structures thiophéniques auraient un rôle bénéfique sur l'apparition de la mésophase comme nous l'avons déjà montré par ailleurs. Mais il faut tout de même rappeler que l'évolution de cette courbe est étroitement liée au choix des énergies de référence pour le soufre sous forme sulfure (dans un sens très général) et au soufre thiophénique.

1.2) Application à différents résidus de carbonisation

Nous avons vu l'application de cette technique aux extraits NMP insolubles du brai 70. Afin d'estimer l'efficacité de cette technique, il nous a semblé intéressant de pouvoir comparer les résultats XPS de différents résidus de brai avec une autre technique, la RPT (Réduction Programmée en Température).

L'XPS est une méthode d'analyse de surface (au maximum les dix premières monocouches moléculaires) basée sur l'absorption des rayons X. L'énergie des électrons éjectés tient compte de l'environnement chimique de l'élément observé, c'est pourquoi cette méthode a été utilisée dans la détermination du rapport soufre sous forme sulfure/soufre sous forme thiophénique par Kelemen et al (21). Nous avons déjà explicité, dans la partie concernant l'étude XPS des extraits NMP insolubles, les valeurs choisies comme références pour l'énergie des électrons 2p du

N(E) (coups par seconde)

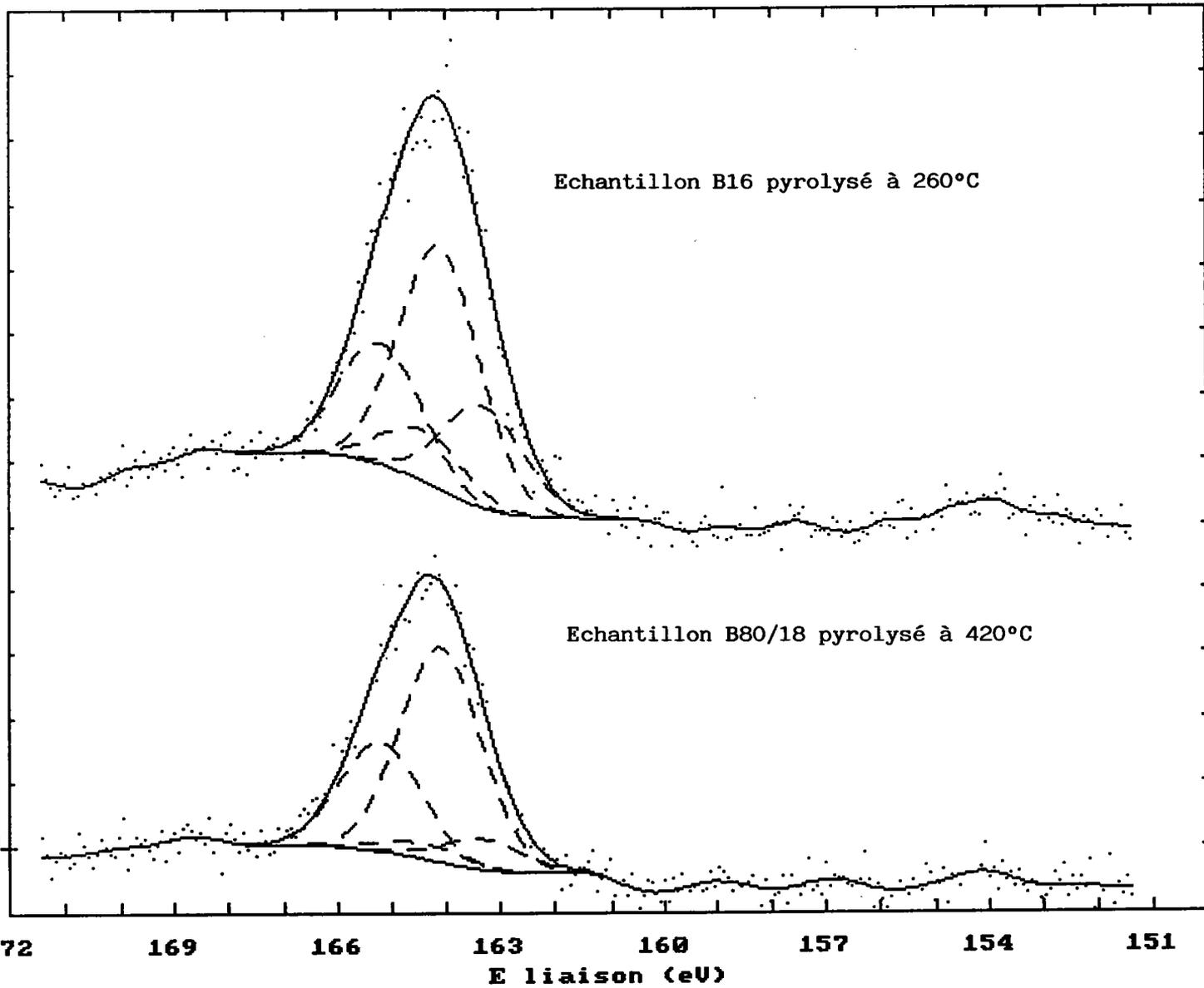


Figure II.29: Spectres XPS des échantillons B16 et B80/18

soufre suivant leur environnement chimique. La complexité structurale des résidus carbonés résultants de la pyrolyse des mélanges brai/soufre impose de choisir des valeurs moyennes qui ne pourront dans le meilleur des cas que refléter une tendance dans l'évolution des pourcentages. Les résultats du dosage pour un résidu pris seul n'ont donc aucune valeur dans l'absolu mais l'examen de l'ensemble des résultats du dosage (tableau II.35) ne peut se faire que par comparaison entre les résidus.

	B 9	B 12	B 16	B 80 / 18
% de soufre sous forme Sulfure	44	20	30	12
% de soufre sous forme Thiophène	56	80	70	88

Tableau II.35: Résultats du dosage des structures soufrées par XPS.

Rappelons brièvement l'origine et le traitement thermique subi par ces résidus tous issus du brai KS 80.

-B9 est issu d'un mélange initial à 14% de soufre pyrolysé de 20 à 260°C à 5°C/mn puis 6 heures à 260°C

-B12 est issu d'un mélange à 18% de soufre pyrolysé dans les mêmes conditions;

-B16 et B80/18 sont issus de mélanges à 18% de soufre mais pyrolysés à 6°C/h jusqu'à 260 et 420°C respectivement.

La comparaison entre B9 et B12, qui diffèrent par leur pourcentage en soufre, fait apparaître une augmentation de la concentration en structures thiophéniques. La comparaison des résultats entre B16 et B80/18 (spectre de la figure II.29) est plus intéressante car ces deux résidus diffèrent par la température finale de pyrolyse subie et nous pouvons constater une augmentation de la concentration en structures thiophéniques en fonction de la température pour atteindre 88% à 420°C. Cette transformation pourrait se faire selon le schéma de la figure II.30.

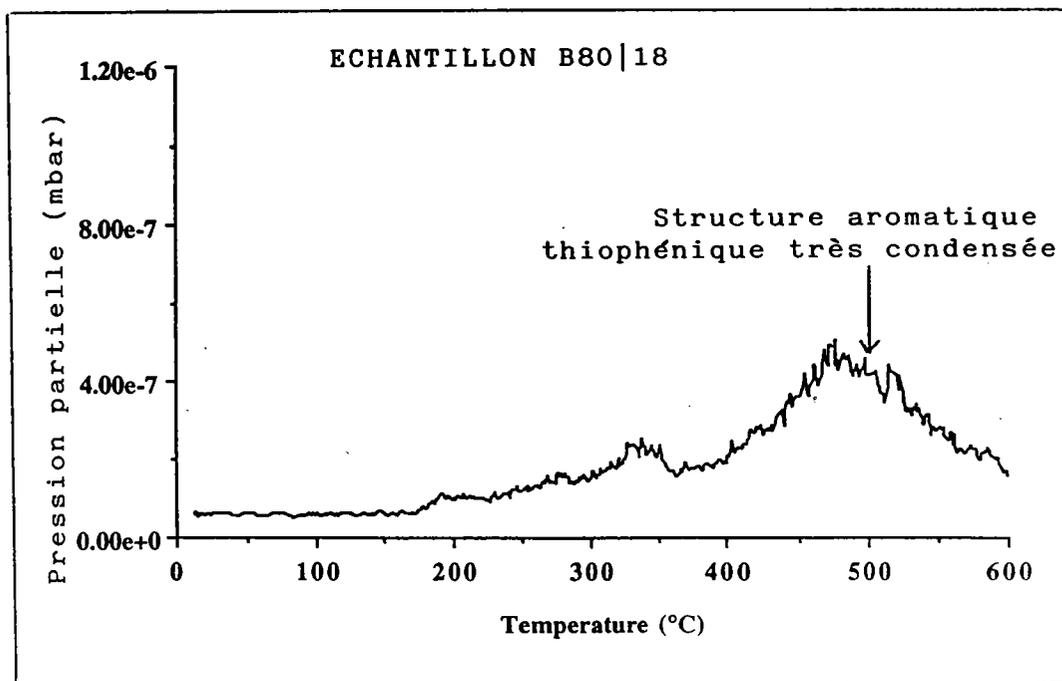
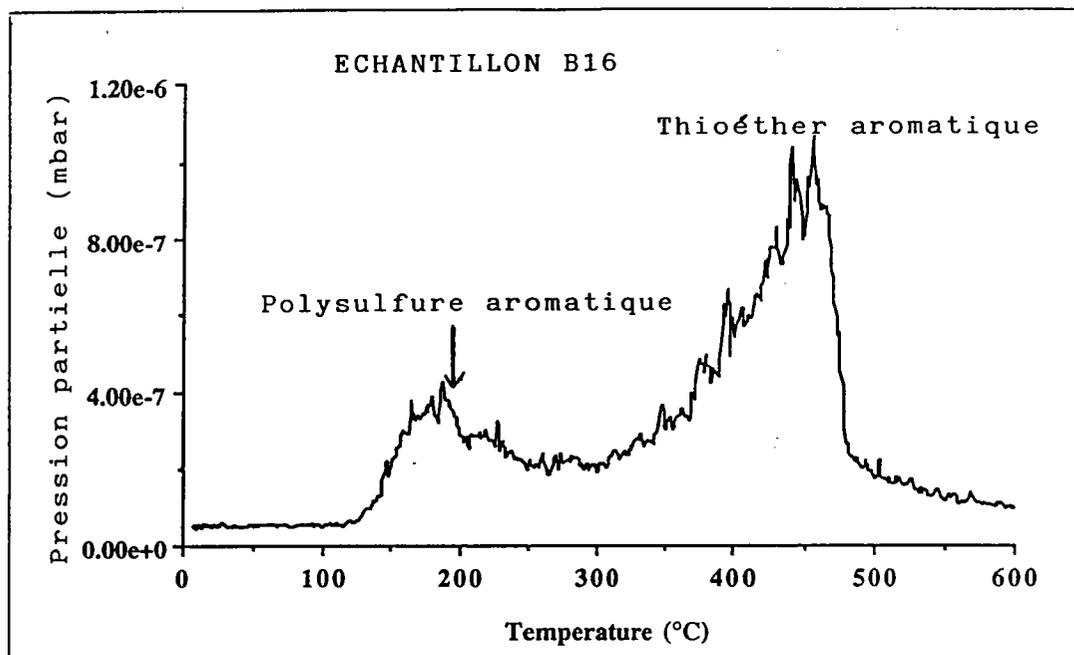


Figure II.3J : Spectres RPT des échantillons B16 et B80|18 obtenus sous 150 bars d'hydrogène.

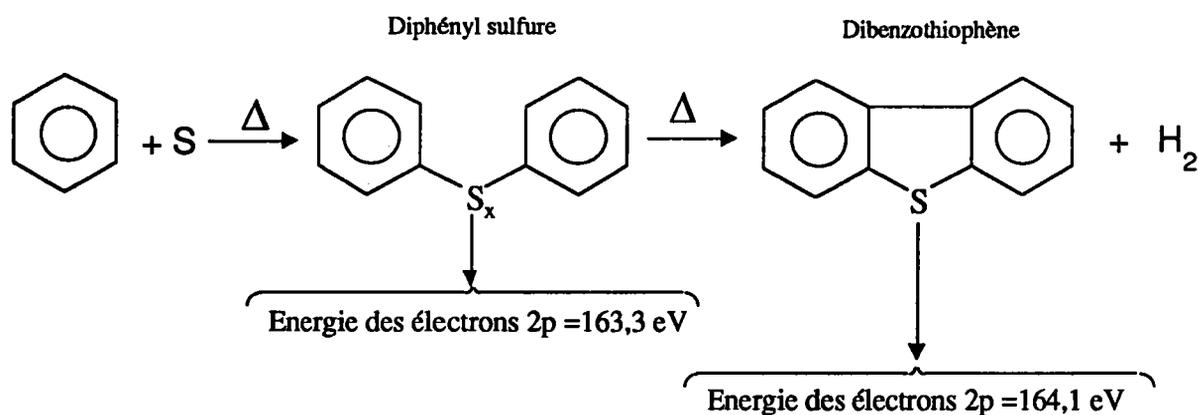


Figure II.30: Schéma possible d'évolution des structures soufrées en fonction de la température.

Ces deux échantillons ont également été analysés par une méthode thermique dégradative appelée Réduction Programmée en Température (RPT).

2) REDUCTION PROGRAMMEE EN TEMPERATURE DES RESIDUS B16 ET B80/18

Cette technique d'analyse, développée et illustrée dans la partie bibliographique, consiste à chauffer l'échantillon dans un solvant donneur d'hydrogène et sous pression d'hydrogène. L'évolution d'H₂S en fonction de la température donne des indications sur la nature des structures réduites. Les spectres obtenus sous 150 bars d'hydrogène sont fournis sur la figure II.31. Ils indiquent une différence majeure dans la distribution des formes du soufre organique entre les deux échantillons. Ces deux résidus sont issus du traitement thermique à 6°C/h du brai KS 80 en mélange avec 18% de soufre. Ils ont été choisis car, pyrolysés dans les mêmes conditions, ils ne diffèrent que par la valeur de la température finale de pyrolyse, 260°C pour B16 et 420°C pour B80/18.

B16 donne un pic à basse température centrée à 180°C avec une extension jusqu'à 280°C attribuable aux composés poly et disulfurés. Le pic principal, centré à 430°C, est attribué aux thioéthers aromatiques bien que l'analyse par RPT de dibenzothiophène retenu sur de la silice

donne un signal à 430°C. Cependant, nous pensons que cet échantillon contient peu de soufre thiophénique car il ne faut pas oublier que les groupements aromatiques du brai sont considérablement plus condensés que le dibenzothiophène qui a servi d'étalon. Pour le diphenylsulfide, cette température est de 350°C et peut correspondre au pic à 430°C observé pour B16 compte tenu du degré de condensation des structures aromatiques.

B80/18 donne un épaulement à 350°C mais la caractéristique la plus importante de tout le spectre est le pic centré à 500°C clairement attribuable aux structures thiophéniques condensées et qui représente plus de 70% du soufre dosé. L'exactitude du dosage peut être contrôlée connaissant les pourcentages en soufre des échantillons de départ. En effet, les goudrons et les résidus de l'analyse RPT sont récupérés et la concentration en soufre déterminée, ce qui permet de quantifier la quantité de soufre mesurée sous forme H₂S (par exemple pour les charbons, celle-ci représente invariablement 80%). En fonction de la surface totale des pics, nous pouvons conclure que la même quantité de soufre a été analysée pour B16 et B80/18 mais l'aire mesurée pour B16 est approximativement 1,6 fois supérieure à celle de B80/18 ce qui correspond au rapport des concentrations en soufre déterminé par analyse élémentaire. Ces résultats mettent en évidence la transformation des structures soufrées en fonction de la température, probablement selon le schéma décrit sur la figure II.30.

Nous avons rassemblé dans le tableau II.36, tous les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses pour la détermination des proportions sulfures/thiophènes.

	B16		B80/18	
	Sulfure	Thiophène	Sulfure	Thiophène
XPS	30	70	12	88
RPT	100	0	30	70
APO	67	33	30	70

Tableau II.36: Comparatif des résultats du dosage des différentes formes du soufre dans les brais par XPS, RPT et APO.

Remarque: Nous remercions Monsieur Snape de l'Université de Strathclyde pour les analyses RPT et son aide dans l'interprétation des spectres.

Ce tableau indique que l'XPS permet d'envisager uniquement l'évolution relative des structures soufrées en fonction de la température. L'APO est par contre une technique de dosage utilisable pour les résidus dont les structures moléculaires sont figées comme c'est le cas pour B80/18. C'est pourquoi, 70% du soufre se retrouve dans la fraction F4 d'APO correspondant certainement en partie au 70% de soufre dosé par RPT. Par contre, B16 n'est pas encore figée comme nous l'a montré la RPT, c'est pourquoi on retrouve tout de même 33% du soufre dans la fraction F4 d'APO. Ceci peut s'expliquer par la transformation des fonctions soufrées de B16 durant les paliers thermiques d'analyses de l'APO qui bien évidemment influence les résultats finaux.

En conclusion, la RPT semble la technique de dosage des structures soufrées la plus fiable et surtout la plus adaptée aux types d'échantillons que nous cherchons à analyser, l'APO étant une technique parfaitement complémentaire. Il est cependant nécessaire d'adapter l'APO aux échantillons étudiés. Ceci démontre le potentiel analytique de l'APO et rend donc cette technique très attrayante. La poursuite systématique des comparaisons XPS, RPT (OPT) et APO nous apparaît une voie de recherche prometteuse, non seulement pour notre cas mais pour l'analyse des fonctions soufrées dans les combustibles fossiles. Ceci est évidemment lié aux problèmes de l'évolution du soufre lors de la combustion et du traitement thermique de ces produits.

E) CONCLUSIONS

Ce chapitre fait le point sur la réactivité thermique des mélanges brai/soufre. Nous avons étudié les facteurs modifiant le comportement thermique des brais comme la composition chimique, le pourcentage en poids de soufre rajouté ou encore l'influence des paramètres physiques du traitement thermique (loi de chauffe, temps et température du traitement en isotherme, nature de l'atmosphère durant la traitement thermique). L'objectif visé par cette étude est de suivre les modifications de quelques caractéristiques physico-chimiques des produits pyrolysés résultants.

La compréhension du comportement thermique de mélanges brai/soufre est l'étape préliminaire nécessaire pour une étude plus complexe des mélanges brai/coke/soufre. Cependant, cette partie de notre travail nous a permis de comparer des techniques d'analyses, de mieux comprendre les réactions brai/soufre et de préciser les méthodes de dosage des fonctions soufrées dans les solides. Ce dernier point est celui, à notre avis, présentant un intérêt général, devant être développé dans un autre cadre.

A une température inférieure à 180°C, le soufre diminue la viscosité des solutions sans réagir (Tableau II.37). Cette propriété est importante dans le processus de malaxage à 140°C des mélanges brai/coke servant dans la fabrication du graphite.

	M 0	M 9	M 18
120 °C	10800	5000	1940
140 °C	1510	920	410
160 °C	360	240	140
180 °C	125	100	65
200 °C	60	60	/

Tableau II.37: Evolution de la viscosité (en cp) du brai KS 80 et du brai en mélange avec 9 et 18% de soufre.

Entre 180 et 300°C selon les lois de chauffe, l'action deshydrogénante du soufre sur les hydroaromatiques est bien connue. Ceci se traduit par l'aromatization des produits avec évolution parallèle d'H₂S, donc sans incorporation de soufre. Généralement, pour des brais possédant de l'ordre de 4% d'hydrogène, 8 à 10% de soufre en poids sont suffisants pour aromatiser les sites hydrogénés. Ce mécanisme consomme quelle que soit la loi de chauffe, entre 60 et 80% du soufre introduit. Parallèlement à la deshydrogénation, l'incorporation de soufre, sous forme de ponts sulfures (ou polysulfures) est classique des composés insaturés (vulcanisation), mais aussi des aromatiques dans ce domaine de température.

Dans notre travail, les produits solides obtenus sont en général insolubles dans les solvants organiques usuels, par formation de liaisons réticulantes. En conséquence, les techniques chromatographiques classiques ne peuvent être employées directement.

Nous avons donc choisi d'utiliser des analyses thermiques (ATG, APO) pour caractériser le comportement thermique des résidus et la microscopie optique pour l'examen des textures finales. L'évolution des structures soufrées a été suivie par spectroscopie XPS mais également par RPT. Nos principales conclusions sont:

i) La réactivité du soufre dépend de la température. Pour des températures inférieures à 300°C, les réactions de deshydrogénation, de vulcanisation et de couplage aryl-aryl sont prépondérantes avec évolution d'H₂S. A température supérieure, le soufre forme des liaisons sulfures et polysulfures et conduit donc à une réticulation des molécules du brai pour conduire à un gel. Ceci explique simplement l'augmentation du résidu organique durant la pyrolyse.

La connaissance de la transformation de ces structures soufrées formées durant le traitement thermique est essentielle. Cette évolution, parallèle aux réactions d'aromatization du brai conduit sans doute majoritairement vers 500°C à des groupements aromatiques thiophéniques (thermiquement stables jusqu'à des températures supérieures à 1000°C) et joue un rôle important sur la texture des solides, notamment dans la formation de mésophase (voir dans la suite).

ii) Influence des pourcentages en soufre utilisés. A conditions expérimentales constantes, l'influence des pourcentages de soufre est prévisible sur certaines propriétés des solides résultants de la pyrolyse (pourcentage de soufre incorporé, masse du résidu). Nous avons remarqué deux zones de réactivité en fonction des pourcentages de soufre.

Schématiquement, au dessus de 9% en poids de soufre incorporé, la masse de résidu varie linéairement et en dessous, les propriétés varient plus aléatoirement. Ceci nous a conduit à suggérer une transition sol-gel pour expliquer les phénomènes remarqués. En effet, 9% en poids de soufre représente la quantité nécessaire pour former une mole de liaison sulfure par molécule moyenne de brai (400-450 amu pour un brai de KS 80). Cependant il est nécessaire de moduler cette hypothèse en fonction de la composition des brais. En effet, nous avons montré que la fraction hexane soluble des brais, rassemblant les aromatiques légers (inférieurs à 5-6 noyaux) alkylés, ou hydroaromatiques, est la plus réactive vis à vis du soufre, ceci se traduit par exemple par une sensible augmentation de la masse des résidus de pyrolyse (relativement par rapport aux fractions plus lourdes). Il est donc incontestable, que des brais à plus bas KS, présentant donc des fractions hexane solubles importantes pourront donc réagir avec des pourcentages de soufre différents de ceux de brais à plus haut KS. Rappelons que dans les brais charbonniers étudiés de KS 70 à 90, les fractions hexane solubles sont respectivement de 22%, 13 et 11% (en poids). De plus, il apparaît raisonnable d'invoquer aussi des différences de compositions chimiques, sans doute liées aux traitements subis (sévérité de la distillation par exemple) pouvant induire de sensibles changements dans la composition chimique des brais et donc de leurs réactivités vis à vis du soufre.

iii) *La réactivité du soufre et son incorporation dans le solide dépendent des lois de chauffe.* Dans ce cas:

- plus la température finale est élevée lors du traitement thermique plus les fonctions soufrées résiduelles sont stables. Ceci est mis en évidence par l'augmentation des fractions F4 d'APO (figure II.13) mais également par RPT où le profil des spectres donnant la distribution des fonctions soufrées est totalement différent entre un mélange traité à 260°C et le même mélange traité à 420°C. Dans ce dernier cas, 70% du soufre est déjà converti sous forme thiophénique;

- à température finale fixée, plus le temps de chauffe (palier en isotherme) est grand, plus le soufre incorporé se retrouvera dans des structures soufrées, thermiquement stables. Dans ce dernier cas, l'effet cinétique de la transformation des fonctions soufrées en isotherme a été mis en évidence clairement (entre 260-350°C) par l'analyse de l'évolution des fractions d'APO.

Chapitre II: Réactivité thermique des mélanges braill/soufre

iv) *La texture optique des solides issus du traitement thermique (420°C-6°C/h)*, dans des conditions autorisant la formation de mésophase, démontre clairement que le soufre à des pourcentages de 9% en poids, retarde la formation de zones anisotropes dans un premier temps mais favorise la formation et la coalescence ultérieure de la mésophase. Celle-ci, analysée par microsonde X, possède une concentration en soufre de 25% supérieure à la concentration en soufre du liant isotrope.

Si l'effet du soufre sur la viscosité des mélanges peut être remarqué dans un premier temps, l'effet "assistance" du soufre peut être observé dans un deuxième temps durant le traitement thermique. Cet effet peut s'expliquer par plusieurs facteurs parallèles et sans doute convergents.

- Une augmentation de la masse moyenne des molécules par des réactions de dimérisation (liaisons aryl-aryl) ou par des réactions de vulcanisation (conduisant à des oligomères par réarrangement thermique). Nous avons pu observer ce phénomène par la mesure des masses moyennes de quelques résidus (tableau II.38).

	Brai KS 80	B0	B18	B19	B4	B12
Masse moyenne	410+/-20	400+/-30	670+/-45	Insoluble dans la pyridine		

Tableau II.38: Masses moyennes de quelques résidus mesurées par VPO dans la pyridine à dilution infinie.

Ce tableau indique que l'importance de la réticulation pour un palier de 6 heures en isotherme à 260°C (résidu B4 et B12) ne permet plus la détermination de la masse moyenne. Par contre, une loi de chauffe rapide jusqu'à 350°C permet encore cette mesure (B18). Ceci peut sans doute être attribué à la cinétique des réactions soufre-molécules aromatiques à cette température comme nous l'avons déjà vu dans la partie iii. L'augmentation de la masse moyenne favorise la formation de mésophase, cependant, l'augmentation de la viscosité défavorise la formation de grands domaines anisotropes (cas des mélanges à 18% de soufre);

- La formation de liaisons pontantes sulfures (ou polysulfures) permet l'association géométrique molécules-molécules aromatiques (stacking). Les liaisons sulfures (ou polysulfures)

assurant la libre rotation des parties aromatiques sont favorables à la formation de mésophase (23). Rappelons que les oligomères aryl sont des structures mésogènes;

- L'augmentation de l'aromaticité des molécules et la formation de liaisons thermiquement instables (acénaphène-acénaphylène par exemple) permet l'apparition d'un pourcentage plus élevé de mésophase (généralement coalescée) dans les mélanges à 9% en poids, vis à vis du brai seul. De plus, dans les mélanges à 9% en poids, des zones isotropes contenant des sphères de mésophase apparaissent. Ces zones, de plusieurs centaines de micromètres de diamètre sont libres de QI primaires. Ces derniers se concentrent (s'agrègent) à la périphérie des zones. L'hypothèse de "mésophase dormante" peut sans doute être avancée. Ce phénomène se rapproche sensiblement des mécanismes de formation des zones anisotropes dans les cokes d'antracite. Ces derniers ne passent pas par une phase plastique mais possèdent des zones localement préorientées dont l'anisotropie après traitement thermique est révélée par microscopie optique. Nous reviendrons sur ce point dans la partie concernant les mélanges brais - coke - soufre du chapitre 3.

Dans tous les mélanges à 18% de soufre, ne sont observés que des solides à textures isotropes. Ceci peut évidemment être relié à l'effet réticulant du soufre pour des températures inférieures à 180°C, abaissant la viscosité et ne permettant plus le développement de la mésophase. La microscopie optique in situ nous a montré que dans nos conditions expérimentales, le soufre retarde l'apparition de mésophase dans tous les cas. Cependant, après un certain temps en isotherme, tous les brais étudiés présentent une texture optique finale identique, de type mosaïque et fine mosaïque, connue pour évoluer lentement en fonction du temps ou de la température;

v) *Evolution de la solubilité à la NMP*: dans nos conditions expérimentales, nous avons observé pour le brai KS 70, trois zones de réactivité:

- entre 300 et 325°C, l'effet de déshydrogénation et de réticulation est prépondérant mettant en évidence une différence de réactivité importante entre les mélanges avec et sans soufre. Ceci s'explique par la forte réactivité au soufre des fractions légères de ce brai présentes en forte quantité;

- entre 325 et 375°C, le rendement d'extraction est stable et la différence entre résidu avec et sans

soufre diminue. Le rendement en carbone fixe est identique pour tous les résidus, cependant, le pourcentage en soufre des résidus diminue mais celui-ci se transforme de plus en plus en structures stables (F4 d'APO augmente);

- au dessus de 375°C, nous observons une nouvelle augmentation du rendement d'extraction, certainement liée à l'apparition de mésophase en faible quantité (observée par microscopie optique). La variation du rendement d'extraction est d'environ 10% entre résidu avec et sans soufre mais la concentration en soufre élémentaire diminue avec la température. La transformation du soufre est donc un élément favorable qui autorise l'augmentation de la masse de résidu carboné avec un pourcentage en soufre plus faible. La même étude effectuée sur les fractions d'extrographie confirme l'importance de ces deux fractions sur la réactivité thermique. Les rendements d'extraction sont similaires à ceux obtenus pour le brai. Ces deux fractions représentent plus de 77% de la masse du brai ce qui montre bien leurs importances sur le comportement thermique;

vi) *Influence de la composition des brais*. Toutes nos expériences ont montré que la composition des brais influence à la fois les propriétés chimiques des mélanges brais-soufre (voir leurs comportements thermiques) et la texture des solides issus des traitements thermiques. Pour les brais étudiés (dont une différence essentielle se situe au niveau de leurs KS) nous remarquons une réactivité différenciée vis à vis du soufre. Une étude par analyse thermogravimétrique des fractions d'extrographie en mélange avec du soufre a montré que les fractions aromatiques légères (hexane soluble ou F1 d'extrographie: hexane-toluène) sont les plus réactives, par mesure de l'augmentation de la masse des résidus (par ATG à 950°C). Ceci suggère que ces fractions ont une forte concentration en fonctions réactives (ou molécules réactives vis à vis du soufre). Cette constatation peut être un paramètre important pour la spécification des brais utilisés.

Plusieurs explications peuvent être données pour tenter de comprendre ces phénomènes:

- les fractions légères sont les plus volatiles, par conséquent, l'action vulcanisante du soufre ne peut qu'avoir un effet spectaculaire;

- les fractions plus lourdes, composées d'oligomères et de dérivés polyfonctionnels présentent en elles mêmes un fort potentiel en carbone fixe, par conséquent l'action du soufre sera plus modérée.

Cependant, il est très important de constater l'évolution très différenciée du brai KS 70, possédant la concentration en fraction légère la plus importante. Ce brai se singularise des trois autres par son comportement thermique (voir ATG et APO) et l'action du soufre, notamment par l'évolution des volatils au cours du traitement thermique. Le rôle de la fraction légère est certainement de retarder la formation de mésophase (stabilisation et aromatisation). Dans ce cas, une quantité de soufre plus grande est nécessaire pour avoir des effets comparables aux autres brais. De plus, il semble qu'une forte proportion de légers (composés distillables) conduisent à une évolution de fractions riches en soufre à des températures de l'ordre de 400°C. Ceci est essentiel pour la conduite des procédés industriels:

- pour le contrôle de la porosité;
- pour la définition des lois de chauffe adaptées. Dans ce cas, si le brai possède une forte concentration en fraction légère, une montée rapide en température jusqu'à 250-300°C suivi d'un palier en isotherme de plusieurs heures est préférable à une vitesse de chauffe très lente et régulière;

vii) *Evolution des fonctions soufrées.* La détermination de la forme du soufre et son dosage a été effectuée par différentes techniques analytiques. Parmi les méthodes actuellement utilisées, nous avons choisi d'appliquer la spectroscopie XPS et une méthode thermique dégradative, la RPT (réduction programmée en température). Grâce à cette dernière, nous avons montré que 70% du soufre incorporés à 260°C sous formes thioéthers aromatiques se transforment en structures aromatiques condensées de type thiophéniques à 420°C dans nos conditions. La zone de transformation du soufre sous forme sulfure en soufre sous forme thiophénique se situe donc entre 300 et 420°C pour une loi de chauffe de type industrielle (6°C/h). Les fortes valeurs de la fraction F4 d'APO étant considérée comme un facteur de stabilité thermique, l'examen des résidus traités selon différentes lois de chauffe montre que cette zone de transformation se déplace vers des plus basses températures lorsque le résidu a été pyrolysé en isotherme (exemple de la loi n°3).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1: J.V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX, R. BERTAU, *Fuel Process Techn*, **24**, 27, (1990) .
- 2: J. JASTRZEBSKI, Z.J. STOMPEL, *Fuel*, **66**, 1532, (1987) .
- 3: W. FRITZ, G. HUTTNER, G. HARTWIG, *Nonmetallic material and composites at low temperature*, Plenum press, Edit, New York, London (1979) .
- 4: H. MARSH, R. MENENDEZ, *Fuel Process. Techn.*, **20**, 269, (1988) .
- 5: J. MACHNIKOWSKI, L. WAJZER, S. JASIENKO, *Ext. Abst. Prog. Conf. CARBON 81*, **15**, 122-23, (1981) .
- 6: L. WAJZER, J. MACHNIKOWSKI, *Ext. Abst. Prog. Conf. CARBON 81*, **15**, 341-42, (1981) .
- 7: E. FITZER, H. TILLMANN, *Ext. Abstract. Prog. Conf. CARBON 75*, **12**, 217-18, (1975) .
- 8: M. FARCASIU, B.R. RUBIN, *Energy and Fuel*, **1**, 5, 381-87, (1987) .
- 9: LEWIS, EDSTROM, *J. Org. Chem.* , **28**, 2050-57, (1963) .
- 10: I.C. LEWIS, R.A. GREINKE, *Ext. Abstract. Prog. Conf. CARBON 81*, **15**, 122-23, (1981) .
- 11: M. SWISTEK, J.V. WEBER, *Analisis*, **19**, 191, (1991).
- 12: J.V. WEBER, M. SWISTEK, M. DARIF, M. SCHNEIDER, B. FIXARI, J. WOLSCZAK, J.C. LAUER, *C. Rend. Ac. Sc. Paris*, **311(II)**, 1171, (1990).
- 13: H. MARSH, R. MENENDEZ, *Fuel Process. Techn.*, **20**, 269, (1988).
- 14: A.P. ROUET, R. BOVAZIZ, *Analyse Thermique*, tomes 1 et 2, Ed. GAUTHIER VILLARS, Paris, (1972).
- 15: M. ALULA, *Thèse d'université de METZ*, (1988) .
- 16: I. CHARRIT, H. HARREL, S. FISHER, G. MAROM, *Thermochemical Acta*, **62**, 237, (1983)
- 17: B. RAND, B. McENANEY, *Br. Ceram. Trans. J.*, **84** , 157, (1985).
- 18: M. ALULA, D. CAGNIANT, J.C. LAUER, *Fuel*, **69**, 177, (1990).
- 19: G.R. ROMOVACEK, J.P. McCULLOUGH, J. PEROTTA, *Fuel*, **62**, 1236, (1983).
- 20: I.C. LEWIS, *J. de chimie physique*, **81**, **11/12**, 752, (1984).
- 21: S.R. KELEMEN, G.N. GEORGES, M.L. GORBATY, *Fuel*, **69(8)**, 939, (1990).
- 22: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, (1979).
- 23: M. ZANDER, *Fuel*, **66**, 1459, (1987).
- 24: J. MACHNIKOWSKI, J. WOLSCZAK, J.V. WEBER, *Erdöl u. Khole*, sous presse.

CHAPITRE III

REACTIVITE THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE/SOUFRE

INTRODUCTION

Le comportement thermique des mélanges brai/coke influence largement les propriétés physiques et chimiques des solides résultants (voir chapitre 1). Durant la cocarbonisation, différents phénomènes peuvent être invoqués comme par exemple la modification des propriétés de l'interface solide/liant ou encore la modification du comportement thermique du liant par le solide. Il est bien connu que la présence de solide peut perturber le comportement thermique des brais et la texture des solides résultants. Ceci peut être illustré par l'influence des QI (1) ou de la silice (2) sur le développement et la croissance de la mésophase. De plus, la texture physique des brais est modifiée par dissolution, fusion/adsorption sur des solides ou encore par des contraintes mécaniques (3). Récemment, une étude par microscopie optique de l'interface brai/coke après traitement thermique a été proposée pour quantifier les propriétés des solides résultants (4).

La première partie de ce chapitre concernera une approche physico-chimique des interactions brai/coke. Nous avons caractérisé des cokes de différentes origines en déterminant des critères spécifiques (énergie et morphologie de surface) que nous avons tenté de corrélérer avec les résultats d'analyses chimiques sur les brais. L'ensemble de ces données servira dans la deuxième partie de ce chapitre pour la mise en évidence des différences de comportement thermique dans les cocarbonisations brai/coke et brai/coke/soufre. Dans ce cas, nous utiliserons essentiellement des techniques d'analyses thermiques et la microscopie optique. Le plan que nous avons adopté est le suivant:

- A) Caractéristiques industrielles des cokes
- B) La chromatographie gazeuse inverse des cokes: détermination des énergies et morphologies de surface
- C) L'extraction inverse des brais adsorbés sur des cokes
- D) Comportements thermiques des mélanges brai/coke/soufre
- E) Etudes des interfaces brai/coke par microscopie in situ
- F) Conclusions

Comme pour le chapitre 2, ces travaux ont été effectués dans le cadre d'un contrat industriel avec la société SERS du groupe PECHINEY et avec le PICS "carbochimie" du PIRSEM/CNRS.

A) CARACTERISTIQUES INDUSTRIELLES DES COKES

Tous les cokes étudiés nous été fournis par la société SERS et sont des produits industriels. Le tableau III.1 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques courantes, déterminées industriellement.

	COKE A	COKE B	COKE C
Matières volatiles à 900°C (%)	0,350	1,580	0,300
Cendres (%)	0,190	1,300	0,680
Densité réelle	2,072	2,068	2,018
Surface spécifique (BET) en m²/g	1,800	9,200	6,200
Densité Hg (sur 6/10)	1,767	ND	1,804
Teneur en fer (%)	0,036	ND	0,140
Teneur en soufre (%)	0,400	ND	0,310

ND : Non Déterminé

Tableau III.1: Analyses des cokes

Le coke A est un coke de pétrole, B est un coke constitué par des résidus de calcination de diverses origines et C est un coke de brai. L'examen du tableau III.1 montre que ces trois cokes diffèrent essentiellement par leurs surfaces spécifiques. Nous pouvons constater que les cokes possèdent déjà avant traitement thermique des teneurs en soufre de l'ordre de 0,3 à 0,4%.

Pour caractériser les propriétés des surfaces des cokes, à priori importantes dans la pyrolyse de mélanges coke/braï, nous avons décidé d'utiliser la chromatographie gazeuse inverse. Cette méthode sera développée dans le paragraphe suivant.

B) LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE (CGI)

La détermination des énergies des surfaces des coques utilisés dans la fabrication des matériaux graphités est d'une grande importance pour la compréhension des phénomènes qui se produisent aux interfaces coke-braï et notamment lors de la procédure de malaxage aux environs de 140°C. Dans ce cadre, la chromatographie gazeuse inverse (CGI) est un outil d'analyse de surface intéressant pour les solides divisés car elle est simple à mettre en oeuvre, relativement rapide et permet la détermination de leurs énergies de surface. L'influence de l'encombrement stérique des sondes sur la surface des solides peut également être évaluée ce qui permet de formuler des hypothèses sur la morphologie de celles-ci à l'échelle moléculaire. Cette technique a été appliquée avec succès pour la caractérisation des propriétés de surface d'un grand nombre de solides (5-10). Nous tenterons dans la suite de ce travail de relier les informations obtenues par CGI avec d'autres analyses et notamment les résultats obtenus par extraction inverse (paragraphe C).

1) CGI: RAPPEL THEORIQUE

1.1) Généralités

L'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide est due à l'existence d'une force résultante attractive, perpendiculaire à la surface et provenant des atomes de la surface. En effet, les atomes et molécules dans un solide ou un liquide sont soumis à un ensemble de forces qui contribuent à la cohésion de la matière. Ces forces se compensent parfaitement conduisant à une résultante nulle. En surface, par contre, cette résultante n'est pas nulle et la compensation est assurée par l'adsorption de molécules provenant du milieu ambiant. Ce phénomène est spontané et exothermique. La chaleur d'adsorption varie avec le degré de recouvrement de la surface compte tenu de l'hétérogénéité énergétique de la plupart des surfaces solides et des interactions que les molécules adsorbées peuvent échanger entre elles. Les forces responsables de l'adsorption physique sont de plusieurs types: celles responsables de la formation de liaisons hydrogène, celles conduisant aux interactions acide/base et les forces dites de van Der Waals. Nous allons détailler plus précisément ces dernières.

1.2) Les forces de van Der Waals

Ces forces intermoléculaires sont responsables, par exemple, de l'écart à l'idéalité des gaz réels. Lorsqu'on se place à température constante, on peut exprimer le potentiel d'interaction entre deux molécules 1 et 2, placées à une distance r l'une de l'autre, par l'expression simplifiée:

$$U_r = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

ou A et B sont des constantes.

Le terme négatif (composante attractive) regroupe les effets d'orientation, d'induction et de dispersion.

-l'effet d'orientation est dû aux interactions (dipôle/dipôle) de KEESOM et l'énergie correspondante est en général inférieure à 21 KJ/mol.

-l'effet d'induction (dipôle/dipôle induit) correspond aux interactions de DEBYE avec une énergie de l'ordre de 2 KJ/mol

-l'effet de dispersion est dû aux interactions de LONDON et correspond au processus d'induction du champ d'un dipôle instantané d'une molécule sur une molécule voisine. Ce champ instantané est dû aux légères déformations des nuages électroniques autour des molécules (polaires ou apolaires) produisant des fluctuations de la densité électronique et donc des dipôles instantanés. Ces dipôles vont interagir et l'énergie d'interaction sera fonction entre autre du potentiel d'ionisation et de la polarisabilité différente des molécules.

Le terme positif de l'expression du potentiel d'interaction correspond aux forces de répulsion et explique l'existence d'une position d'équilibre lorsque la molécule s'approche de la surface.

1.3) La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie

C'est une des méthodes qui permet de mesurer l'énergie de surface d'un solide (notée γ_s). Celle-ci est définie dans le cas d'un solide plan clivable comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface dans un plan parallèle à la surface considérée:

$$\gamma_s = W_{\text{clivage}} / 2$$

Les forces de cohésion de la matière supposées agir de façon indépendante, il est possible de décomposer l'énergie de surface en plusieurs termes.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{pk} + \gamma_s^{pd} + \gamma_s^h$$

Les composantes sont appelées respectivement dispersive, polaire de KEESOM, polaires de DEBYE et liaison hydrogène. La composante dispersive est importante car toujours opérante. Elle est uniquement due aux force de LONDON. Les autres termes peuvent être rassemblés sous le terme de composante spécifique (notée γ_s^{sp}) de l'énergie de surface d'où

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp}$$

La CGI permet une détermination rapide de cette énergie de surface. La méthode consiste à injecter une très faible quantité de gaz sonde dont toutes les propriétés thermodynamiques sont connues dans une colonne chromatographique où le solide à étudier est utilisé comme phase stationnaire. La mesure des temps de rétention permet d'obtenir la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface, notée γ_s^d selon le développement théorique suivant:

Le volume net de rétention (V_N) d'un gaz sonde (c'est à dire le volume nécessaire à pousser la sonde à travers la colonne) est relié à la constante de partage entre molécules gazeuses adsorbées et molécules libres et à la surface du solide réellement accessible à la sonde par la relation:

$$V_N = K.A$$

K: coefficient de partition de surface

A: surface totale du solide dans la colonne

L'affinité entre la sonde et le solide est définie par l'énergie libre standard d'adsorption, notée ΔG° , dont l'expression est la suivante:

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln V_N + C$$

La constante C dépend de l'aire de la surface A et du choix de l'état de référence des sondes adsorbés (ici des alcanes). Si ΔG° est exprimé en KJ/mol et V_N en cm^3 , on a alors l'expression

$$\Delta G^\circ = -\frac{RTL \ln(8,186 \cdot 10^4 V_N)}{T \cdot m \cdot S \cdot \rho}$$

ΔG° est fonction de:

- T: Température de mesure (K)
- S: Surface spécifique du support
- m: Masse de solide dans la colonne
- ρ : Densité du solide

Cet état de référence est celui défini par Kemball et Rideal (11). Selon Fowkes (12) l'énergie réversible d'adhésion due aux interactions W_a^d dispersives entre deux composés 1 et 2 peut être

calculée connaissant les composantes dispersives γ_1^d et γ_2^d de leur énergie de surface. Cette énergie (en KJ/mol) est alors exprimée par:

$$W_a^d = 2.N.a.\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$$

N représente le nombre d'Avogadro et "a" l'aire occupée par le groupement adsorbé.

Par exemple, cette relation s'applique lorsque l'on mesure l'énergie d'adsorption d'alcane normaux sur un solide. En effet, on observe que la variation de l'énergie libre d'adsorption varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone des n alcanes ce qui permet de définir un incrément d'énergie libre ΔG_{CH_2} par groupement méthylène, d'où on peut déduire:

$$\Delta G_{CH_2} = RT \ln \frac{V_N(\text{alcane à } n+1 \text{ carbones})}{V_N(\text{alcane à } n \text{ carbones})}$$

Si l'on considère que l'énergie d'adsorption vérifie la relation de Fowkes on aura:

$$W_a^d = \frac{\Delta G_{CH_2}}{N.a_{CH_2}} = 2.\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}}$$

N: Nombre d'Avogadro

$\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058.(T-20)$, c'est à dire la valeur de l'énergie de surface d'un corps ne comportant que des CH_2 , le polyéthylène.

T: Température en degré °C

$a_{CH_2} = 6 \text{ \AA}^2$

On obtient alors l'expression de γ_s^d

$$\gamma_s^d = \left[\text{RTLn} \frac{V_N(C_{n+1})}{V_N(C_n)} \right]^2 / 4.N.a^2 . \gamma_{\text{CH}_2}$$

qui donne la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface.

2) RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les trois coques d'origines différentes ont été étudiés. La forte valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) impose une température de mesure d'au moins 200°C. Des séries différentes d'alcane ont été injectées selon le type de coke. Ceci n'influence pas la valeur mesurée des énergie de surface. Les droites qui représentent l'évolution du volume de rétention en fonction du nombre de carbones ($\text{RTLnVN} = f(\text{Nombre de carbones})$) sont établies avec un coefficient de corrélation compris entre 0,994 et 1 dans tous les cas. Ces droites permettent la détermination de γ_s^d dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.2 .

	Coke A	Coke B	Coke C
Gamma SD (mJ/m2)	54 +/-5	434 +/-30	463 +/- 30

Tableau III.2: Valeurs des énergies de surface des trois coques (Gamma SD) déterminées à 200°C

Les coques B et C présentent des valeurs de γ_s^d très élevées comparées au coke de pétrole A. Celui-ci possède une énergie de surface très faible et l'étalonnage dans ce cas a été effectué par les alcanes linéaires allant du tridécane au pentadécane. L'injection d'alcane ramifiés met en évidence l'existence et l'importance des phénomènes d'exclusions stériques pouvant limiter la capacité d'adsorption de la surface solide. Les temps de rétention observés sont généralement moins importants que ceux des alcanes normaux. Il est alors possible de définir *un indice de morphologie (noté Im) qui représente le pourcentage de surface solide accessible à l'alcane branché*. Im est simplement obtenu en faisant le rapport des volumes de rétention entre l'alcane

ramifié et son équivalent linéaire. Le tableau III.3 rassemble les résultats obtenus pour toutes les sondes utilisées.

	COKE A	COKE B	COKE C
Gamma SD (mJ/m²)	54	434	469
Méthyl Butane	N.D.	45,3	4,1
Méthyl Pentane	82,8	42,2	3,8
Méthyl Hexane	88,1	26,3	3,5
Méthyl Heptane	84,1	N.D.	N.D.
Diméthyl Butane	58,9	27,4	2,1
Diméthyl Pentane	59,2	17,1	1,4
Diméthyl Hexane	58,4	11,1	3,5
Diméthyl Heptane	29,1	N.D.	N.D.
Triméthyl Pentane	30,0	N.D.	N.D.

N.D. Non déterminé

Tableau III.3: Indices de morphologie des cokes exprimés en pourcentage (Mesures effectuées à 200°C)

Il ressort du tableau III.3 que les valeurs des indices de morphologie décroissent avec le taux de substitution croissant des alcanes. Néanmoins, le calcul de cet indice permet de différencier nettement les trois cokes. Le coke de pétrole présente des indices élevés quel que soit le type de sonde utilisé. Pour les sondes ayant un nombre total de carbone identique mais un degré de ramification différent, il apparaît une diminution de l'indice I_m de l'ordre de 25% par méthyl. Ceci semble suggérer une certaine régularité de surface pour le coke A. L'évolution des I_m du coke B est intermédiaire entre le coke de pétrole A et le coke de brai C. La surface accessible diminue nettement avec le degré de ramification mais également avec la longueur de l'alcane, ce phénomène étant également étroitement lié à la forte valeur de l'énergie de surface. Enfin les valeurs obtenues pour le coke C sont toutes très faibles quelles que soient la longueur de la chaîne carbonée de la sonde et son degré de méthylation, ceci suggère une forte rugosité de surface à l'échelle moléculaire.

Si la surface accessible aux sondes alcanes branchés est différente de celle accessible aux sondes linéaires, l'incrément d'énergie libre par CH₂ doit être différent. Ceci nous a amené à tracer les droites des alcanes branchés mono et disubstitués et à calculer le Gamma SD correspondant.

	Alcanes linéaires	Monométhylés	Diméthylés
COKE A	54	45	31
COKE B	434	311	238
COKE C	469	389	266

Tableau III.4: Evolution du Gamma SD (en mJ/m²) des trois cokes en fonction du degré de ramification des sondes alcanes. (Mesures effectuées à 200°C)

Les résultats fournis dans le tableau III.4 confirment bien que γ_s^d mesuré diminue en fonction de l'encombrement stérique des sondes utilisées. Cette méthode est donc un moyen complémentaire d'étude de l'état de surface d'un solide car il met en évidence l'importance de la rugosité de surface dans la détermination de la composante dispersive de son énergie. La variation apparaît relativement bien linéaire comme la figure III.1 nous le montre.

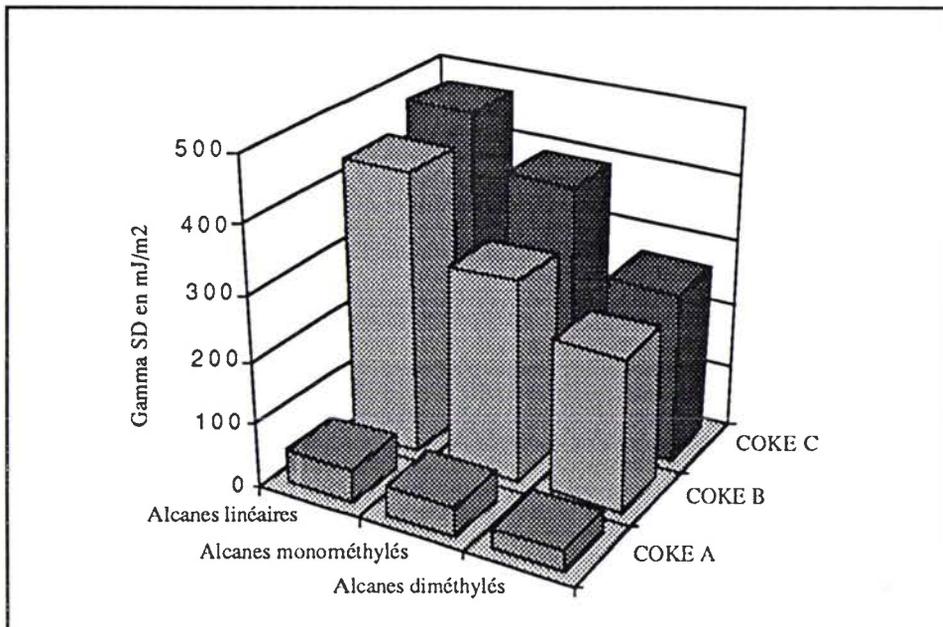
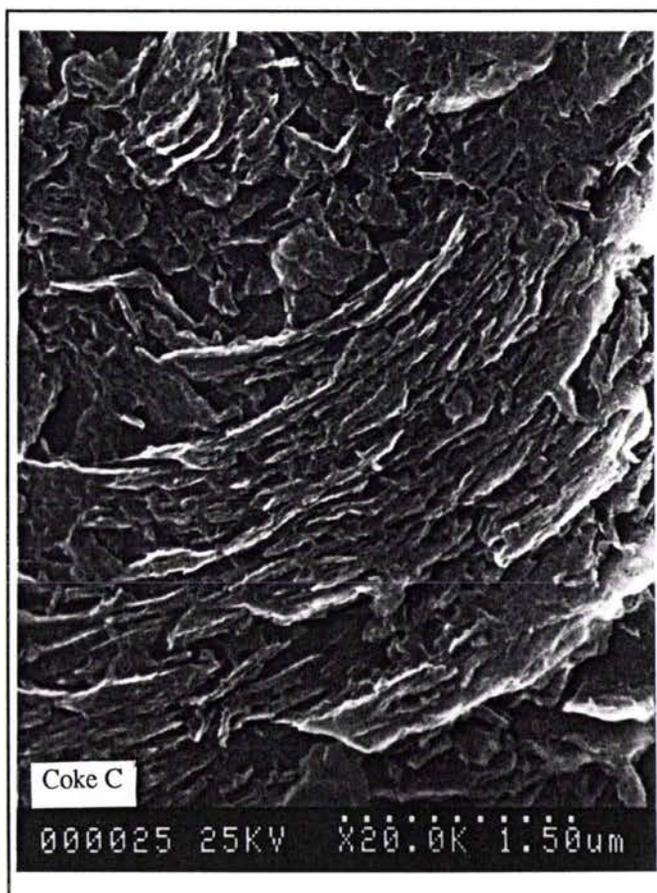
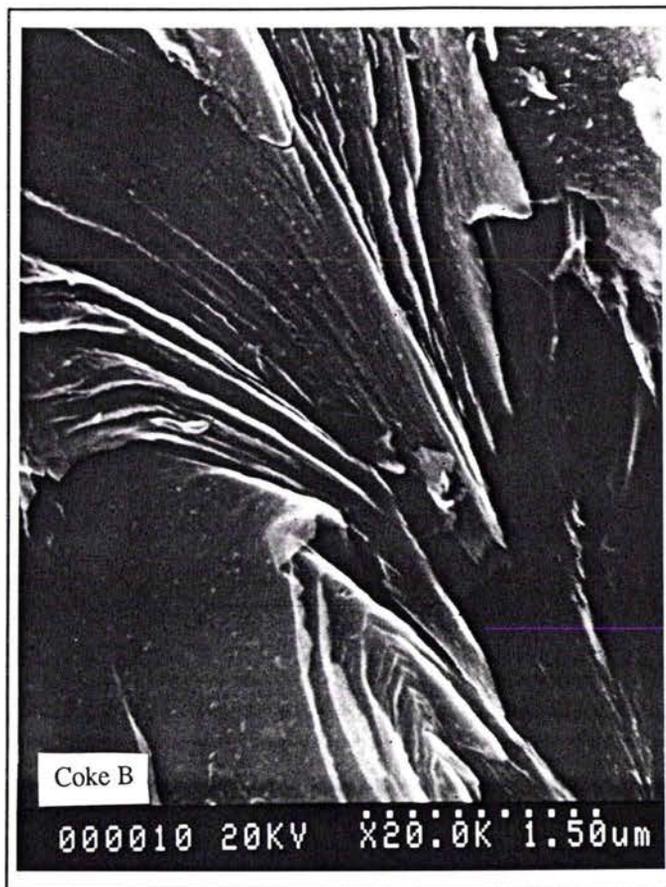
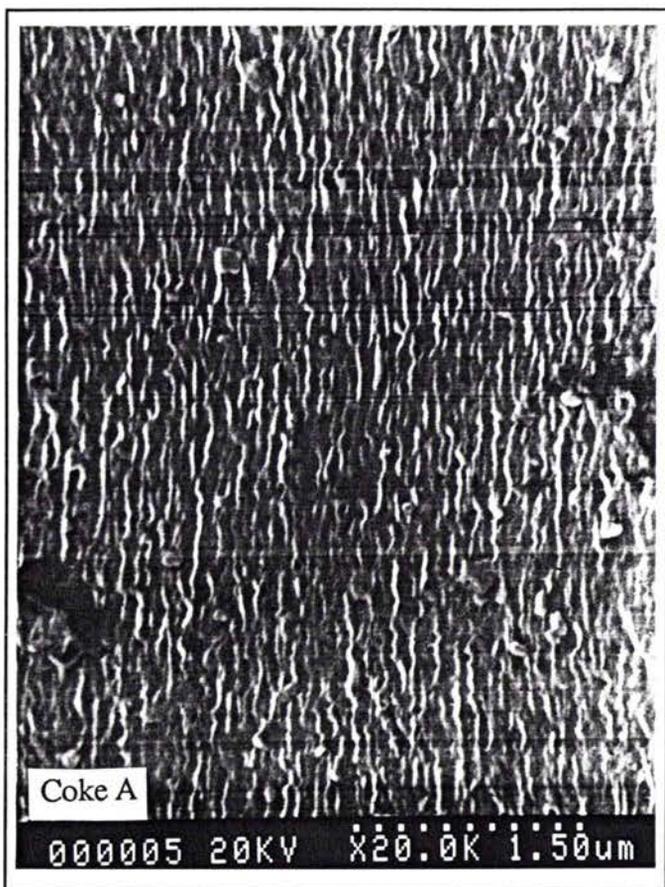


Figure III.1: Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de méthyl des alcanes ramifiés. (Mesures effectuées à 200°C pour les cokes B et C et à 50°C pour le coke de pétrole A)

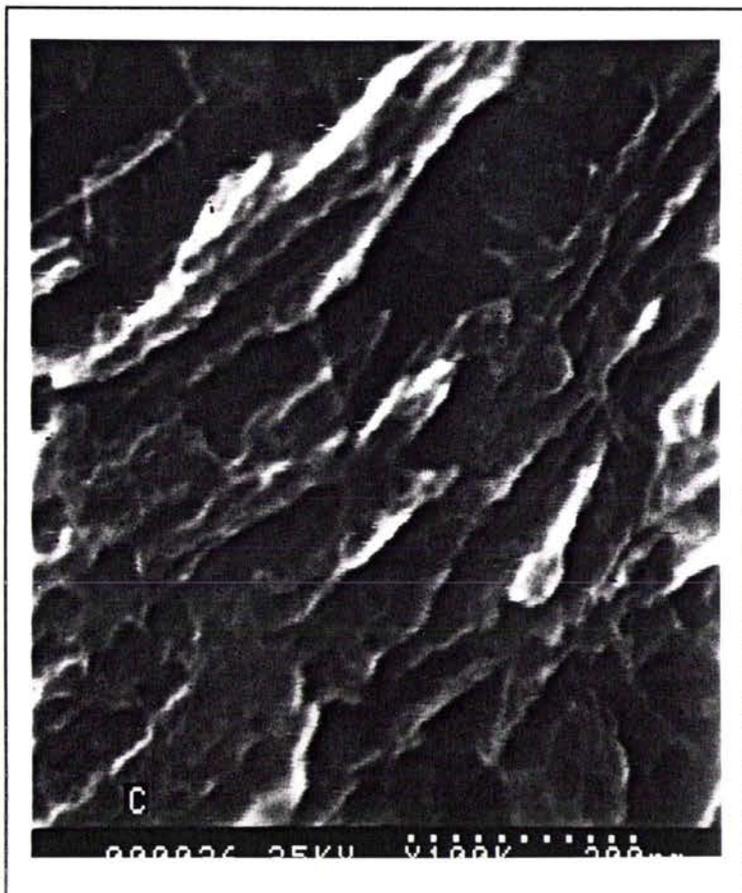
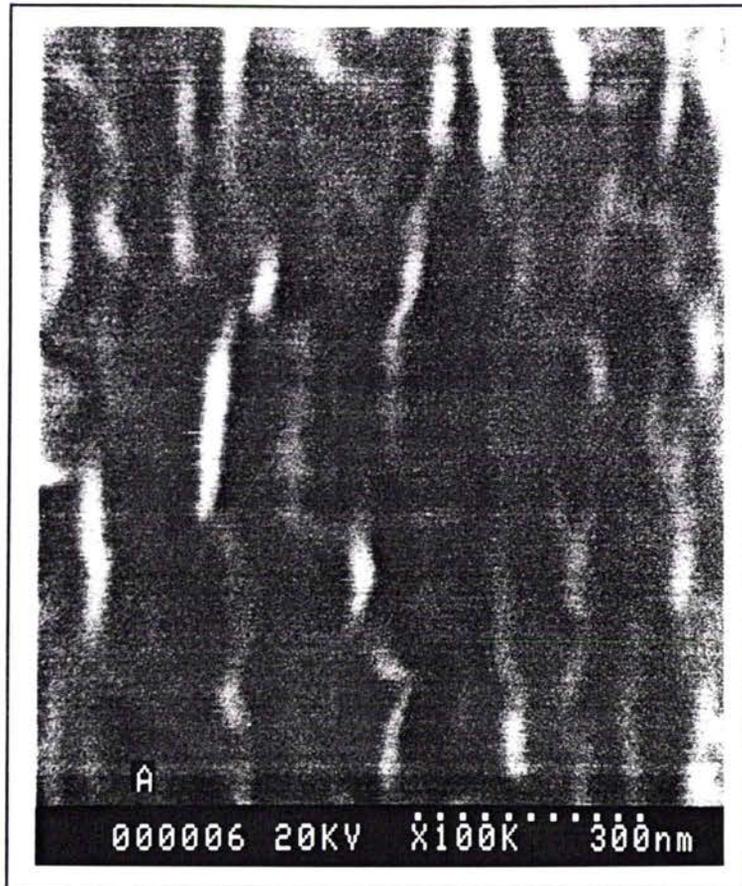
Ceci suggère que les valeurs de γ_s^d mesurées pour ces solides sont effectivement dues à des processus d'insertion des sondes dans des structures peut être lamellaires présentes à la surface de ces coques. La molécule interagissant avec plusieurs parois et non une surface unique présente alors une énergie d'interaction élevée. Cela ne semble pas être le cas du coke de pétrole A. Après avoir déterminé la composante dispersive de l'énergie de surface en injectant des sondes apolaires, nous avons voulu déterminer quelles étaient les valeurs des composantes polaires de l'énergie de surface, celle que nous avons appelée γ_s^{SP} précédemment. La sonde principale que nous avons employé est le chloroforme. Comme nous l'avons constaté précédemment, l'encombrement stérique des sondes est un facteur primordial dans l'évaluation des interactions de surface et le chloroforme présente un fort encombrement stérique dû à la présence de ses trois volumineux atomes de chlore. De plus, la température de mesure élevée fait que le calcul de la pression saturante est très discutable. Or, tous ces éléments entrent dans les calculs permettant la détermination d'un coefficient d'interaction spécifique appelé I_{sp} . La valeur de ce coefficient ne peut pas, par définition, être négative. Or une énergie de surface élevée, une température de mesure importante et une forte rugosité de surface à l'état moléculaire ne permettent pas d'exploiter ces valeurs d' I_{sp} . Ces remarques n'ont pu être formulées qu'après l'exploitation de tous les résultats.

3) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les résultats obtenus par CGI semblent indiquer de fortes différences dans la morphologie de surface de ces trois coques. L'emploi de la microscopie à force atomique aurait été utile pour confirmer ces hypothèses mais cette technique ne nous étant pas accessible rapidement, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Sur la figure III.2, nous pouvons observer, les surfaces des trois coques avec une échelle d'environ 1 μm . Il semble (déjà à cette échelle) que les hypothèses formulées par CGI soient exactes. Le coke A semble présenter une certaine organisation et régularité de sa surface. Le coke B est lamellaire mais relativement régulier. Le coke de brai C présente une surface très tourmentée, rugueuse et lamellaire. Si la résolution est augmentée (figure III.3), ces observations sont confirmées, notamment entre la surface lisse et régulière du coke de pétrole A et la surface rugueuse du coke de brai.



Figures III.2: Microscopie électronique à balayage des cokes A, B et C (grandissement X20000)



Figures III.3: Microscopie électronique à balayage des coques A, et C (grandissement X100000)

4) CONCLUSIONS

Les trois coques présentent des différences de propriétés de surfaces importantes. La composante dispersive de l'énergie de surface est fortement différenciée entre le coke de pétrole A (54 mJ/m^2), le coke B (434 mJ/m^2) et le coke de brai C (463 mJ/m^2). Ces deux dernières valeurs sont très importantes et proches de celles obtenues pour les noirs de carbones utilisés comme charges dans l'industrie du caoutchouc. L'évolution de γ_{SD} et les effets d'exclusion stériques sont très liés comme le montrent les droites tracées avec des alcanes ramifiés. Ce même phénomène a été remarqué récemment sur des silices traitées dans différentes conditions (13). Le calcul des indices de morphologie met en évidence une rugosité de surface élevée et croissante du coke A vers le coke C. Or, plus cet indice est faible et plus les composés comportant une chaîne linéaire seront adsorbés préférentiellement à la surface du coke. A contrario, les surfaces lisses à l'échelle moléculaire auront une adsorption préférentielle des structures aromatiques étendues. Le coke de brai C aura donc une forte affinité pour les molécules comportant une chaîne linéaire plus ou moins longue, c'est à dire les composés présents dans la fraction légère des brais, celle qui est éluée à l'hexane ou encore la fraction d'extrographie appelée F1.

C) EXTRACTION INVERSE

La chromatographie gazeuse inverse permet la différenciation des trois cokes par la mesure de paramètres physiques comme l'énergie de surface (due aux interactions apolaires) mais autorise également la formulation d'hypothèses sur la morphologie de surface à l'échelle moléculaire. Dans la cocarbonisation brai/coke, l'interface est le siège de phénomènes physiques liés aux énergies de surface comme la mouillabilité ou la diffusion dans les pores mais également physico-chimiques faisant intervenir les molécules du brai (adsorption sélective). Pour explorer cette voie, nous avons tenté de mettre en évidence des mécanismes d'adsorption des molécules en surface du coke en tenant compte des caractéristiques définies par la CGI. Ce processus d'adsorption préférentielle de certaines molécules en surface des solides a déjà été invoqué dans le cas de l'extrographie par exemple (14). Ce mécanisme est susceptible de perturber les arrangements moléculaires au sein du brai (structure colloïdale initiale) et par conséquent, la structure physique de celui-ci. Ces phénomènes peuvent également être dus à l'action conjointe de la température et de la pression que l'on retrouve industriellement au niveau de la phase de malaxage du cru (constitué par le mélange brai/coke à 140°C) puis lors de la mise en forme de la pâte par filage. C'est dans ces conditions de température et de pression que peuvent également se produire des phénomènes de mécano-chimie. De plus, le comportement thermique ultérieur des brais peut être largement modifié par l'introduction de coke. Nous avons tenté d'appréhender les phénomènes à l'interface brai/coke par une méthode indirecte basée sur l'extraction aux solvants sélectifs d'un brai préalablement adsorbé sur du coke selon des conditions expérimentales bien précises (voir annexe 7). Dans un premier temps, nous examinerons l'évolution des bilans d'extraction du brai KS 80 en fonction de différents solvants puis nous comparerons dans des conditions standardisées, les rendements d'extraction des différents brais adsorbés sur nos trois cokes ainsi que les différentes analyses des fractions solubles.

1) ETUDE DU BRAI KS 80: METHODOLOGIE

Différentes conditions expérimentales ont été testées sur ce brai. Les expériences effectuées sont fournies dans le tableau III.5. Le brai représente toujours 30% en poids dans les

mélanges brai/coke et les pourcentages en soufre sont exprimés par rapport à la quantité de brai. Une partie des mélanges a été traitée thermiquement à 140°C pendant 55 minutes sous agitation avec une loi de chauffe de 6°C/min. Dans ce cas les résidus peuvent être solubilisés directement ou après avoir été soumis à une pression de 8 t/cm² pendant 15 minutes. Cette étape a pour but de simuler les phénomènes mécaniques ou mécano-chimiques qui se produisent à l'interface lors du malaxage et du filage industriel des produits à 140°C. Enfin nous avons fait varier les séquences d'extraction. Le mode opératoire de ces manipulations est fourni en annexe 7.

	Mélanges	Mode d'extraction
E0	Coke C seul	Extraction séquentielle
E1	Brai KS 80 seul	
E2	Brai traité thermiquement	
E3	Brai/coke	
E4	Brai/coke traité thermiquement	
E5	Brai/coke traité thermiquement et pressé	
E6	Brai/coke/soufre (9%)	
E7	Brai/coke/soufre (18%)	
E8	Brai/coke	Extraction non séquentielle
E9	Brai/coke traité thermiquement	

Tableau III.5: Tableau récapitulatif des manipulations effectuées

Dans cette partie, nous avons choisi d'optimiser les conditions opératoires sur le brai KS 80 qui présente des caractéristiques moyennes (KS, pourcentage en QI, ...) ainsi que le coke de brai C.

1.1) Bilans d'extraction

Dans un premier temps, nous avons choisi d'extraire les résidus avec différents solvants permettant la séparation des résidus en différentes classes chimiques indiquées dans le tableau III.6.

Hexane	Fractions légères (aromatiques de 1 à 6 noyaux aromatiques)
Toluène	Aromatiques lourds
Méthanol	Composés polaires
Tétrahydrofurane	Aromatiques polycondensés et polyfonctionnels

Tableau III.6: Classes chimiques extraites du brai en fonction du solvant utilisé.

Les rendements d'extraction sont rassemblés dans le tableau III.7. Rappelons que les manipulations E0 à E7 ont été effectuées en mode d'extraction séquentielle et, E8 et E9 en mode non séquentielle.

	HEXANE	TOLUENE	METHANOL	THF	RESIDU
E0	0	0	0	0	100
E1	10,5	58,3	0,2	8,8	22,2
E2	9,4	59	0,3	8,7	22,6
E3	8,7	56,5	0,5	8	26,3
E4	18,7	44,1	0,3	9,6	27,2
E5	17,7	34,1	0,6	7,6	40
E6	18,8	31,7	1,2	14,8	33,5
E7	22,5	34,1	0,6	14,1	28,7
E8	8,7	72,3	15	18,3	/
E9	18,7	70	16,7	24,7	/

Tableau III.7: Rendement d'extraction des fractions solubles des manipulations E0 à E9 exprimé par rapport à 100% de brai.

L'examen de ce tableau nous permet de mettre en évidence différents phénomènes:

- le coke de brai étudié ne possède pas de fractions solubles quel que soit le solvant utilisé;
- le brai seul et le brai traité thermiquement à 140°C présentent des fractions solubles du même ordre de grandeur (aux erreurs expérimentales près);
- l'introduction de coke modifie la répartition pondérale des fractions solubles. En effet, la

fraction hexane soluble des manipulations E4 à E7 est quasiment doublée par rapport à celle du brai seul. Parallèlement, la fraction toluène soluble diminue de moitié;

- les fractions méthanol solubles sont très faibles et du même ordre de grandeur dans tous les cas;
- les fractions THF solubles augmentent uniquement dans le cas des manipulations E6 et E7 dans lesquelles 9 et 18% en poids de soufre ont été rajouté. Le soufre élémentaire n'ayant pas réagi est alors extrait par le THF;

- dans le cas des extractions non séquentielles, les fractions hexane solubles évoluent le plus sensiblement et dans une moindre mesure le tétrahydrofurane. Ceci semble suggérer que les perturbations dans l'organisation moléculaire du brai engendrées par l'introduction de coke se retrouvent essentiellement sur les composés extraits à l'hexane, c'est à dire la fraction légère du brai. Ces premières expériences semblent indiquer que l'hexane est le solvant le plus approprié pour étudier les perturbations dans l'arrangement moléculaire du brai induite par l'introduction de coke. Dans nos conditions expérimentales, la fraction hexane soluble augmente fortement pour les mélanges brai/coke dans tous les cas. A 140°C, l'addition de soufre ne permet pas d'observer d'évolutions significatives dans les bilans d'extraction. Cependant, le soufre diminue fortement la viscosité des mélanges (voir chapitre n°2) et permet donc de mieux enrober (mouiller) le coke. La surface de contact brai/coke étant alors plus étendue, les phénomènes physico-chimiques à l'interface sont alors plus importants et les bilans d'extraction augmentent. Tous ces résultats nous permettent donc de fixer la méthodologie d'une étude plus systématique sur l'influence des différents coques (étudiés par CGI) sur les brais. L'extraction à l'hexane autorise également l'analyse ultérieure des fractions solubles par des techniques courantes (GC/MS, RMN, HPLC, ...).

1.2) Analyse des fractions solubles

L'analyse des fractions hexane solubles peut nous apporter des informations sur l'évolution de la composition de celles-ci. Ces fractions étant composées d'aromatiques légers (inférieurs à 6 noyaux aromatiques), il est alors possible d'utiliser la chromatographie gazeuse couplée à un détecteur de masse (CG/MS) ainsi que l'HPLC ou encore l'IRTF. Nous allons étudier dans chacun de ces trois cas, les informations apportées.

1.2.1) CG/MS des fractions hexanes solubles

Nous avons choisis d'étudier la composition des fractions hexane solubles des manipulations E2, E5 et E7 qui présentent les bilans d'extraction les plus contrastés. Les analyses ont été effectuées selon les conditions expérimentales décrites en annexe 8. L'exploitation des spectres (représentés indicativement sur la figure III.4) permet le dosage et l'attribution des principaux pics dont le détail est fourni dans le tableau III.8.

		E2	E5	E7
1	Acénaphène	0,5		
2	Dibenzofurane	0,3		
3	Fluorène	1,6		
4	Dibenzothiophène	0,9		
5	Phénanthrène	11,9		
6	Acridine	0,5		
7	Carbazole	1,6		
8	Méthyl anthracène	2,0		
9	Penta cyclo anthracène	1,8		
10	Fluoranthène	16,8		18,8
11	Pyrène	9,7		14,9
12	Phényl 1 naphthalène	1,9		
13	Benzo naphtho furane	2,6		1,4
14	Azapyrène	0,7		
15	Méthyl pyrène	8,2		2,1
16	Benzo naphtho thiophène	2,3	4,5	6,3
17	Benzo c phénanthrène	3,3	4,0	4,0
18	Benzo c acridine	0,8	2,1	
19	Chrysène	13,6	23,0	
20	Triphénylène	0,8	16,0	31,5
21	3 méthyl chrysène	0,7	3,2	1,6
22	2 méthyl triphénylène	0,9		
23	Benzo j fluoranthène	3,2	2,2	
24	Benzo k fluoranthène	8,6	9,0	13,7
25	Pérylène	0,7	2,2	
26	Benzo a pyrène	0,6	28,5	3,9
27	1,2 benzo pérylène			1,6
28	Dibenzo d,e,f,m,n,o chrysène	1,8	2,6	
	Surface analysée (en %)	98,3	97,3	99,8

Tableau III.8: Principales molécules des fractions hexane solubles dosées par CG/MS et leurs fractions molaires

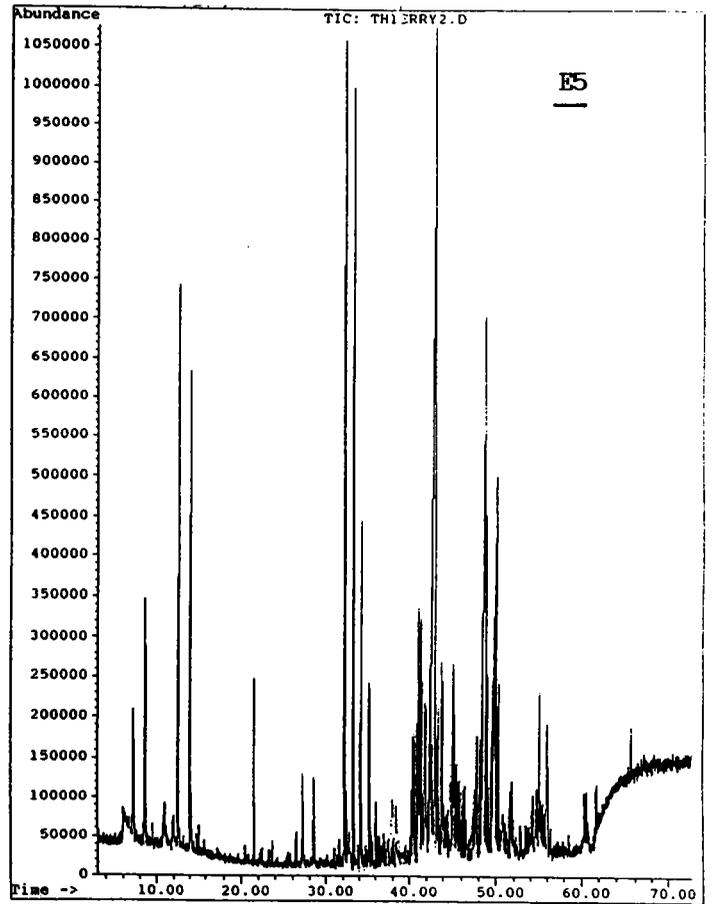
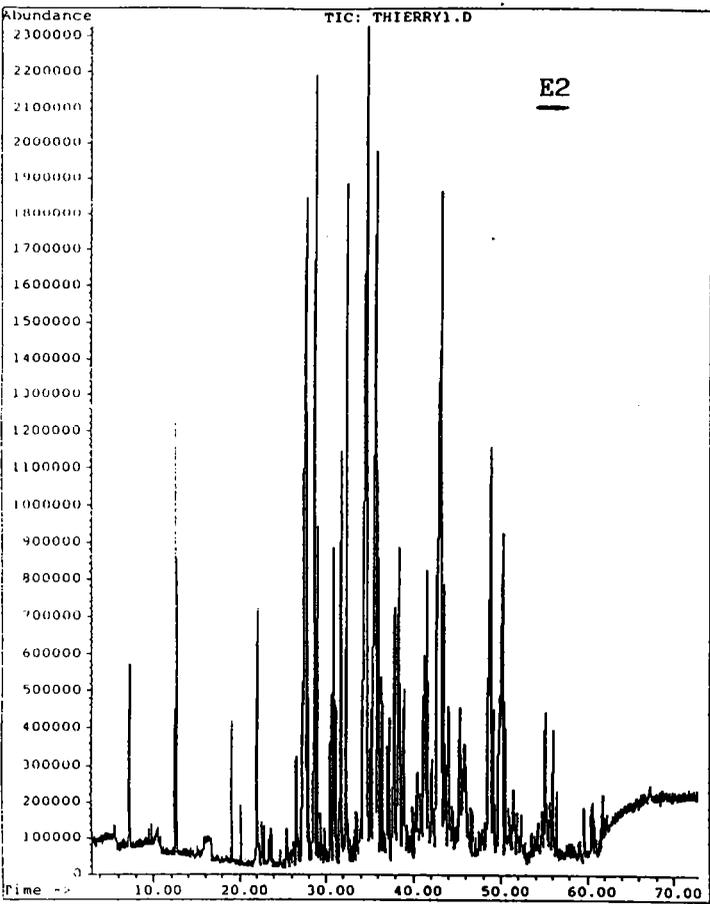


Figure III.4: Chromatogrammes des fractions hexane soluble de E2 (brai KS80 seul) et de E5 (brai KS 80/coke C)

A chaque molécule correspond un numéro dont la formule moléculaire développée peut être consultée en annexe 9. L'attribution des pics les plus importants permet de constater une nette différence dans la distribution entre les fractions hexane solubles E2 et E5. Le mélange brai/coke traité thermiquement et pressé a perdu toutes les structures aromatiques légères de deux à quatre noyaux aromatiques et pratiquement tous les composés hétéroatomiques (figure III.4). Pour E5, aucune molécule n'apparaît avant un temps de rétention de 32 minutes et tous les composés sortant entre 20 et 32 minutes constitués majoritairement par du fluorène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracènes et leurs dérivés alkylés manquent notamment. Même constatation entre 36 et 40 minutes ou les dérivés furaniques mais surtout les (alkyl)pyrènes ont disparus (4 noyaux aromatiques). Cette diminution des concentrations en molécules les plus légères est logiquement liée à l'augmentation des concentrations en molécules plus lourdes comme le benzopyrène par exemple. De plus, la disparition d'une partie des molécules intervient conjointement à une extraction de matière nettement plus importante. Une adsorption en surface du coke de ces petites molécules peut alors être invoquée. Celle-ci serait due à l'apparition d'interactions orbitales de faibles énergies de type $\pi-\pi$. L'augmentation de la concentration en fraction hexane soluble peut résulter de la destruction d'agrégats moléculaires type hexane insoluble-toluène soluble (molécules reliées entre elles par des interactions de faibles énergies) par l'action de la température et de l'effet de surface du coke. Ces agrégats libèrent alors des molécules de bas poids moléculaires qui seront adsorbées en surface du coke (insertion dans les lamelles si l'encombrement stérique le permet) et molécules de plus hauts poids moléculaires comme le benzopyrène par exemple, qui apparaissent alors par CG/MS.

1.2.2) Analyse thermogravimétrique des fractions hexane et toluène solubles

Les évolutions des masses résiduelles à 950°C des fractions hexane et toluène solubles sont représentées sur la figure III.5.

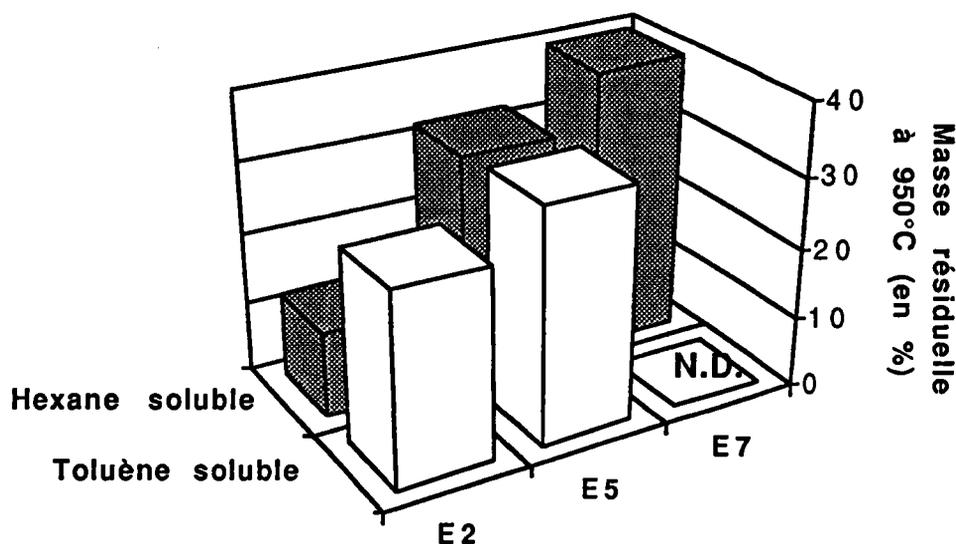


Figure III.5: Evolution des masses résiduelles des fractions hexane et toluène solubles déterminées à 950°C par ATG

Ces résultats sont cohérents avec les analyses CG/MS. Le comportement thermique de la fraction hexane soluble de E2 est très différencié des deux autres. Cette fraction est constituée d'aromatiques légers thermiquement stables qui distillent vers 400°C. Par contre, la fraction hexane soluble de E5 évolue vers 450°C et fournit une masse résiduelle à 950°C nettement plus importante. Ceci est parfaitement cohérent avec l'alourdissement général de cette fraction. Dans le cas de E7, ce phénomène est encore accentué par l'effet réticulant du soufre qui intervient lors du traitement thermique d'analyse ce qui justifie une masse de résidu carbonée plus élevée. L'évolution des toluène solubles est également cohérente avec les observations formulées par CG/MS. En effet, la fraction toluène soluble de E2 est constituée d'agrégats moléculaires dans lesquels des molécules aromatiques de faibles poids moléculaires sont piégées par des liaisons dues aux interactions orbitales π de faibles énergies. Lors du traitement thermique, ces molécules distillent. Dans la fraction toluène soluble de E5, une partie de ces agrégats a été détruite par interaction avec le coke, entraînant dans cette fraction des concentrations plus importantes en molécules de plus hauts poids moléculaires et celles-ci contribuent donc à l'augmentation de la masse carbonée à 950°C.

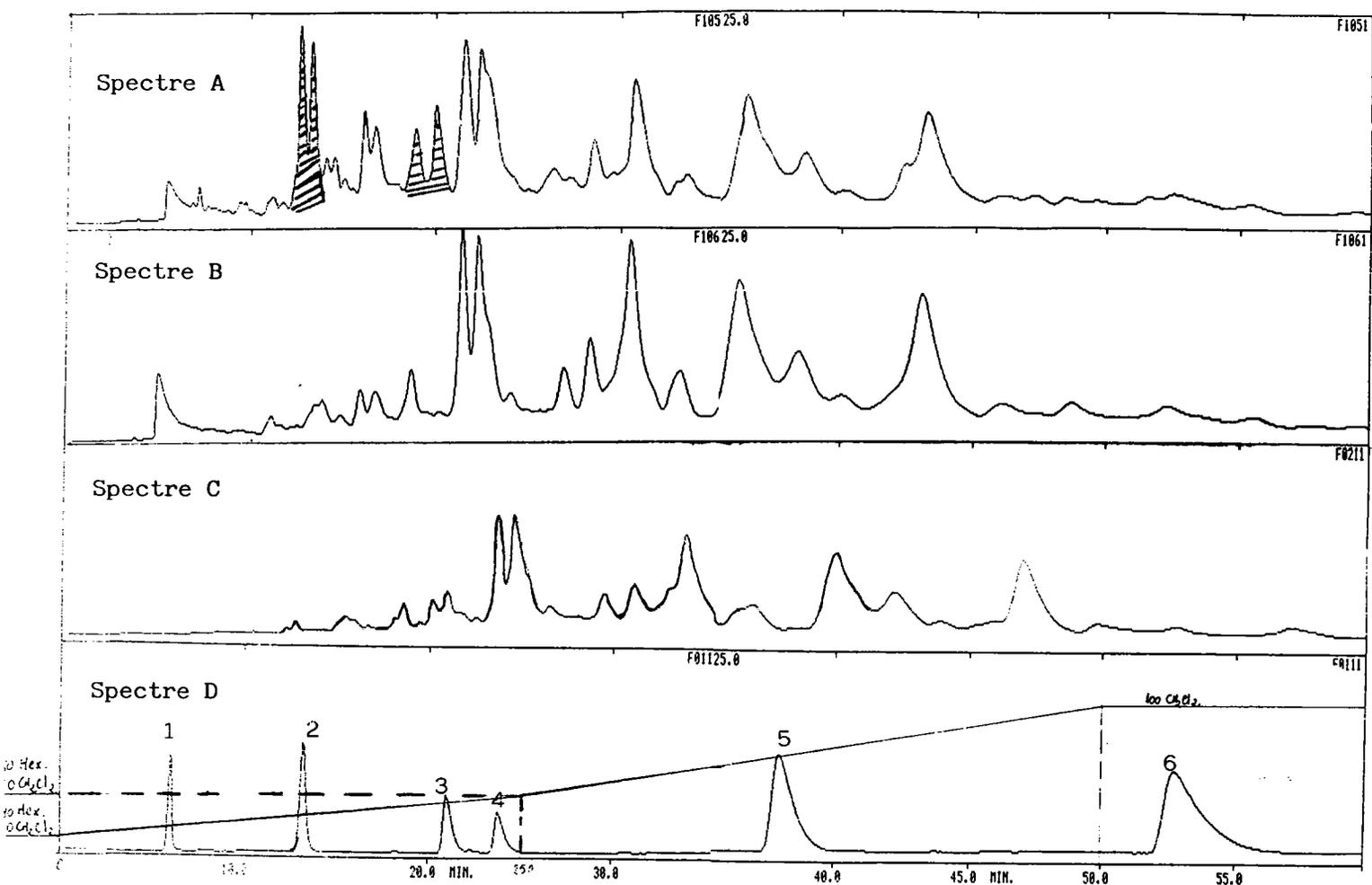


Figure III.6: Chromatogramme HPLC sur silice greffée des fractions hexane solubles (colonne TCP).

Légende:

Spectre A: Fraction hexane soluble du brai 80 (manipulation E2)

Spectre B: Fraction hexane soluble du résidu brai 80/ coke C (manipulation E5)

Spectre C: Fraction hexane soluble du résidu brai 80/ coke C pressé (manipulation E7).

Spectre D: Chromatogramme du mélange des composés modèles suivants:

1: Naphtalène

2: Phénanthrène

3: Fluoranthène

4: Pyrène

5: Benzo a pyrène

6: Benzo g,h,i pérylène

Les surfaces hachurées indiquent les différences essentielles entre le spectre du brai seul et ceux des mélanges brai/coke

1.2.3) Chromatographie liquide haute pression des fractions hexane solubles

Nous avons procédé à l'analyse des fractions hexane solubles par HPLC sur silice greffée. Nous avons choisi d'utiliser une colonne tétrachlorophthalimide (TCP) avec détection UV à 254 et 300 nm. Cette silice greffée permet la séparation des hydrocarbures aromatiques par individu en fonction du nombre croissant de cycles. Les conditions expérimentales sont décrites en annexe 10. Les spectres obtenus pour les différentes fractions ainsi que pour les composés modèles sont représentés sur la figure III.6. Les pics hachurés du spectre A matérialisent les différences essentielles avec les chromatogrammes de E6 et E7. Ces composés, attribués aux analogues du phénanthrène et du fluoranthène n'apparaissent plus dans les fractions hexane solubles extraites des résidus E5 et E6 et ces résultats sont parfaitement cohérents avec les analyses GC/MS.

Remarque: Nous remercions Monsieur FELIX du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UA 35 CNRS) de Talence pour la réalisation de ces analyses.

2) ETUDE DE L'EXTRACTION DES BRAIS 70, 90 ET 90A

Afin de confirmer les premières observations faites sur le brai KS 80 nous avons procédé à l'extraction à l'hexane des brais 70, 90 et 90A adsorbés sur les cokes A, B et C. En utilisant les différents supports solides carbonés, nous avons tenté de voir si les différences observées par CGI entraînent également des modifications sur les bilans d'extraction et sur les compositions chimiques des fractions extraites.

2.1) Bilan d'extraction

Tous les mélanges brai/coke ont été effectués à froid avec un rapport en poids 30/70 puis traités thermiquement à 140°C sous agitation. Après refroidissement, une partie de ces

résidus est ensuite broyée (100% inférieur à 200 μm) puis extrait directement à l'hexane selon le protocole expérimental décrit en annexe 7. Le reste du résidu est soumis à une pression de 8 t/cm^2 pendant 15 minutes avant extraction (même protocole que précédemment). Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau III.9.

		Brai seul	A	B	C
70	TT	11,1	14,6	16	16,1
	TP		22,6	22,3	18
90	TT	9,5	13,9	15,9	14,9
	TP		17,2	16,2	17,6
90A	TT	9,4	16,2	14,4	13,8
	TP		17,1	16,7	17,4

Tableau III.9: Rendements d'extraction à l'hexane des brais 70, 90 et 90A adsorbés sur les cokes A, B ou C. (Légende: TT signifie traité thermiquement et TP signifie traité thermiquement puis pressé)

Nous pouvons observer une augmentation de la masse de la fraction hexane soluble quels que soient le brai et le coke utilisés. De plus, le rendement d'extraction est systématiquement plus élevé pour les résidus préalablement pressés. Cependant, il ne semble pas se dégager de corrélation simple entre le pourcentage extrait et la nature du support carboné. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur le brai KS 80. Les résultats montrent l'importance des phénomènes qui se produisent durant le filage et la mise en forme industrielle des produits.

2.2) Analyse GC/MS des fractions hexane solubles

Les premiers résultats pondéraux obtenus sur le brai KS 80 sont donc confirmés pour ces extractions systématiques des brais adsorbés sur les trois cokes. L'analyse des fractions hexane solubles du brai 80 avait montré une tendance à la disparition des structures légères

(inférieures à 4 noyaux aromatiques). Nous avons alors voulu étudier l'évolution de la composition chimique du brai KS 70 pour la comparer à celle du brai 80. Les principales molécules détectées ont été identifiées et dosées. L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.10. (Rappel: Le numéro attribué à chaque molécule permet de consulter la formule développée de celle-ci en annexe 9).

	Brai 70	70/A TP	70/B TP	70/C TP
5 Phénanthrène	2,8	12,8	14,4	9,4
9 Penta cyclo anthracène	1,3	1,9	4,8	3,0
10 Fluoranthène	26,3	44,5	36,3	48,0
11 Pyrène	2,1	0,0	3,6	0,0
13 Benzo naphtho furane	2,4	0,0	0,0	0,0
15 Méthyl pyrène	10,0	7,6	9,8	5,9
16 Benzo naphtho thiophène	5,2	2,1	4,4	2,6
19 Chrysène	19,6	19,6	17,1	20,6
21 3 méthyl chrysène	2,4	0,0	0,7	0,0
26 Benzo a pyrène	20,7	8,4	8,2	10,6
28 Dibenzo d,e,f,m,n,o chrysène	4,0	0,0	0,0	0,0
Surface analysée (en %)	96,8	97,0	99,3	100,0

Tableau III.10: Molécules détectées et dosées par GC/MS dans les fractions hexane solubles du brai KS 70 adsorbé sur différents coques.

L'examen de ce tableau nous permet de formuler les remarques suivantes:

- la proportion de molécules légères (phénanthrène et fluoranthène) augmente très fortement dans les fractions hexane solubles des résidus brai/coke quel que soit le coke. Ce phénomène est d'autant plus important qu'il est largement accentué par un meilleur rendement d'extraction dans ce cas;
- les structures à 4 cycles aromatiques comme le pyrène et le chrysène ne présentent pas d'évolution remarquable;
- enfin les molécules à plus hauts poids moléculaires (benzopyrène ou dibenzo chrysène) voient leurs concentrations diminuer fortement (environ d'un facteur 2).

Pour chaque type de molécule, les pourcentages dosés par GC/MS sont très similaires et comparables pour les trois coques, ce qui ne permet pas de dégager de corrélations simples entre caractéristiques déterminées par CGI, rendement d'extraction à l'hexane et composition chimique

de ces fractions. Dans ce travail, l'extraction a été effectuée sur des mélanges comprenant 30% de brai. Afin de vérifier si l'effet de dilution ne pouvait pas mettre en évidence une évolution nette au niveau de la composition chimique, nous avons procédé à l'extraction de mélanges brai/coke préparés dans un rapport en poids 5/95.

3) EXTRACTION DU BRAI KS 70: EFFET DE LA DILUTION

3.1) Bilan d'extraction

Les mélanges ont été effectués à froid entre 95% en poids de coke et 5% en poids de brai. Les mélanges ont été chauffés à 140°C selon les conditions expérimentales décrites en annexe 7. Les rendements d'extraction sont donnés dans le tableau III.11.

	Brai 70 seul	A	B	C
Rendement d'extraction	11,1	14	14,9	14

Tableau III.11: Rendements d'extraction à l'hexane du brai KS 70 adsorbés sur les coques A, B et C dans un rapport en poids 5/95.

Une fois encore, le rendement d'extraction est systématiquement supérieur pour les mélanges brai/coke comme nous l'avons déjà observé pour les brais KS 70, 80 et 90 à d'autres concentrations.

3.2) Analyse GC/MS des fractions hexane solubles

Nous avons procédé à l'analyse GC/MS de ces fractions hexane solubles afin de constater si la dilution provoquait la mise en évidence d'évolutions particulières. Le tableau III.12 fourni les pourcentages des principales molécules détectées.

	Brai 70	70/A	70/B	70/C
5 Phénanthrène	2,8	9,2	3,9	8,1
9 Penta cyclo anthracène	1,3	1,6	1,1	1,5
10 Fluoranthène	26,3	36,0	28,3	25,8
13 Benzo naphtho furane	2,4	1,4	1,0	1,5
15 Méthyl pyrène	10,0	9,3	8,5	6,7
16 Benzo naphtho thiophène	5,2	1,7	5,0	3,4
19 Chrysène	19,6	23,0	17,6	20,1
21 3 méthyl chrysène	2,4	0,0	0,0	3,4
26 Benzo a pyrène	20,7	16,7	19,2	22,6
28 Dibenzo d,e,f,m,n,o chrysène	4,0	0,0	6,4	3,4
Surface analysée (en %)	94,7	98,9	91,0	96,5

Tableau III.12: Molécules détectées et dosées par GC/MS dans les fractions hexane solubles issus des mélanges brai 70/coke dans un rapport 5/95 en poids

Les résultats donnés par ce tableau sont plus contrastés que les précédentes analyses effectuées avec le rapport 30/70. La proportion de molécules les plus légères augmente mais de façon plus modérée par rapport aux résultats du tableau III.10. Les molécules comme le méthyl pyrène, chrysène ou benzopyrène ont une concentration quasi stationnaire ou présentent de faibles variations autour de la valeur dosée dans la fraction hexane soluble du brai seul. La tendance qui se dégage de ces analyses est globalement identique à celle formulée dans la partie précédente mais avec des variations ponctuelles importantes mais qui ne peuvent être reliées à l'origine des brais. En effet, l'ensemble des données des tableaux III.9, 10, 11 et 12 plus ceux de la CGI ont été traitées statistiquement par analyse en composante principale. Dans le cas des mélanges brai/coke dilués à 5%, nous n'avons pas pu dégager de corrélations acceptables.

4) CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons montré que les processus physiques comme la fusion, l'agitation ou la pression peuvent modifier sensiblement les propriétés chimiques et/ou la structure physique du brai. Ceci a été observé par l'augmentation dans tous les cas, de la fraction hexane soluble des mélanges brai/coke. Celles-ci sont très importantes dans le cas des

résidus pressés. La composition de ces fractions est également modifiée avec la libération de molécules légères par destruction d'agrégats moléculaires constitués par des liaisons de types $\pi-\pi$. Ceci a été mis en évidence par l'évolution des bilans d'extraction en mode séquentiel et non séquentiel sur les fractions hexane et toluène solubles. Parallèlement, les molécules les plus lourdes peuvent être invoquées dans des phénomènes d'adsorption en surface du coke. Cependant, dans nos conditions opératoires, nous n'avons pas encore dégagé de corrélations simples entre caractéristiques définies par la CGI (qui différencie nettement les trois coques) et l'ensemble des résultats sur l'évolution de la structure physique du brai obtenus par extraction inverse.

D) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE/SOUFRE

Nous avons vu que les coques pouvaient être différenciés par leurs énergies de surface et leurs morphologies de surface. De plus, nous avons mis en évidence le rôle important de l'addition de coke, et ce aux températures et conditions expérimentales correspondant à l'étape de mise en forme des produits, aux environs de 140°C. L'introduction de coke dans un brai modifie la structure physique de celui-ci. En effet, il semble que les agrégats moléculaires (type hexane insoluble-toluène soluble) soient détruits libérant une forte proportion de structures légères. Or nous avons montré dans le chapitre 2, l'importance de ces fractions dans la réactivité thermique des mélanges brai/soufre. Dans cette partie nous utiliserons l'ensemble de ces informations pour étudier les comportements thermiques des mélanges brai/coke/soufre et nous analyserons les résultats des méthodes thermiques et de la microscopie optique pour différencier les résidus obtenus en fonction des brais mais surtout de l'origine des coques. Nous avons étudié plus particulièrement le coke de brai C qui présente un intérêt industriel plus important, en mélange avec les quatre brais et avec 0, 9 et 18% de soufre en poids (toujours exprimé par rapport à 100% de brai). De plus, le brai KS 70 qui présente des caractéristiques physico-chimiques et un comportement thermique plus particulier sera également cocarbonisé avec les coques A et B en mélange ou non avec du soufre. Toutes ces manipulations seront effectuées selon la même loi de

chauffe de type industriel soit 6°C/h jusqu'à 420°C sans palier thermique en isotherme ni agitation.

1) BILAN MATIERE

Toutes les manipulations ont été effectuées selon les mêmes conditions expérimentales que la pyrolyse des mélanges brai/soufre (chapitre 2). Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau III.13. Ceux-ci peuvent être divisés en deux parties: d'une part les mélanges avec un brai de KS 70 et les trois types de cokes (A, B et C) et d'autre part, les manipulations avec un type de coke (le coke de brai C) et des brais de KS croissant (70, 80, 90 et 90A). La notation utilisée fait référence aux KS des brais utilisés suivi du coke et enfin du pourcentage en poids de soufre rajouté par rapport à la quantité de brai. Par exemple, B70/C/9 signifie un résidu constitué par un mélange initial de brai KS 70, coke C et 9% en poids de soufre par rapport à la quantité de brai.

	% de résidu	% de goudron	% en poids d'H ₂ S	% de perte
B70/B/0	90,2	8,1	0	1,7
B70/B/9	90,8	5,5	2,2	1,5
B70/B/18	91,5	3,4	4,3	0,8
B70/A/0	90	8,1	0	1,9
B70/A/9	91	5,7	1,2	2,1
B70/A/18	92	3,7	3,7	0,6
B70/C/0	90	8,9	0	1,1
B70/C/9	90,5	6,4	2,1	1
B70/C/18	91,3	3,8	4,4	0,5
B80/C/0	90	7,6	0	2,4
B80/C/9	90,5	5,5	2	2
B80/C/18	91,5	4,4	3,8	0,3
B90/C/0	92,2	6,9	0	0,9
B90/C/9	92,3	4,5	2,2	1
B90/C/18	93,4	2,1	4,3	0,2
B90A/C/0	92,4	6,2	0	1,4
B90A/C/18	92,6	2,6	3,7	1,1
B90A/A/0	92,2	7	0	0,8
B90A/A/18	93,7	2,4	3,2	0,7

Tableau III.13: Bilan matière des manipulations brai/coke/soufre.

Chapitre III: Réactivité thermique des mélanges cokelbrai/soufre

L'analyse du tableau permet de faire les remarques suivantes:

- le pourcentage de résidu est toujours important et du même ordre de grandeur quels que soit les mélanges considérés. Une légère évolution croissante est perceptible en fonction du KS croissant des brais à taux de soufre identique;
- pour un brai donné, l'augmentation de la masse de résidu est faible (comprise entre 1,3 et 2%) ce qui, ramenée à la quantité de brai, est nettement inférieure aux résultats obtenus pour les mélanges brai/soufre;
- la quantité de goudron dosée pour chaque série diminue largement en fonction du pourcentage en soufre. Dans le même temps la quantité de H₂S dosé est logiquement beaucoup plus importante;
- compte tenu des pourcentages de non dosés et des faibles différences observées entre les séries, il est difficile de tirer des conclusions nettes à partir de ce tableau.

2) ANALYSE ELEMENTAIRE DES RESIDUS

Les analyses élémentaires des résidus du traitement thermique sont rassemblées dans le tableau III.14.

	C	H	O	N	S
B70/A/0	96,36	1,01	0,25	0,20	1,24
B70/A/9	96,64	1,06	0,26	0,19	1,07
B70/A/18	92,45	0,82	0,47	0,30	3,38
B70/B/0	96,55	1,16	0,77	0,30	0,66
B70/B/9	95,67	1,00	0,64	0,19	0,66
B70/B/18	94,28	1,43	0,79	0,30	1,45
B70/C/0	97,70	1,20	0,24	0,45	0,43
B70/C/9	96,40	1,00	0,30	0,40	0,65
B70/C/18	90,20	1,45	0,48	0,30	3,85
B80/C/0	97,50	1,20	0,30	0,80	0,30
B80/C/9	97,60	0,90	0,30	0,80	0,70
B80/C/18	96,00	0,80	0,30	0,80	2,00
B90/C/0	97,63	1,02	0,20	0,35	0,54
B90/C/9	97,23	1,20	0,38	0,30	0,59
B90/C/18	89,89	0,97	0,61	0,20	3,75
B90A/C/0	97,97	0,87	0,30	0,30	0,97
B90A/C/18	94,25	1,12	2,34	0,30	1,27
B90A/A/0	96,84	1,08	0,18	0,20	1,16
B90A/A/18	94,66	0,99	0,20	0,40	2,13

Tableau III.14: Analyses élémentaires des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre.

Tous les résidus sont constitués majoritairement de carbone. L'incorporation de soufre est nettement plus importante pour les résidus issus de mélanges initiaux à 18% de soufre et ceci est cohérent avec les observations formulées lors de l'étude des résidus brai/soufre.

3) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES RESIDUS

Les analyses ont été effectuées toujours selon le protocole décrit en annexe 3. Dans le tableau III.15, nous avons reporté les masses résiduelles déterminées à 950°C ainsi que la valeur de ces masses pondérées par le rendement du traitement thermique et enfin la température maximum de perte de masse (Td).

	% de résidu à 950°C	% pondéré par le rendement	Td
B 70/A/0	95,2	88,4	420
B 70/A/9	97,1	89,9	370
B 70/A/18	97,7	89,9	420
B 70/B/0	96,5	87	/
B 70/B/9	97,8	88,8	670
B 70/B/18	97	88,8	670
B 70/C/0	97	87,3	370
B 70/C/9	95,9	86,8	450
B 70/C/18	97,8	89,3	470
B 80/C/0	95,5	85,9	400
B 80/C/9	96,5	87,3	470
B 80/C/18	97,8	89,5	600
B 90/C/0	96,7	89,2	370
B 90/C/9	98,2	90,6	370
B 90/C/18	96,5	90,1	520
B 90A/C/0	96,8	89,4	400
B 90A/C/18	97,7	90,5	620
B 90A/A/0	96,6	88,9	420
B 90A/A/18	98,1	91,9	580

Tableau III.15: ATG des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre

Les résidus issus du traitement thermique présentent un caractère coke assez prononcé c'est à dire que les pertes de masse sont faibles dans tous les cas. Si nous considérons que l'évolution de la masse est uniquement liée aux pertes de masse provenant du brai, celles-ci représentent de l'ordre de 10% en poids toutes séries de manipulations confondues. Il est surprenant de constater que l'effet favorable du soufre sur les masses résiduelles à 950°C observée dans les mélanges brai/soufre ne se retrouve pas dans ce cas. De plus, l'examen des résultats du pourcentage de masse pondérée par le rendement du traitement thermique indique des pertes de masse comprises entre 9 et 12% pour les résidus, soient de 27 à 36% de perte ramenée à la masse initiale de brai. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les résidus issus de mélanges brai/soufre à 18% traités thermiquement dans les mêmes conditions. Cependant, dans nos séries d'expériences, ces pourcentages sont également obtenus pour les mélanges brai/coke traités sans soufre. Il semble que le rôle joué par le soufre soit différent dans ce cas. La vitesse de perte de masse maximum se situe vers 400°C pour les résidus traités sans soufre c'est à dire que l'évolution est classique d'un brai charbonnier. Ces pertes de masse correspondent à la distillation des fractions légères notamment toutes les structures légères libérées lors de l'introduction du coke et du chauffage à basse température comme nous l'a montré l'extraction inverse. Pour les résidus brai/coke/soufre, Td augmente dans tous les cas et fortement parfois. Les pertes correspondent alors aux réactions de cracking et notamment des liaisons sulfures instables pour de telles températures. L'origine différente des brais et des cokes ne semble pas être un facteur discriminant du comportement thermique de ces résidus.

4) ANALYSE PYROOXYDATIVE DES RESIDUS

Le tableau III.16 fourni l'évolution du soufre et du carbone par APO selon les conditions expérimentales décrites au paragraphe B.1.4. du chapitre 2.

	EVOLUTION DU CARBONE				EVOLUTION DU SOUFRE			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
B70/A/0	0,6	2,9	1,4	95,1	0,0	2,1	0,5	97,4
B70/A/9	0,2	1,6	0,9	97,3	0,5	3,4	2,4	93,7
B70/A/18	0,9	1,1	0,6	97,5	0,8	0,4	0,6	98,3
B70/B/0	0,3	1,8	1,0	97,0	8,4	6,0	4,0	81,6
B70/B/9	0,1	1,0	0,9	98,0	2,0	2,0	3,0	93,0
B70/B/18	0,0	0,9	0,6	98,5	1,0	1,0	2,0	96,0
B70/C/0	0,4	2,2	1,0	96,4	4,6	4,6	2,3	88,5
B70/C/9	0,1	1,3	1,0	97,6	1,0	3,0	3,0	93,0
B70/C/18	0,3	1,0	0,7	98,0	0,0	0,0	1,5	98,5
B80/C/0	1,0	2,6	1,4	95,1	0,0	0,0	0,0	100,0
B80/C/9	1,9	1,2	1,0	95,9	0,0	0,0	0,0	100,0
B80/C/18	0,0	0,9	1,2	97,9	0,0	0,0	0,0	100,0
B90/C/0	0,2	1,4	0,8	97,6	0,0	0,5	1,0	98,5
B90/C/9	0,0	1,3	1,0	97,7	0,0	0,5	0,5	99,0
B90/C/18	0,0	0,5	0,5	99,0	0,0	0,0	1,0	99,0
B90A/C/0	0,0	0,8	1,4	97,8	0,0	4,0	24,0	72,0
B90A/C/18	0,3	1,1	0,8	97,8	0,0	1,2	7,0	91,8
B90A/A/0	1,0	2,6	1,2	95,2	2,0	3,0	4,0	91,0
B90A/A/18	0,3	2,2	1,0	96,5	0,0	1,5	5,4	93,1

Tableau III.16: Evolution du carbone et du soufre des résidus brai/coke/soufre mesurée par APO

Evolution du carbone

Les résidus se comportent par analyses thermiques comme des coques. Le carbone détecté dans les fractions F1 et F2 c'est à dire distillant pour des températures inférieures à 650°C ne représente qu'une fraction de l'ordre de 2%. Le pourcentage de carbone évoluant dans des réactions de cracking est toujours inférieur au maximum à 1,5%. Par conséquent, près de 98% de carbone initial constitue les coques à 800°C. Ces résultats, parfaitement corrélés avec les masses résiduelles mesurées par ATG montrent la grande stabilité thermique des résidus du traitement thermique. L'influence du soufre est légèrement perceptible sur l'évolution des fractions F2 et F3 qui diminuent dans les mélanges traités avec 9% et 18% du soufre. Par contre, comme pour l'ATG les valeurs du tableau III.16 ne permettent pas la discrimination des résidus en fonction du brai ou du coke utilisé.

Evolution du soufre

Les résultats obtenus pour les résidus brai/coke traités sans soufre sont à considérer avec prudence car ils ne portent que sur une concentration d'environ 0,5 à 0,8%. Les fractions F1 à F3 ne concernent au maximum que 5% du soufre contenu dans ces résidus. Ces résultats sont très contrastés par rapport à l'évolution des résidus brai/soufre notamment dans le cas des mélanges à 18% où la fraction F1 était relativement forte (de 10 à 22%). Tout le soufre incorporé se trouve sous forme thermiquement stable déjà à 420°C ce qui suggère, à proportion de soufre égale, que la cinétique d'évolution des structures soufrées est plus rapide dans les mélanges brai/coke. Par exemple, les résidus B80/coke/18 présentent une fraction F4 de 100% alors que dans les mêmes conditions thermiques de traitement et d'analyse la F4 de B80/18 ne représente que 76,4%.

5) ETUDE DES RESIDUS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE

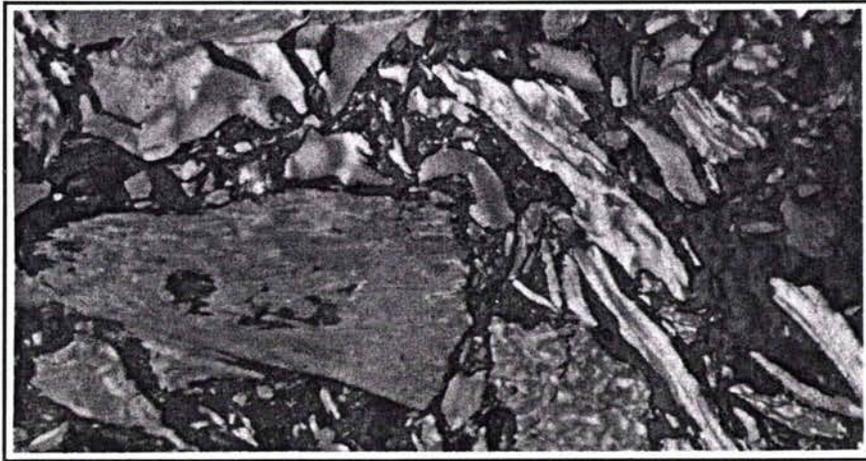
Tous les résidus ont été étudiés par microscopie optique en lumière polarisée et en contraste interférenciel. Sur les figures III.7 et III.8A, B et C sont reportées les photos les plus représentatives des résidus brai/coke avec 0 et 18% de soufre

Résidus issus de mélanges traités sans soufre

Tous les résidus, quel que soit le brai ou le coke utilisé, présentent un faciès optique identique (figure III.7). Le brai enrobe bien les grains de coke. La seule anisotropie observée provient du coke. Le brai ne forme pas de mésophase et les QI sont distribués aléatoirement. Aucune particularité optique n'est observable (en particulier à l'interface brai/coke et à l'échelle utilisée) en fonction de l'origine différente des coques ou du KS croissant des brais.

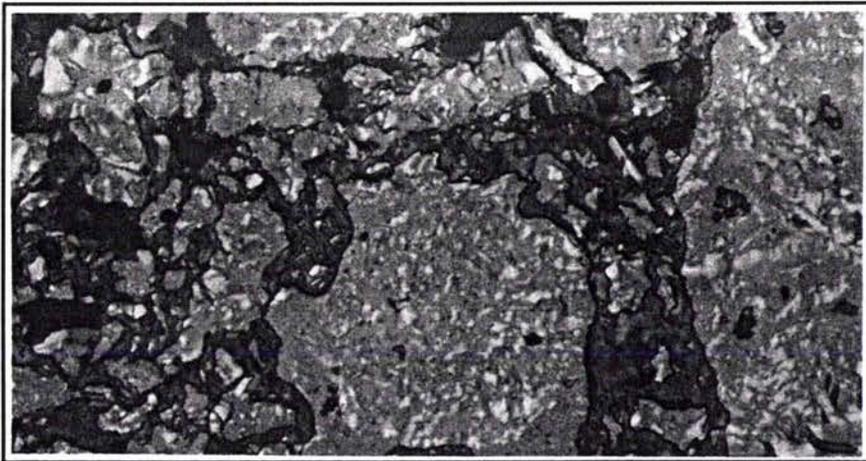
Résidus issus des mélanges brai/coke/soufre à 9 et 18%

Dans ce cas, nous pouvons noter pour les résidus issus des brais 70, 80 et 90A avec 18% de soufre (plus rarement avec 9%), quel que soit le type de coke, l'apparition de zones lisses, libres de QI et associées à des craquelures (voir figure III.8). Il faut cependant remarquer que ceux-ci n'apparaissent jamais dans les résidus issus du brai KS 90 possédant une forte concentration en QI. Notons que ces domaines, dont les dimensions peuvent atteindre 100 µm, ne présentent pas



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Lumière polarisée



100 μm

Contraste interférentiel

Figure III.7 A, B et C: Microscopie optique des résidus B70/A/0, B70/C/0 et B90/C/0.



100 μm

Lumière polarisée

Zone lisse libre
de QI

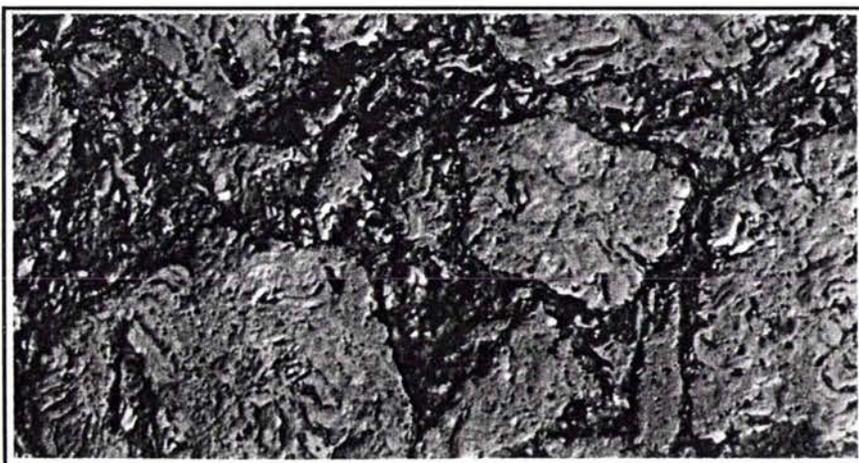


Coke

Brai avec QI

100 μm

Contraste interférentiel



100 μm

Contraste interférentiel

Figure III.8 A, B et C: Microscopie optique des résidus B70/A/18, B70/C/18 et B90/C/18

d'anisotropie optique. L'étude quantitative de ces analyses est difficile à réaliser et n'a pas été effectuée dans ce travail, le coke de pétrole A semble cependant induire la formation de plus grands domaines.

La formation de ces zones peut être rapprochée de l'apparition des domaines anisotropiques dans le cas des mélanges brai/soufre. L'hypothèse d'une augmentation de la quantité de produits mésogènes dans le brai par l'effet du soufre semble raisonnable. Cependant, il est remarquable de constater que ce phénomène se produit à 18% de soufre et plus rarement pour les résidus à 9% de soufre initial et que celui-ci est lié à l'augmentation des propriétés mécaniques des graphites (19). Dans ce cas, l'action du coke semble déplacer la formation des zones sans QI vers des pourcentages supérieurs à 9% de soufre. La formation de ces zones était liée à la teneur en léger (hexane soluble) du brai, du pourcentage en QI et du pourcentage en soufre. Rappelons que ces fractions légères incorporent et réagissent le plus avec le soufre. Nous avons vu par extraction inverse que le coke modifie les propriétés chimiques des brais liants en augmentant la fraction de molécules légères. Ceci peut alors expliquer que la formation de ces zones nécessite une consommation de soufre supérieure (comme nous l'avions déjà constaté pour le brai 70 dans le chapitre 2).

6) ETUDE DES RESIDUS PAR MICROSONDE X

Afin de confirmer le rôle du soufre sur l'apparition de ces zones lisses, exemptes de QI, nous avons procédé à l'analyse par microsonde X d'une série d'échantillons représentatifs constituée par B70/A traité sans et avec 9 et 18% de soufre. Les conditions expérimentales de ces analyses sont identiques à celles décrites dans le chapitre 2. La distribution du soufre par image X est représenté sur la figure III.9B (page suivante). La comparaison avec la même zone prise en image électronique (figure III.9A) permet de bien distinguer le liant du coke, seul le soufre rajouté ne formant apparemment pas de liaisons particulières en surface du coke. L'analyse en divers endroits des pastilles fournit les résultats rassemblés dans le tableau III.17.

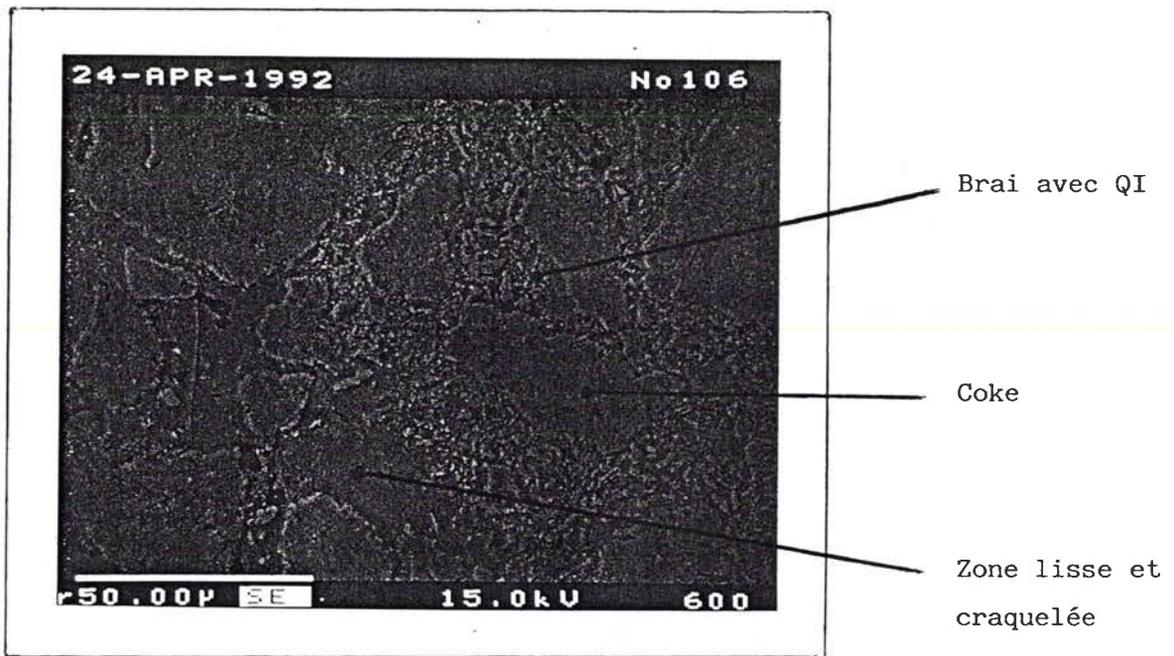


Figure III.9A: Image électronique de B70/C/18

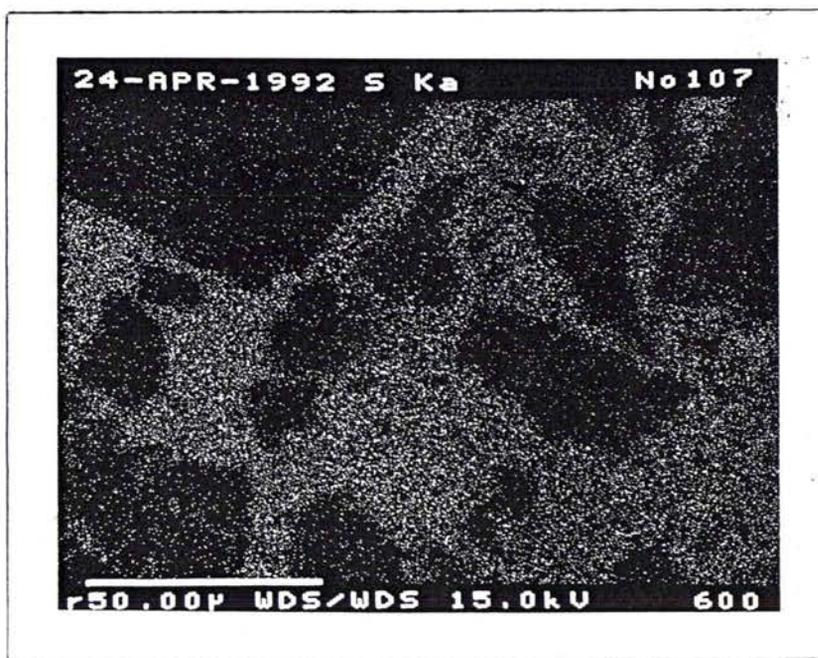


Figure III.9B: Image X de B70/C/18

	% de soufre des résidus	% de soufre dosé dans les zones lisses	% de soufre dosé dans le liant	% de soufre dosé dans le coke
B 70 / A / 0	0,43	/	0,368+/-0,037	0,122+/-0,009
B 70 / A / 9	0,65	1,209+/-0,035	0,796+/-0,070	0,339+/-0,011
B 70 / A / 18	3,85	4,245+/-0,053	3,39+/-0,026	0,326+/-0,021

Tableau III.17: Valeurs du dosage ponctuel du soufre par microsonde X des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre.

Ce tableau met clairement en évidence une forte augmentation de la concentration en soufre dans ces zones lisses. Les valeurs obtenues en divers points de la pastille avec une bonne reproductibilité, permettent de faire le parallèle avec les valeurs obtenues lors du dosage de la mésophase des résidus brai/soufre. Ces observations suggèrent que les mécanismes d'interaction du soufre sont similaires dans les deux cas mais ne conduisent pas dans nos conditions expérimentales à la formation de domaines anisotropes. Ces résultats confirment donc l'hypothèse de l'augmentation de la concentration en produits mésogènes induite par le soufre, formulée après l'examen par microscopie optique et mettent en évidence le rôle inhibiteur de croissance de mésophase du solide.

7) CONCLUSIONS

Les analyses thermiques (ATG et OPA) utilisées pour caractériser le comportement thermique des résidus de pyrolyse ne permettent pas de différencier clairement les brais et les cokes. Ceci est vraisemblablement à attribuer aux proportions brai/coke imposées par des contraintes industrielles. Cependant, la microscopie optique révèle l'apparition de zones hétérogènes, libres de QI, associées à des craquelures dans le cas des résidus traités avec 18% de soufre (plus rarement à 9%). Ces zones présentent de fortes concentrations en soufre et semblent induire une augmentation des propriétés mécaniques des graphites (15). Nous pouvons attribuer la formation de ces zones à des mécanismes similaires à ceux déjà expliqués pour la formation de domaines anisotropes, libres de QI, pour les mélanges brai/soufre.

E) ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES BRAI/COKE PAR MICROSCOPIE IN SITU

Cette étude a été réalisée à l'Institut Technologique d'Etude du Charbon et du Pétrole de Wroclaw (Pologne). L'objectif initial de cette étude était le suivi de la formation de mésophase au sein des mélanges brai/coke avec un intérêt plus particulier pour les phénomènes à l'interface brai/coke. En effet celle-ci étant le siège de phénomènes chimiques, nous avons cherché à voir si des différences notables de comportement étaient observables en fonction de l'origine des cokes et de la composition chimique de nos brais. Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 2, nos brais ne présentent que des domaines de type mosaïque ou mosaïque fine après traitement thermique. C'est pourquoi, nous avons été amené à utiliser un brai conduisant par traitement thermique à de larges domaines anisotropiques plus aisément observables dans nos conditions. L'utilisation du brai Ashland A240 (dont les caractéristiques sont données en annexe 10) permet une étude correcte de l'interface ou plus exactement de l'environnement proche de cette interface (A240/coke) en fonction de l'origine des cokes.

Les comportements thermiques du coke de pétrole A et du coke de brai C en mélange avec le brai A240 ont été suivis par microscopie in situ selon une loi de chauffe de 5°C/mn jusqu'à 420°C (conditions expérimentales détaillées en annexe 6). Nous constatons que l'évolution des textures optiques semble différenciées.

Cas des mélanges A240/coke A (figure sIII.10A à D).

Les premières sphérules apparaissent après 4 minutes à 420°C. Après 8 minutes, les sphérules sont encore de petites tailles entre les grains de coke et semblent croître plus rapidement à l'extérieur de ceux-ci. Après 20 minutes, toute la mésophase est coalescée à l'extérieur des grains de coke (photo B) alors qu'au même moment entre les grains, des sphérules peuvent encore être distinguées (photo A). Après 23 minutes (photo C), la coalescence n'est pas terminée entre les grains. Après 30 minutes, la texture optique n'évolue plus mais présente un faciès optique intéressant (photo D). En effet, l'interface brai/coke présente sur plus de 60 µm une auréole orientée axialement.

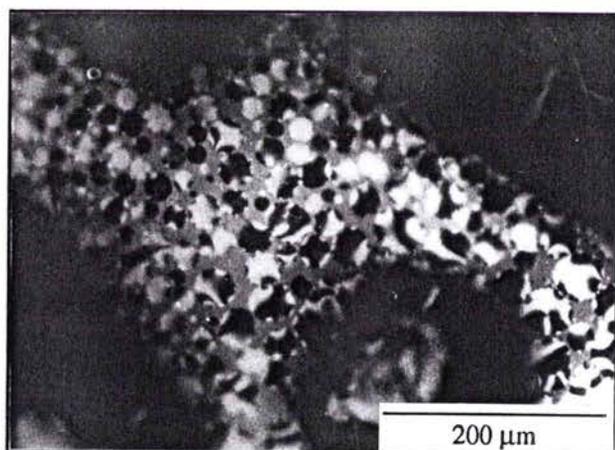


Photo A: A240/coke A après 20 minutes à 420°C

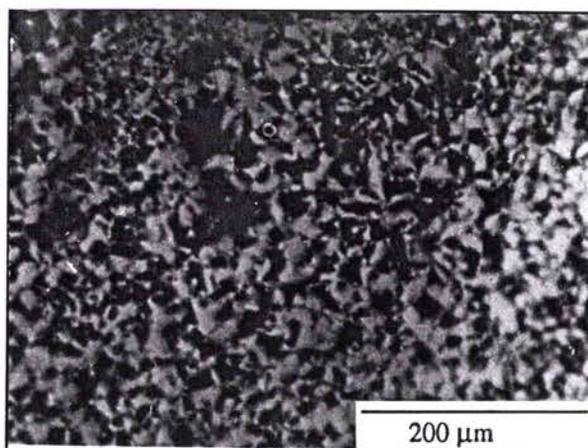


Photo B: A240/coke A après 20 minutes à 420°C

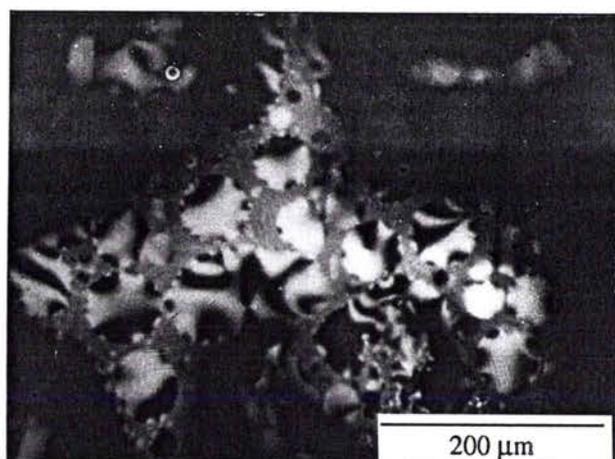


Photo C: A240/coke A après 23 minutes à 420°C

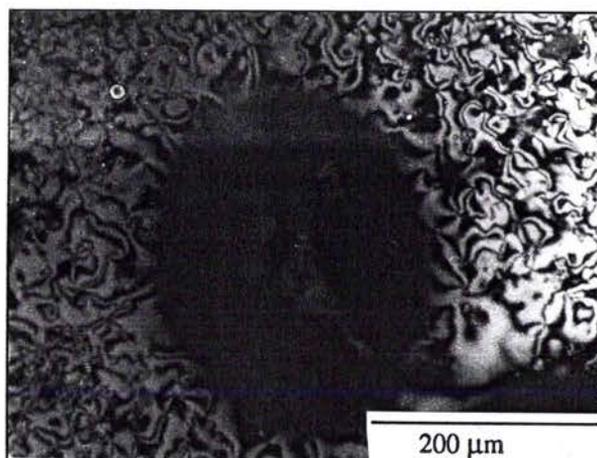


Photo D: A240/coke A après 70 minutes à 420°C

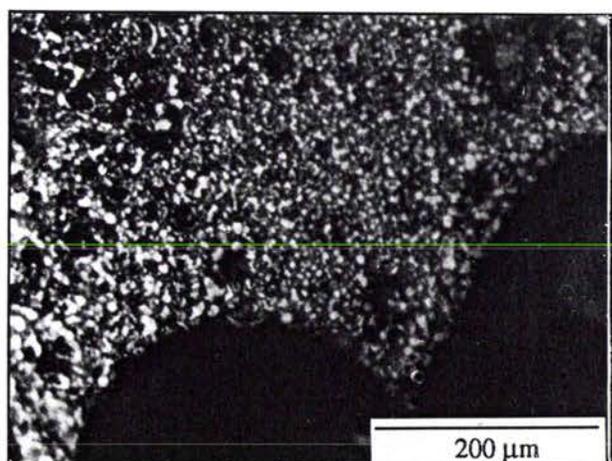


Photo E: A240/coke C après 8 minutes à 420°C

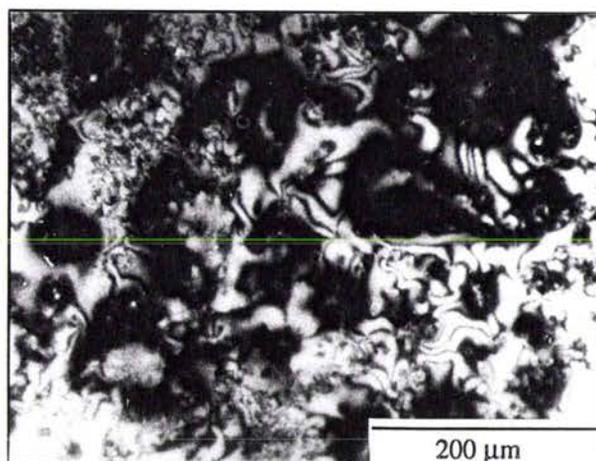


Photo F: A240/coke C après 40 minutes à 420°C

Figures III.10: Microscopie optique des résidus issus des mélanges A240/coke A ou coke C traités selon la loi de chauffe N°2

Cas des mélanges A240/coke C (Figures III.10E,F).

La mésophase apparaît environ 3 minutes après que le palier à 420°C soit atteint. Celle-ci semble quantitativement plus importante autour des grains de coke comme nous pouvons l'observer sur la photo E prise après 8 minutes. Après 20 minutes de traitement thermique, la texture optique de la photo F montre de larges domaines orientés autour des grains de coke et de plus petits domaines dans le reste du liant. L'allure optique finale est la même que dans le cas du coke de pétrole mais la cinétique de transformation semble plus rapide avec une évolution des textures optiques inversée. Rappelons que le coke de brai possède une composante dispersive de l'énergie de surface près de 10 fois supérieures à celle du coke A. Cependant, l'interprétation des phénomènes à l'interface brai/coke est délicate. En effet, nous n'avons pas pu réellement observer l'interface, celle-ci ne nous étant pas optiquement accessible pour des raisons de mise au point de l'objectif. La microscopie optique in situ nécessite de travailler sur des surfaces non polies et le mélange brai/coke représente un système hétérogène liquide/solide durant les premières étapes de la pyrolyse, entraînant des variations de niveaux et rendant la mise au point de l'ensemble de l'image difficile dans nos conditions.

Il est connu, que dans les pyrolyses brai/graphite, les particules de graphite peuvent induire une variation de l'anisotropie des solides finaux. Dans notre cas, il semble raisonnable de proposer un mécanisme similaire pour les deux cokes étudiés (A et C) présentant des morphologies et énergies de surfaces très différenciées. Dans le cas du coke A, possédant une basse énergie et une surface lisse et régulière, la mésophase se développe dans le brai plutôt qu'aux interfaces. Avec le coke C, par contre, la mésophase se développe plutôt à l'interface avec une cinétique de croissance plus rapide. En résumé, il semble peu raisonnable d'attribuer ces observations à un effet des adsorptions sélectives (au vu de la température du traitement thermique) par contre l'état de surface peut certainement être invoqué dans ce cas. Un coke à surface lisse défavorise la croissance de mésophase à l'interface et aussi retarde la croissance à plus longue distance. Un coke à surface rugueuse provoque l'effet inverse. Ceci ne peut, à l'heure actuelle, être simplement expliqué, mais n'est pas incompatible avec les études d'influences des solides sur la formation de mésophase. Ceci montre l'utilité de la détermination des morphologies de surface des cokes (par CGI). Cette étude mérite donc d'être approfondie.

F) CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement thermique des mélanges braï/coke/soufre dans des conditions de pyrolyse de type industrielle, avec l'objectif d'évaluer l'influence de l'addition de coke. Pour les trois cokes étudiés, nous avons mesuré l'énergie et la morphologie de surface des cokes par chromatographie gazeuse inverse. Dans une deuxième partie, nous avons utilisé une approche physico-chimique pour étudier les phénomènes chimiques à l'interface braï/coke, en procédant à l'extraction sélective des brais préalablement adsorbés sur les cokes. La troisième partie de ce chapitre concerne l'étude du comportement thermique des mélanges braï/coke/soufre par des méthodes plus classiques déjà employées dans le chapitre précédent (ATG, OPA, ..). Les textures optiques des solides résultants du traitement thermique ont également été étudiées. Enfin la microscopie optique sur banc chauffant nous a été utile pour préciser dans certains cas les cinétiques de formation des textures optiques en fonction des cokes utilisés.

Il nous est rapidement apparu au cours de cette étude que les solides ont des influences non négligeables sur les comportements thermiques des mélanges braï/coke. A côté de phénomènes purement physiques telles la diffusion dans les pores ou la mouillabilité, des phénomènes physicochimiques doivent être invoqués. C'est dans cette voie que nous avons orienté nos recherches. Les phénomènes d'adsorption, liés à l'énergie de surface des cokes peuvent aussi être à l'origine de la modification de la structure physique des brais et donc de leurs comportements thermiques. Il existe encore peu de méthodes permettant d'accéder à l'énergie de surface. Aussi avons nous utilisé la **chromatographie gazeuse en phase inverse** qui a déjà été appliquée avec succès pour l'étude des solides divisés et notamment des noirs de carbone. L'utilisation de cette technique nous a permis de déterminer:

- ↳ l'énergie de surface des cokes: dans ce cas, les trois cokes sont parfaitement différenciés avec des valeurs de γ_s^d (composante dispersive de l'énergie de surface) très élevées pour les cokes B et C;
- ↳ la morphologie de surface à l'échelle moléculaire: dans ce cas aussi, les résultats sont très différents. A possède une surface lisse et régulière, B est beaucoup plus rugueux et C présente

une surface rugueuse et certainement lamellaire. Cependant, seules les interactions solides-groupements alkylés ont été prises en compte dans notre étude. Ceci limite sensiblement les interprétations possibles et autorise seulement la discrimination entre les cokes;

↳ en collaboration avec Papirer et al, nous avons montré que l'état de surface des cokes avait aussi une grande importance sur leurs propriétés d'adsorption et que cette propriété était également discriminante pour les cokes étudiés.

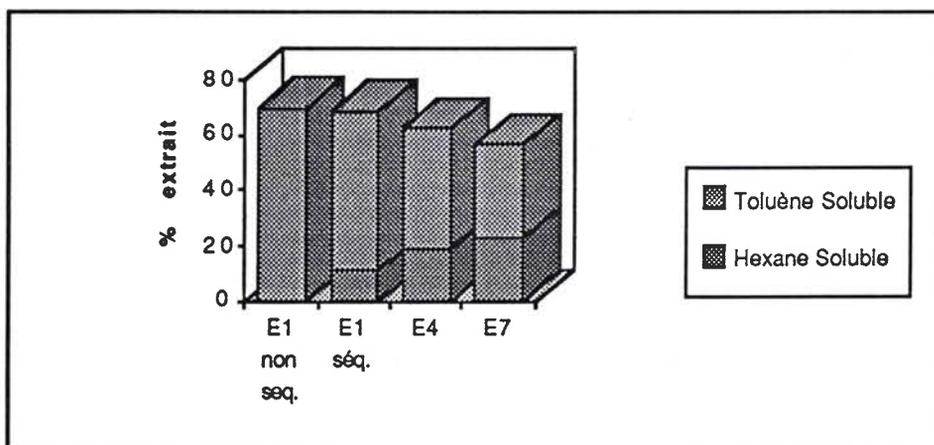
Les caractéristiques de surfaces déterminées pour les cokes peuvent déjà conduire à une différence de comportement lors des processus initiaux de malaxage. Pour préciser ce point, nous avons développé une méthode d'extraction par sonication des brais adsorbés sur les cokes. Nous avons choisi des conditions expérimentales les plus proches des procédés industriels pour l'étape de formation du cru. Le choix des solvants pour l'extraction (toluène et l'hexane) est motivé par plusieurs raisons:

- le toluène extrait les aromatiques lourds, notamment des molécules mésogènes, largement impliquées dans la formation de résidus carbonés;

- l'hexane permet la dissolution des fractions plus légères (aromatiques légers et/ou alkylés, aromatiques hétéroatomiques) qui peuvent être impliqués dans les phénomènes d'adsorption en surface des cokes ou entre les feuillets aromatiques. De plus, soulignons l'importance de cette fraction sur le comportement thermique du brai et notamment la forte réactivité au soufre (voir chapitre 2). Enfin, les fractions hexane solubles sont aisément analysables par des techniques classiques comme la GC/MS, RMN ou encore l'HPLC.

Quels que soient le brai et le coke utilisés, nous pouvons observer:

i) Une augmentation de la solubilité dans l'hexane, liée à une diminution du rendement d'extraction dans le toluène. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par la dissociation d'agrégats moléculaires constitués par des interactions π - π entre molécules aromatiques libérant des molécules hexane solubles. En effet, la fraction toluène soluble (incluant la fraction hexane soluble) du brai seul est sensiblement égale (aux erreurs expérimentales près) à la somme des fractions hexane et toluène solubles extraites en mode séquentiel sur les résidus brai/coke. L'histogramme suivant présente les résultats les plus intéressants;



ii) L'application d'une pression sur les résidus du traitement thermique augmente le rendement d'extraction à l'hexane dans tous les cas. L'effet d'une contrainte mécanique sur la constitution physique d'un brai ou d'un goudron a été mis en évidence (16). Dans ce cas, nous ne pouvons exclure des phénomènes de mécano-chimie dans le processus de fabrication au niveau des étapes de malaxage et de filage;

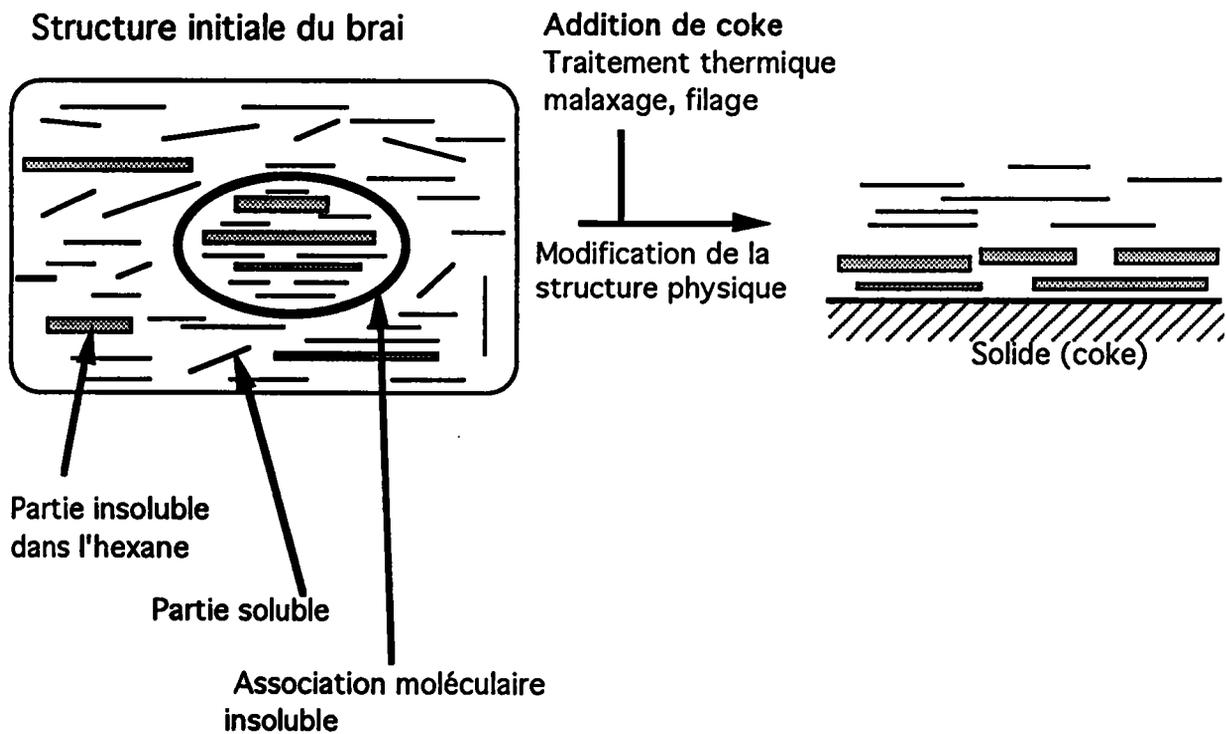
iii) L'évolution des rendements d'extraction dans l'hexane semble peu dépendante des caractéristiques des brais utilisés (KS, pourcentage de fraction légère) mais également des origines des cokes. Dans ce cas, il semble que dans le domaine de température étudié (températures inférieures à 140°C), les caractéristiques déterminées par CGI, comme l'énergie de surface, ne jouent pas un rôle prépondérant sur l'évolution du mélange;

iv) Par contre, une modification de la structure physique du brai se traduisant par une libération d'une quantité plus importante de molécules légères peut avoir lors du traitement thermique, des conséquences sur l'évolution de la viscosité du milieu par exemple et jouer un rôle important comme influencer la porosité par exemple. Ceci mérite une étude plus approfondie.

L'évolution de la solubilité des résidus étant logiquement liée à une modification de la composition chimique des fractions, nous avons procédé à l'analyse GC/MS de l'ensemble des fractions solubles. Nos principales conclusions sont alors:

i) Une modification dans le rapport de concentration des différentes molécules dosées avec une forte augmentation de la concentration en molécules légères et plus particulièrement le fluoranthène pour les résidus issus des brais 70, 90 et 90A. Il faut cependant noter une série de résultats totalement opposés à ces observations dans le cas du brai KS 80 qui ne peuvent dans l'état actuel de nos recherches être totalement expliqués. Cependant, l'ensemble des manipulations sur le brai KS 80 sont intéressantes car elles ont servi pour la mise au point de la méthodologie de l'extraction inverse;

ii) Une adsorption sélective en surface de molécules plus lourdes type hexane insolubles-toluène solubles peut certainement être invoquée. Ce type de phénomène a déjà été observé dans des techniques chromatographiques, comme l'extrographie où la séquence dissolution/adsorption du brai conduit à une adsorption sélective d'insoluble sur le support (silice ou alumine). L'ensemble de ces résultats pourrait être représenté par le schéma suivant:



La modification de la structure physique du brai entraîne sans doute des compositions chimiques différentielles de l'interface brai/coke vers le brai. Ce phénomène est d'une grande importance lors des traitements thermiques et notamment vers 400-500°C lors de la solidification du milieu. C'est pourquoi nous avons analysé par analyse thermique et microscopie optique le

comportement thermique des mélanges brai/coke et brai/coke/soufre. Nous avons choisi dans ce cadre, une pyrolyse lente de type industrielle (6°C/h) et une température finale de traitement thermique de 420°C permettant l'obtention de résidus solides mais également l'observation finale des textures optiques. D'une manière générale, les analyses thermiques ne permettent pas de discriminer clairement les résidus en fonction des origines différentes des cokes et notamment des critères définis par CGI. Cependant, l'examen des textures optiques permet de mettre en évidence des différences majeures entre les résidus. En effet, les résidus issus des mélanges initiaux brai/coke à 18 % de soufre (plus rarement à 9%) présentent des zones lisses hétérogènes, libres de QI, associées à des craquelures. L'apparition de ces zones semble liée à une modification des caractéristiques mécaniques des graphites (15). De plus, nous avons montré par dosage ponctuel que ces zones sont plus fortement concentrées en soufre (de 25 à 34%) ce qui suggère un certain parallèle entre l'effet assistance du soufre observé dans la formation de mésophase des mélanges brai/soufre et l'apparition de ces zones libres de QI. Cependant, ces zones ne présentent pas d'anisotropie et apparaissent généralement pour des concentrations de 18% en soufre (à comparer au 9% en soufre observé dans le chapitre 2 pour le développement de mésophase). Ceci suggère une consommation de soufre supérieure, justifiée par une augmentation de la concentration en structures légères du brai due à l'introduction de coke. De plus nous avons montré que ces molécules légères étaient largement impliquées dans le comportement thermique des mélanges brai/soufre. Il faut également noter que les résidus issus des mélanges brai 90/coke/soufre ne présentent jamais de zones lisses. Cette observation permet d'une part de confirmer l'effet inhibiteur des QI déjà observé au chapitre 2 et d'autre part de justifier le parallèle entre mécanisme d'apparition de la mésophase dans les mélanges brai/soufre et apparition de zones lisses, avec démixtion des QI dans les deux cas.

Les rôles de l'énergie et de la morphologie de surface des cokes ne peuvent être précisés par l'étude en microscopie optique, des résidus du traitement thermique, c'est pourquoi nous avons procédé à l'étude par microscopie optique in situ de la texture optique des mélanges brai/coke en banc chauffant. Les textures mosaïques et mosaïques fines obtenues après traitement thermique de nos brais n'étant pas les plus adaptées pour une étude de l'interface brai/coke dans les conditions utilisées, nous avons donc choisi dans ce cadre d'utiliser un brai A240 (libre de QI) permettant le développement de plus grands domaines anisotropiques et donc amplifiant les phénomènes éventuellement observés. Le développement de mésophase peut alors être

différencié en fonction du coke utilisé.

- Le coke de pétrole A, possédant un état de surface lisse à l'échelle moléculaire, favorise le développement de mésophase dans le brai mais pas à l'interface brai/coke.
- Le coke de brai C possédant un état de surface rugueux et/ou lamellaire à l'échelle moléculaire induit plutôt un développement de mésophase de l'interface vers le brai.

Ces résultats suggèrent donc une influence de la morphologie de surface des cokes.

En conclusion, nous mettons donc en évidence le rôle du facteur "morphologie de surface" sur le comportement thermique des brai/coke. Cependant, ces résultats intéressants doivent être confirmés par des études plus systématiques, en relation par exemple avec les critères d'études des interfaces définis récemment par Patrick (4).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1: G.R. ROMOVACEK, J.P. McCULLOUGH, J. PEROTTA, *Fuel*, **62**, 1236, (1983).
- 2: T. OBARA, T. YOKONO, Y. SANADA, H. MARSH, *Fuel*, **64**, 995, (1985)
- 3: K. LAFDI, S. BONNAMY, A. OBERLIN, *Carbon*, **28(5)**, 617, (1990).
- 4: J.W. PATRICK, *European Communities Report*, EUR13993N, (1992).
- 5: G. LIGNER, A. VIDAL, H. BALARD, E. PAPIRER, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 200, (1989).
- 6: E. PAPIRER, J. SCHULTZ, C. TURCHI, *Eur. Polym. J.*, **20(12)**, 1155, (1984).
- 7: J. KUCZINSKI, E. PAPIRER, *Eur. Polym.*, **27(7)**, 653, (1991).
- 8: E. PAPIRER, P. ROLAND, M. NARDIN, H. BALARD, *J. Colloid Interface Sci.*, **113(1)**, 62, (1986).
- 9: E. PAPIRER, G. LIGNER, A. VIDAL, H. BALARD, F. MAUSS, "Chemically Modified Oxyde Surface", Ed. E. LEYDEN, W.T. COLLINS, *Gordon Breach Sci. Publ.*, N.Y., 361, (1990).
- 10: E. PAPIRER, A. ECKHARDT, F. MULLER, J. YVON, *J. Mater. Sci.*, **25**, 5109, (1990).
- 11: C. KEMBALL, E.K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. A* **178**, 53, (1946).
- 12: F.M. FOWKES, *Ind. Eng. Chem.*, **56(12)**, 40, (1956).
- 13: G. LIGNER, M. SIDQI, J. JAGIELLO, H. BALARD, E. PAPIRER, *Chromatographia*, **29(1,2)**, 35, (1990).
- 14: M. SWISTEK, J.V. WEBER, *Analusis*, **19**, 191, (1991).
- 15: B. TAHON, *Communication personnelle*

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude du rôle du soufre sur le comportement thermique des brais et des mélanges brai/coke, précurseur de graphite. Les procédés industriels comportent trois étapes correspondant:

- au malaxage et au filage des produits aux environs de 140°C (mise en forme des produits);
- à la pyrolyse jusqu'à 800°C (formation des solides);
- à l'imprégnation et/ou la graphitisation jusqu'à 3000°C.

Nous nous sommes volontairement limités à l'étude des phénomènes se produisant pour des températures inférieures à 420°C (obtention des textures solides) et plus particulièrement durant la phase de malaxage et de filage pendant lesquelles se forme l'interface brai/coke. L'addition de soufre modifie le comportement thermique des mélanges à chacune de ces étapes. Il nous a semblé logique et nécessaire de scinder l'étude de la réactivité de ce milieu en deux parties principales qui sont:

- étude du comportement thermique des mélanges brai/soufre;
- étude du comportement thermique des mélanges brai/coke/soufre.

Dans la première partie, nos principaux axes de recherche concernaient l'étude de l'influence des pourcentages en soufre, des lois de chauffe ainsi que des caractéristiques chimiques des brais. L'évolution des structures soufrées au cours du traitement thermique a également été suivie. Nos principales conclusions dans ce domaine sont:

↳ un pourcentage en soufre compris entre 9 et 11% provoque pour un brai de KS 80 une transition sol-gel responsable d'une profonde modification du comportement thermique des brais. Pour des pourcentages supérieurs, nous avons établi les relations permettant de prévoir, en fonction du pourcentage initial en soufre, la masse carbonée résiduelle à 950°C ainsi que le pourcentage en soufre résiduel de ces résidus. Cependant, pour des brais possédant une plus importante fraction légère (par exemple le brai KS 70), ce pourcentage en soufre sera déplacé

vers des valeurs supérieures. En effet, nous avons montré la très forte réactivité de ces fractions vis à vis du soufre entraînant une consommation supérieure de soufre (par des réactions de déshydrogénation);

↳ les lois de chauffe doivent être adaptées en fonction de certains critères chimiques comme par exemple le pourcentage en fraction légère. Une montée rapide en température jusqu'aux environs de 260°C suivi d'un palier en isotherme de quelques heures permet une déshydrogénation maximale et une incorporation de soufre optimale par réticulation. Ceci permet l'augmentation de la masse carbonée après pyrolyse et l'évolution du soufre vers des formes thermiquement plus stables. Son rôle sur l'évolution des textures optiques des solides sera alors amplifié. Nous reviendrons sur ce point dans la suite;

↳ le soufre favorise (dans des conditions de pyrolyse industrielle), la formation de solide à texture optique anisotrope. Nous avons clairement montré que le soufre retarde la formation de mésophase dans un premier temps (cinétique lente de réaction du soufre), mais permet ensuite l'apparition de plus grands domaines anisotropiques (plus fortement concentrés en soufre);

↳ dans tous les cas 60 à 80% du soufre initial se retrouve sous forme H₂S après traitement thermique pour des températures inférieures à 300°C;

↳ la conversion des liaisons sulfurées organiques (initialement sulfure) en structures thermiquement stables (type thiophénique) est favorisée par les lois de chauffe avec traitement en isotherme vers 260°C et 350°C. Nous avons adapté l'analyse spectroscopique (XPS) pour la détermination de la forme du soufre dans les résidus de pyrolyse. Nous avons comparé les résultats avec des méthodes d'analyses thermiques plus facilement accessibles en routine comme l'APO. Nous avons montré pour les solides obtenus à 420°C, que 70% du soufre se trouvait incorporé dans des structures thiophéniques très condensées. Ces résultats sont importants d'un point de vue fondamental, notamment pour le suivi de l'évolution des fonctions sulfurées organiques dans les procédés industriels. L'utilisation massive de soufre nécessite la

connaissance de tous les processus de conversions afin de lutter le plus efficacement possible pour la protection de l'environnement.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressé, sur la base des résultats du chapitre précédent, au comportement thermique des mélanges brai/coke/soufre. Il est connu que l'introduction d'un solide (dans notre cas du coke) perturbe le comportement thermique des brais. De plus, les propriétés physiques des solides résultants du traitement thermique sont en partie liés à l'évolution des interfaces brai/coke. Nous avons utilisé une approche physico-chimique des phénomènes aux interfaces. Nous avons clairement démontré, dans ce travail, que les cokes pouvaient être différenciés par CGI par la mesure de leurs énergies de surface et la détermination de leurs morphologies de surface. Nous avons ensuite développé une méthode chimique, l'extraction inverse, mettant en évidence une modification de la structure physique des brais adsorbés par augmentation de la fraction légère. Conformément aux conclusions précédentes, un pourcentage de soufre supérieur est alors nécessaire. C'est pourquoi nous avons montré que l'addition de 18% de soufre en poids permettait l'apparition d'hétérogénéités optiques liées à l'augmentation des caractéristiques mécaniques des graphites. Enfin, nous avons corrélié par microscopie optique in situ sur banc chauffant, la cinétique de formation des textures optiques et les critères morphologiques.

L'ensemble des résultats de ce travail peut permettre une meilleure compréhension de l'évolution aux interfaces brai/coke. Toutes les études précédentes ont généralement été axées sur leurs caractérisations après traitement thermique. Nous montrons que la formation de l'interface (phase de malaxage) correspond déjà à une modification de la structure des brais (libération de molécules aromatiques légères). Ceci joue un rôle important sur le comportement thermique des brais se traduisant par une consommation de soufre supérieure permettant le développement de domaines d'apparences lisses, craquelés, libres de QI. Nous avons rapproché l'apparition de ces zones hétérogènes de celles observées en microscopie optique des mélanges brai/soufre. Tous les résultats de ce travail peuvent être utilisés dans la conduite des processus industriels:

- pour le choix et la caractérisation des produits de départ;
- pour le choix des lois de chauffe en vue d'optimiser l'utilisation éventuelle du soufre.

ANNEXES

ANNEXE 1

L'EXTROGRAPHIE

70 grammes d'alumine sont activés à 110°C pendant 1 heure. 15 grammes d'un résidu broyé inférieur à 200 µm, sont dissous dans du dichlorométhane auquel on ajoute le support. Après homogénéisation, par rotation d'un ballon au rotavapor, le solvant est éliminé sous pression réduite. La charge est alors versée dans une colonne chromatographique (dimension en cm 100x2,5) pouvant supporter une pression maximum d'azote de 2 bars. Les solvants sont alors introduits séquentiellement dans la colonne et poussés sous azote.

ANNEXE 2

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON ET DU CARBONE 13

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de 400 MHz. Quelques mg d'échantillon sont dissous dans CDCl₃, utilisé comme solvant et l'acétylacétonate de fer comme relaxant. Le programme "inversed gated decoupling" a été utilisé pour rendre les spectres semi quantitatifs.

ANNEXE 3

L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les essais ont été réalisés sur un système de thermoanalyse SETARAM TG92 constitué: de l'appareil de commande et d'exploitation et d'une série de cellule reliées à l'imprimante. Les mesures sont effectuées de 20 à 950°C à 20°C/mn sur 20 à 40 mg d'échantillon sous courant d'azote (130 ml/m)

ANNEXE 4**CONDITIONS EXPERIMENTALES DES PYROLYSES**

15 à 20 grammes de mélanges brai/soufre sont introduits dans un tube en pyrex dans lequel est placé une tige d'agitation en acier. Un moteur placé au dessus du four assure l'homogénéisation par une rotation à 300 tours/mn. L'étanchéité du système est assurée par un bouchon muni de deux entrées/sorties. Ceci permet d'une part le balayage d'azote (60 ml/mn) et d'autre part une voie de récupération des goudrons et de l'hydrogène sulfuré. Cette dernière est constituée par un réfrigérant suivi d'un ballon plongeant dans un mélange acétone-carboglace assurant une température d'environ -50°C . La dernière partie de la chaîne de récupération est constituée par une solution d'acétate de cadmium dans laquelle on fait barboter tous les gaz légers qui ne se sont pas condensés dans la partie précédente. Ce barbotage va permettre de piéger H_2S en formant un précipité de CdS. Les produits non condensables à -50°C ne sont pas récupérés. Le schéma du montage expérimental apparait ci-dessous.

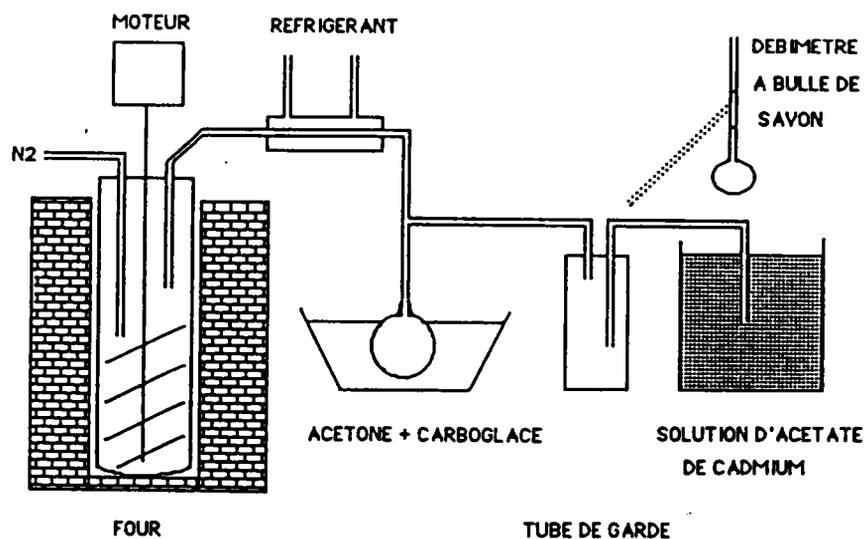


Schéma du montage expérimental

ANNEXE 5

PROTOCOLE D'EXTRACTION NMP

Un gramme de brai, introduit dans un erlen, est additionné de 25 ml de N méthyl pyrrolidinone. Le mélange est chauffé à reflux (204°C) pendant 30 minutes. La filtration sur papier est effectuée à chaud. Le résidu est lavé avec 50 ml de NMP bouillante puis 40 ml d'eau légèrement acidifiée (H_2SO_4 10^{-2}N). Le résidu insoluble est placé à l'étuve à 120°C. Le bilan d'extraction est alors effectué à poids constant.

ANNEXE 6

MICROSCOPIE OPTIQUE SUR BANC CHAUFFANT

Le système est constitué par une platine chauffante Leitz 1350 refroidie par eau, montée sur un microscope Leitz Orthoplan. La combinaison des différents objectifs permet un grossissement compris entre 160 et 300. Le microscope est équipé d'un appareil photo M35 avec déclenchement automatique pour des temps compris entre 0,5 et 120 secondes.

2,5 à 5 mg d'échantillon sont placés sur un disque plat posé sur un thermocouple et entouré par deux résistances. La chambre de pyrolyse est alors scellée avec un opercule de quartz et balayé par un courant d'argon pendant l'expérience.

ANNEXE 7

EXTRACTION AU SOLVANT SELECTIF PAR SONICATION

1 gramme de brai inférieur à 200 μm est mélangé à 40 ml de solvant et soniqué dans un bain à ultrasons (SONOCLEAN type ref.RK 103H) pendant 15 minutes à température ambiante puis

filtré sur filtre Millipore de 8 μm . Le solvant de la fraction soluble est éliminé au "rotavapor" sous pression réduite puis l'échantillon est séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

Les mélanges brai/coke sont effectués à froid entre 70% de coke et 30% de brai en poids puis chauffés sous agitation à 140°C pendant 55 minutes à 6°C/mn. Après refroidissement, le résidu est broyé inférieur à 200 μm . Une partie des résidus est alors extraite au solvant et l'autre partie est mise sous presse (8t/cm²) pendant 10 minutes. Dans ce cas la pastille obtenue est alors broyée et tamisée inférieure à 200 μm avant d'être solubilisée.

ANNEXE 8

LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Chromatographe HP 5890B équipé d'une colonne Ultra 2 de 25 mètres

Phase stationnaire de la colonne: méthyl silicone

Température initiale: 60°C pendant 3 minutes

Température finale: 300°C pendant 10 minutes

Température de l'injecteur: 300°C

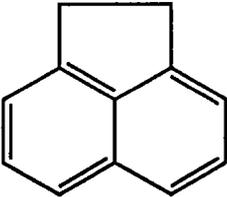
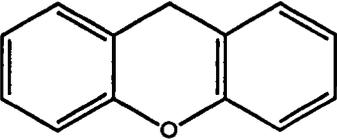
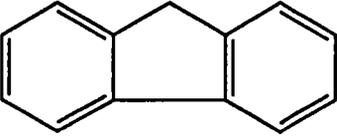
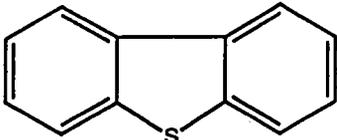
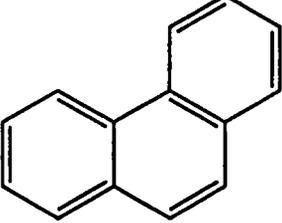
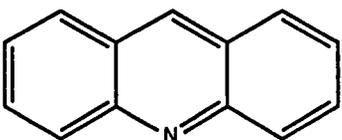
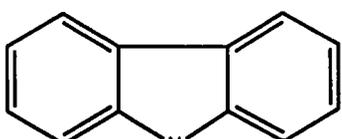
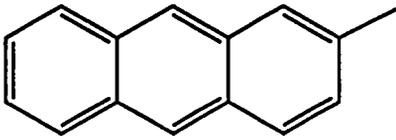
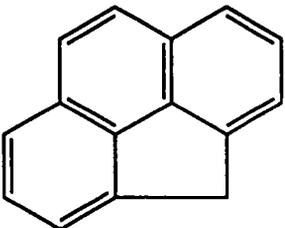
Température du détecteur: 280°C

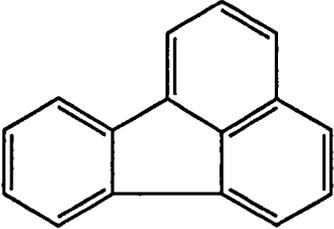
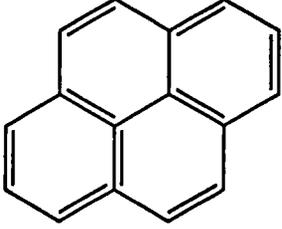
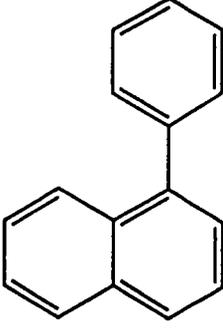
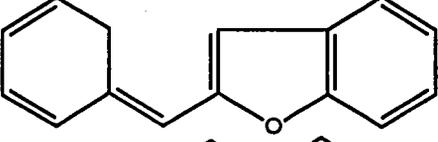
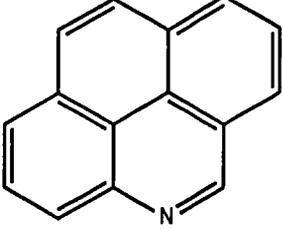
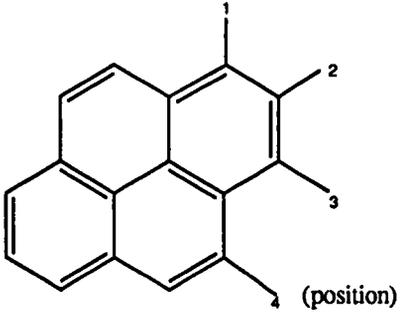
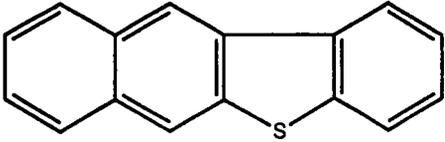
Volume injecté: 0,5 μl (solution de 10 mg/ml de dichlorométhane)

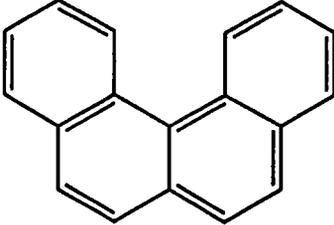
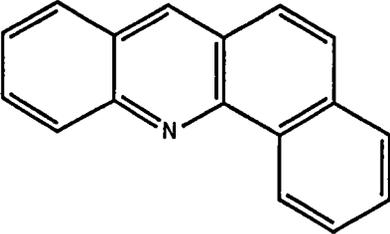
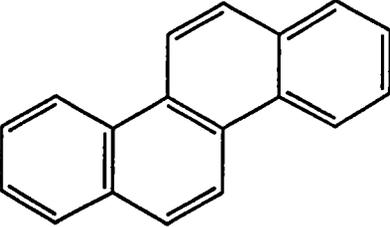
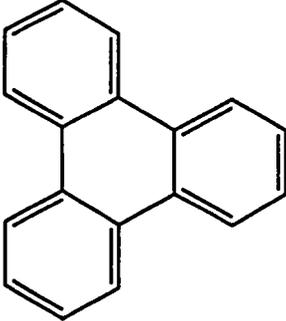
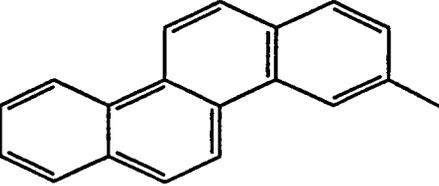
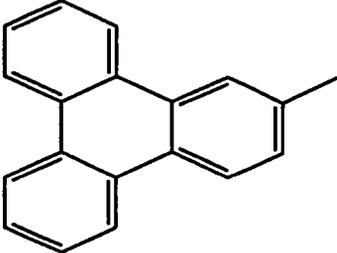
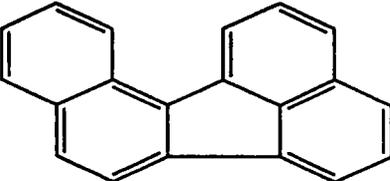
Spectromètre de masse HP 5971A

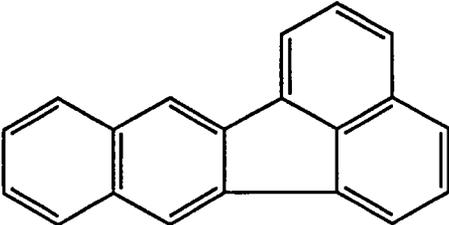
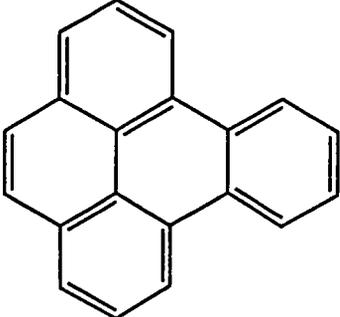
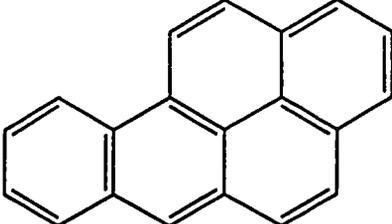
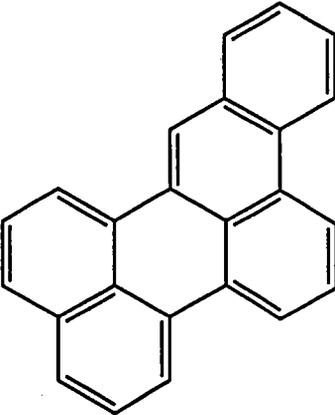
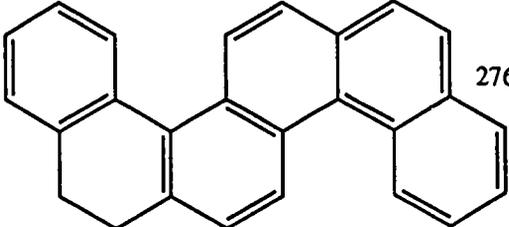
ANNEXE 9

Les masses molaires et les formules développées correspondant aux molécules du tableau III.18 sont reportées sur les pages suivantes.

Numéros	Molécules	Formules développées	Masses moléculaires
1	Acénaphthène		154,21
2	Dibenzofuranne		168,20
3	Fluorène		166,22
4	Dibenzo thiophène		182,26
5	Phénanthrène		178,24
6	Acridine		179,22
7	Carbazole		167,21
8	2 méthyl anthracène		192,24
9	Penta cyclo phénanthrène		190,24

10	Fluoranthène		202,26
11	Pyrène		202,26
12	Phényl 1 naphthalène		204,28
13	Benzo naphtho furan		220,29
14	Azapyrène		204,26
15	(Méthyl) pyrène		216,29
16	Benzo naphtho thiophène		236,35

17	Benzo[c]phénanthrène		228,29
18	Benzo[c]acridine		217,29
19	Chrysène		228,29
20	Triphénylène		228,29
21	3 Méthyl chrysène		242,32
22	2 Méthyl triphénylène		242,32
23	Benzo[<i>ij</i>]fluoranthène		252,31

- 24 Benzo[k]fluoranthène  252,31
- 25 Pérylène  252,31
- 26 Benzo[a]pyrène  252,31
- 27 1,2 Benzo pérylène  302,38
- 28 Di benzo[d,e,f,m,n,o]chrysène  276,34

ANNEXE 10

HPLC SUR SILICE GREFFEE

Colonne utilisée: TCP (tétrachlorophtalimide)

Cette silice greffée sépare par individu les molécules ayant 2 à 6 noyaux aromatiques c'est à dire permet l'analyse de la fraction F1 d'extrographie ou des fractions hexane solubles.

Phase mobile: 15 minute à 100% hexane, 30 minutes pour aller à 100% CH₂Cl₂

Débit de solvant: 1 ml/mn

Détection UV à 254 nm

ANNEXE 11

CARACTERISTIQUES DU BRAI ASHLAND A240

A240 est un brai pétrolier de masse moyenne 430 (déterminée par VPO dans la pyridine). Il ne possède pratiquement pas de QI primaire et son analyse élémentaire est la suivante:

C: 91,1%

H: 5,4%

O: 0,53%

N: 0,19%

S: 2,4%

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Résumé des différentes techniques d'analyses des brais abordées dans ce chapitre	26
Tableau I.2: Découpage du spectre en RMN du proton (144).	28
Tableau I.3: Découpage du spectre en RMN en carbone 13 (143).	28
Tableau I.4: Exemple de composés modèles et leurs températures de formation d'H ₂ S à une vitesse de chauffe de 5°C/min.	48
Tableau II.1: Quelques caractéristiques physico-chimiques des brais étudiés.	48
Tableau II.2: Séquence de solvants utilisée en extrographie et familles chimiques séparées.	49
Tableau II.3: Résultats pondéraux des fractions d'extrographie (Résidu: masse de brai restée sur la colonne et non extrait au solvant).	49
Tableau II.4: Analyses élémentaires des brais et de leurs fractions d'extrographie.	50
Tableau II.5: Facteur d'aromaticité (Fa) des fractions d'extrographie calculé par RMN du proton.	51
Tableau II.6: Facteur d'aromaticité des fractions F1 d'extrographie calculé par RMN du C13	52
Tableau II.7: ATG des brais et de leurs fractions d'extrographie. Pourcentage de résidu déterminé à 950°C.	52
Tableau II.8: Bilan massique des manipulations.	55
Tableau II.9: Analyses élémentaires des résidus du traitement thermique.	56
Tableau II.10: Evolution du carbone et du soufre des résidus B1 à B12 mesurés par APO.	60
Tableau II.11: Nomenclature et lois de chauffe utilisées.	66
Tableau II.12: Bilan massique des manipulations à différentes lois de chauffe.	66
Tableau II.13: Analyse élémentaire des résidus des différents traitements thermiques.	67
Tableau II.14: APO des résidus des différents traitements thermiques.	70
Tableau II.15: Bilans massiques des manipulations effectuées à 420°C avec différents brais.	73
Tableau II.16: Analyses élémentaires des résidus du traitement thermique à 420°C.	74
Tableau II.17: Résultats obtenus par ATG sur les résidus du traitement thermique à 420°C.	75
Tableau II.18: Evolution des fractions d'APO des résidus du traitement thermique à 420°C.	76
Tableau II.19. Evolution du pourcentage en soufre par dosage ponctuel par microsonde X.	83
Tableau II.20: Bilan massique des manipulations brai-QI-soufre.	84
Tableau II.21 : Analyse élémentaire des résidus brai/QI/soufre	84
Tableau II.22 : Résultats obtenus par ATG sur les résidus des mélanges brai KS 70-QI-soufre	85
Tableau II.23 : Evolution du carbone et du soufre mesurée par APO des résidus.	85
Tableau II.24: Pourcentage de résidus mesuré après traitement thermique sous air du brai seul et en mélange avec 9% de soufre en poids.	89
Tableau II.25: Evolution du pourcentage d'insolubles dans la NMP en fonction de la température.	90
Tableau II.26: Analyses élémentaires des résidus NMP insolubles.	91

Tableau II.27: Pertes de masse mesurées par ATG à 950°C sur les extraits NMP insolubles.	92
Tableau II.28: Evolution du carbone et du soufre des extraits A à F du KS 70 mesurées par APO	94
Tableau II.29: Rendement du traitement thermique des fractions F1 et F2 d'extrographie.	97
Tableau II.30: Rendement d'extraction à la NMP des fractions d'extrographie traitées thermiquement.	98
Tableau II.31: Analyse centésimale des extraits insolubles issus des fractions d'extrographie traitées avec 9% de soufre en poids.	99
Tableau II.32: Masses résiduelles des extraits NMP insolubles des fractions d'extrographie mesurées par ATG.	99
Tableau II.33: Evolution par APO du carbone et du soufre des extraits NMP insolubles issus du traitement thermique des fractions d'extrographie mélangées à 9% de soufre en poids.	100
Tableau II.34: Pourcentages de soufre sous forme sulfure et thiophénique dans les extraits NMP insolubles.	108
Tableau II.35: Résultats du dosage des structures soufrées par XPS.	111
Tableau II.36: Comparatif des résultats du dosage des différentes formes du soufre dans les brais par XPS, RPT et APO.	113
Tableau II.37: Evolution de la viscosité (en cp) du brai KS 80 et du brai en mélange avec 9 et 18% de soufre.	115
Tableau II.38: Masses moyenne de quelques résidus mesurées par VPO dans la pyridine à dilution infinie.	118
Tableau III.1: Analyses des cokes	124
Tableau III.2: Valeurs des énergies de surface des trois cokes (Gamma SD) déterminées à 200°C	130
Tableau III.3: Indices de morphologie des cokes exprimés en pourcentage (Mesures effectuées à 200°C)	131
Tableau III.4: Evolution du Gamma SD (en mJ/m^2) des trois cokes en fonction du degré de ramification des sondes alcanes (Mesures effectuées à 200°C).	132
Tableau III.5: Tableau récapitulatif des manipulations effectuées	138
Tableau III.6: Classes chimiques extraites du brai en fonction du solvant utilisé.	139
Tableau III.7: Rendement d'extraction des fractions solubles des manipulations E0 à E9 exprimé par rapport à 100% de brai.	139
Tableau III.8: Principales molécules des fractions hexane solubles dosées par CG/MS et leurs fractions molaires	141
Tableau III.9: Rendements d'extraction à l'hexane des brais 70, 90 et 90A adsorbés sur les cokes A, B ou C. (Légende: TT signifie traité thermiquement et TP signifie traité thermiquement puis pressé)	145
Tableau III.10: Molécules détectées et dosées par GC/MS dans les fractions hexane solubles du brai KS 70 adsorbé sur différents cokes.	146

Tableau III.11: Rendements d'extraction à l'hexane du brai KS 70 adsorbés sur les cokes A, B et C dans des rapports en poids 5/95.	147
Tableau III.12: Molécules détectées et dosées par GC/MS dans les fractions hexane solubles issus des mélanges brai 70/coke dans un rapport 5/95 en poids	148
Tableau III.13: Bilan matière des manipulations brai/coke/soufre.	150
Tableau III.14: Analyses élémentaires des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre.	151
Tableau III.15: ATG des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre	152
Tableau III.16: Evolution du carbone et du soufre des résidus brai/coke/soufre mesurée par APO	154
Tableau III.17: Valeurs du dosage ponctuel du soufre par microsonde X des résidus issus des mélanges brai/coke/soufre.	159

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Bilan massique de la distillation des goudrons.	5
Figure I.2: Production et utilisation des brais (9).	6
Figure I.3: Distribution des masses molaires d'un brai, mesurées par chromatographie par perméation de gel dans la quinoléine (7).	7
Figure I.4. Utilisations industrielles des brais (9).	8
Figure I.5: Schéma général de la fabrication du graphite.	9
Figure I.6: Evolution de la viscosité apparente d'un brai de houille lors de la pyrolyse (12).	10
Figure I.7: Concentration radicalaire dans un brai charbonnier pyrolysé, mesurée en RPE, à une vitesse de chauffe de 1°C/mn (14).	10
Figure I.8: Evolution des structures carbonées durant la pyrolyse.	11
Figure I.9a: Sphérules de mésophase dans un brai traité thermiquement à 420°C.	12
Figure I.9b: Mésophase massive (à droite) avec matrice isotrope.	12
Figure I.10: Evolution des structures carbonées du stade coke au graphite. (selon 22)	12
Figure I.11: Modèle de mésophase constituée par des molécules mésogènes. (selon 22)	13
Figure I.12: Représentation de la texture d'un noir de carbone (54).	15
Figure I.13: Structures des composés obtenus par pyrolyse à 350°C pendant 5 heures des mélanges pyrène/soufre (a) et chrysène/soufre (b) (79).	18
Figure I.14: Structures des composés obtenus par pyrolyse à 500°C des mélanges pyrène/soufre et chrysène/soufre préalablement traités à 350°C (79).	19
Figure I.15: Exemple de protocole analytique d'étude de dérivés charbonniers (146).	23
Figure I.16: Réaction d'aromatization des aryls oligomères en fonction de la température (88).	25
Figure I.17: Formule permettant le calcul de l'index de rétention et correspondance entre index de rétention et nombre de noyaux aromatiques d'un composé.	27
Figure I.18: Schéma de la microsonde LAMMA 500.	29
Figure I.19: Schéma de la microsonde FTMS 2000.	30
Figure I.20: Spectre ESCA du soufre 2p d'un asphaltène pétrolier et sa déconvolution en soufre sous forme sulfure et soufre sous forme organique.	34
Figure I.21: Aspect du spectre d'adsorption d'un élément au voisinage d'une arête K. Domaine d'étude du XANES et de l'EXAFS.	35

Figure I.22: Spectres XANES (A) et dérivée troisième (B) du dibenzothiophène, dibenzylsulfide et d'un mélange 50/50 des deux (128).	36
Figure II.1: Exemples de mécanismes d'action du soufre dans les brais	48
Figure II.2: Evolutions des rapports H/C et S/C des résidus en fonction du pourcentage en soufre initial.	56
Figure II.3: Spectres IRTF des résidus du traitement thermique	57
Figure II.4: Evolution du pourcentage de résidu carboné à 950°C par ATG pour B1 à B12.	58
Figure II.5: Courbes ATG des résidus B0 à B12	58
Figure II.6: Evolution du soufre des résidus B1 à B12 par APO	61
Figure II.7: Spectres FTMS de quelques résidus du traitement thermique	62
Figure II.8: ACP des mélanges brai/soufre en fonction des variables 1 à 21	63
Figure II.9: ACP des résidus selon les axes 1, 2 et 1, 3	64
Figure II.10: ATG des résidus des différents traitements thermiques.	68
Figure II.11: Courbes dérivées des pertes de masse des mélanges M0, M9 et M18.	69
Figure II.12: Evolution du soufre par APO des résidus à 9 et 18% de soufre initial issus des lois de chauffe n° 1 à 5.	72
Figure II.13 : Evolution du soufre des résidus B70/0, B70/9 et B70/18 par APO.	78
Figure II.14A, B, C: Microscopie optique des résidus B70/0, B80/0 et B90/0	80
Figure II.15A, B, C: Microscopie optique des résidus B70/9, B80/9 et B90/9	81
Figure II.16A, B, C: Microscopie optique des résidus B70/QI/0, B70/QI/9 et B70/QI/18	87
Figure II.17: Evolution des rendements d'extraction des insolubles à la NMP issus du traitement thermique avec et sans soufre du brai KS 70.	90
Figure II.18: Thermogramme obtenu par ATG de l'échantillon NMP insoluble traité thermiquement à 425°C avec 9% de soufre en poids	93
Figure II.19: Spectre de masse de la NMP seule.	93
Figure II.20: Spectre de masse de l'échantillon F traité avec 9% de soufre.	93
Figure II.21: Loi de chauffe utilisée en APO et spectres du carbone et du soufre	94
Figure II.22: Loi de chauffe utilisée en APO et spectres du carbone et du soufre de l'échantillon E traité avec 9% de soufre en poids	94
Figure II.23: Histogramme montrant l'évolution des fractions F3 et F4 du soufre des extraits NMP insolubles.	96
Figure II.24: Microscopie optique du brai 70 avec et sans soufre, traité selon la loi de chauffe N°1	104
Figure II.25: Microscopie optique des brais 70, 80, 90A traités thermiquement selon les lois de chauffe N°1 (rapide) ou N°2 (lente), avec ou sans soufre	105
Figure II.26: Spectre XPS de l'échantillon NMP insoluble traité à 350°C et sa déconvolution en 4 signaux	108
Figure II.27: Courbe de l'évolution des signaux à 164,1 et 163,3 eV rapportée à l'aire totale mesurée par XPS	108
Figure II.28: Courbe de l'évolution des signaux à 164,1 et 163,3 eV rapportée à l'aire totale mesurée par XPS.	109

Figure II.29: Spectre XPS des échantillons B16 et B80/18	111
Figure II.30: Schéma possible d'évolution des structures soufrées en fonction de la température.	112
Figure II.31: Spectres RPT des échantillons B16 et B80/18 obtenus sous 150 bars d'hydrogène	112
Figure III.1: Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de méthyl des alcanes ramifiés. (Mesures effectuées à 200°C pour les cokes B et C et à 50°C pour le coke de pétrole A)	132
Figure III.2: Microscopie électronique à balayage des cokes A, B et C (grandissement X20000)	134
Figure III.3: Microscopie électronique à balayage des cokes A, B et C (grandissement X100000)	135
Figure III.4: Chromatogrammes des fractions hexane soluble de E2 (brai KS 80 seul) et de E5 (brai KS 80/coke C)	142
Figure III.5: Evolution des masses résiduelles des fractions hexane et toluène solubles déterminées à 950°C par ATG	143
Figure III.6: Chromatogramme HPLC sur silice greffée des fractions hexane solubles (colonne TCP)	144
Figure III.7: Microscopie optique des résidus B70/A/0, B70/C/0 et B90/C/0	156
Figure III.8: Microscopie optique des résidus B70/A/18, B70/C/18 et B90/C/18	157
Figure III.9A: Image électronique de B70/C/18	159
Figure III.9B: Image X de B70/C/18	159
Figure III.10: Microscopie optique des résidus issus des mélanges A240/coke A ou coke C traités selon la loi de chauffe N°2	161

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1: L'EXTROGRAPHIE

**ANNEXE 2: RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON ET DU
CARBONE 13**

ANNEXE 3: L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

ANNEXE 4: CONDITIONS EXPERIMENTALES DES PYROLYSES

ANNEXE 5: PROTOCOLE D'EXTRACTION NMP

ANNEXE 6: MICROSCOPIE OPTIQUE SUR BANC CHAUFFANT

ANNEXE 7: EXTRACTION AU SOLVANT SELECTIF PAR SONICATION

**ANNEXE 8: LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE
DE MASSE**

ANNEXE 9: FORMULES DEVELOPPEES DES MOLECULES DU TABLEAU III.8

ANNEXE 10: HPLC SUR SILICE GREFFEE

ANNEXE 11: CARACTERISTIQUES DU BRAI ASHLAND A240

RESUME DE THESE

Les brais charbonniers, issus de la distillation des goudrons de cokéfaction, sont des mélanges complexes constitués majoritairement de structures aromatiques. Le comportement thermique de ce milieu peut être modulé par l'utilisation d'additifs comme le soufre. Les propriétés physiques et chimiques des solides résultants du traitement thermique peuvent être fortement modifiées et sont étroitement liées aux caractéristiques des produits utilisés et aux conditions de la pyrolyse. Ce travail est une étude systématique des facteurs pouvant modifier le comportement thermique des mélanges brai/coke précurseurs des matériaux graphités comme la composition chimique des brais, le pourcentage en soufre introduit, les lois de chauffe utilisées ou encore l'origine et les propriétés des cokes.

Pour mieux évaluer l'influence de chaque facteur, nous avons divisé notre travail en deux parties. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement thermique des mélanges brai/soufre. Différents brais d'origines commerciales ont été utilisés. Nous avons montré que l'addition de 9 à 11% de soufre en poids pour un brai de KS 80 provoquait une transition sol-gel responsable d'une augmentation du résidu carboné et d'une stabilité thermique accrue des fonctions soufrées. Nous avons également défini les conditions d'un traitement thermique permettant l'augmentation des caractéristiques précédemment citées. Dans ce cadre, l'apport bénéfique d'un palier en isotherme de quelques heures pour une température comprise entre 250 et 300°C a été mis en évidence. Celui-ci permet une déshydrogénation des brais plus complète avec évolution d' H_2S . D'une manière plus générale, nous avons clairement démontré l'effet bénéfique du soufre sur la formation de mésophase et donc sur les textures optiques. Nous avons défini les critères permettant de relier la réactivité thermique des mélanges à la composition chimique des brais et notamment nous avons précisé le rôle joué par la fraction légère du brai durant le traitement thermique et le rôle des QI sur l'évolution des textures optiques. L'utilisation des techniques spectroscopiques et thermiques nous a permis de suivre l'évolution des structures soufrées organiques et leurs stabilités en fonction de la température. Nous avons montré que la conversion du soufre sous forme sulfure organique en soufre thiophénique intervenait entre 300 et 425°C pour une pyrolyse de type industrielle à 6°C/h. Dans ce cas, 70% du soufre se retrouvent dans des structures thiophéniques condensées, thermiquement stables jusqu'à 1200°C.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de l'addition de coke sur la texture physique du brai ainsi que le comportement thermique des mélanges brai/coke/soufre. Trois cokes industriels d'origines différentes ont été caractérisés par leurs énergies et leurs morphologies de surface par chromatographie gazeuse inverse. Nous avons ensuite tenté d'appréhender les phénomènes chimiques aux interfaces brai/coke en développant une méthode indirecte basée sur l'extraction aux solvants sélectifs d'un brai préalablement adsorbé sur un coke. Les résultats obtenus montrent une modification de la structure physique du brai, mise en évidence par une augmentation du rendement d'extraction à l'hexane dans le cas des mélanges brai/coke et par une modification de la composition chimique de la fraction soluble.

Nous avons montré que la pyrolyse des mélanges brai/coke/soufre provoquait, pour 18% de soufre en poids, l'apparition d'hétérogénéités par microscopie optique liée à une augmentation des caractéristiques mécaniques des graphites. Nous avons démontré le rôle du soufre dans la formation de ces zones. Enfin nous avons utilisé la microscopie optique in situ sur banc chauffant pour corrélérer la cinétique de formation des textures optiques et les critères morphologiques des cokes.

L'ensemble des résultats de ce travail est utile, d'un point de vue fondamental:

- i) pour la compréhension du rôle du soufre sur les brais et plus généralement pour le suivi de l'évolution des fonctions soufrées organiques dans les procédés industriels d'utilisation des produits fossiles. Ceci présente notamment une grande importance pour la protection de l'environnement;
- ii) pour une meilleure compréhension des mécanismes complexes aux interfaces brais/cokes. Dans ce cas nous avons montré l'importance des facteurs telle la fraction légère pour les brais, et de la morphologie de surface pour les cokes.

D'un point de vue des applications industrielles, nous avons suggérer des adaptations aux procédés industriels de fabrication en montrant:

- i) l'importance des phénomènes physiques et certainement chimiques se produisant lors de la préparation des crus tels le malaxage ou le filage. Dans ces étapes, nous avons mis en évidence la modification de la structure physique des brais. L'influence de ces modifications reste encore en partie à préciser et généraliser;
- ii) le rôle primordial des lois de chauffe a été montré. L'adaptation des procédés aux caractéristiques physicochimiques des solides et des brais est alors nécessaire en vue d'obtenir des graphites à propriétés définies (résistance mécanique, aspect de surface,...).