

Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon

Patrick Hilaire

▶ **To cite this version:**

Patrick Hilaire. Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1990. Français. NNT : 1990NAN10119 . tel-01777324

HAL Id: tel-01777324
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777324

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

Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris

Centre régional agréé de Nancy

MEMOIRE

présenté en vue d'obtenir

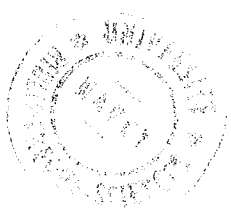
LE DIPLOME D'INGENIEUR CNAM

en

CHIMIE INDUSTRIELLE

par

Patrick HILAIRE



Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon.

---

soutenu le 4 MAI 1990 devant le jury

Président : G. LONCHAMBON

Membres : D. ABLITZER
J.L. HOUZELOT
F. MOLLEYRE
J. VILLERMAUX
B. CARTON
D. ISLER
J.M. STEILER

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique associé à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de NANCY dans le cadre d'une thèse CNAM d'un an.

Je ne saurais présenter ce mémoire sans exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur F. MOLLEYRE, responsable de la formation en Chimie Industrielle au CNAM de NANCY, pour son enseignement, sa disponibilitée, et son soutien durant ces années d'étude.

Je remercie Monsieur le Professeur D. ABLITZER, et Messieurs B. CARTON, D. ISLER, et J.M. STEILER qui ont accepté de juger mon travail en tant que membres du jury.

Toute ma gratitude à Monsieur le Professeur G. LONCHAMBON qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner les résultats de mon étude et de présider ce jury.

J'exprime une reconnaissance particulière à Monsieur le Professeur J. VILLERMAUX, de m'avoir accueilli dans son équipe et pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury, ainsi qu'à Monsieur le Professeur J.L. HOUZELOT, membre du jury de droit puisqu'il a dirigé ce travail: qu'il sache que je lui suis reconnaissant pour ses directives fécondes, de la rigueur scientifique qu'il m'a inculquée, et pour sa sympathie.

Bien entendu je n'oublie pas M. FERRER, C. GRANDGIRARD, C. GRANDJEAN, G. PATERNOTTE, J. SIOTTE du LSGC et J-P. BUREN de l'EMN, pour l'aide scientifique et technique qu'ils ont su m'apporter, ainsi que les "thésards" du groupe GRC pour leur acceuil, leur amitié et leurs conseils.

Ma reconnaissance va aussi à F. HANROT, pour les discussions fructueuses que nous avons eues, et pour les travaux que nous avons réalisés pendant notre période commune au LSGC.

Ces témoignages de reconnaissance ne sauraient se conclure, sans une pensée pour mon épouse et mes enfants, qui ont accepté avec patience et compréhension, que cette formation et ce mémoire leur dérobent de précieux instants de vie familiale.

SOMMAIRE

RESUME page 1

I. INTRODUCTION 4

I-1. Généralités sur le charbon 4
I-2. Le charbon : un matériau hétérogène 5
I-3. Le mécanisme de la pyrolyse 5
I-4. La cokéfaction 7
I-5. La pyrolyse flash 7
I-6. Le procédé du four tournant 10
I-7. Pourquoi une étude cinétique au niveau du grain de charbon ? 10

II. DISPOSITIF OU MONTAGE EXPERIMENTAL 14

II-1. Introduction 14
II-2. Le dispositif expérimental 15
II-3. Les méthodes analytiques 18
II-4. Le spectromètre de masse 20
II-5. Préparation des grains de charbon 21
II-6. Procédure expérimentale 22
II-6.1. Cartographie 22
II-6.2. Procédure de mesure cinétique 23

III. MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX. 26

III-1. Présentation et définition des paramètres de l'étude 26
III-2. Reproductivité des mesures 26

III-3. Résultats expérimentaux relatifs à des essais conduits sur du charbon lorrain 33
III-3.1. Influence du diamètre et de la température 33
III-3.2. Nature du charbon 36
III-4. Traitement et analyse des signaux 38
III-5. Interprétation globale des résultats 49
III-6. Conclusion 51

IV. INTERPRETATION ET MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - VERS L'ELABORATION D'UN MODELE CINETIQUE. 52

IV-1. Introduction 52
IV-2. Les modèles de grains 56
IV-3. Vers la construction d'un nouveau modèle cinétique 64
IV-4. Conclusion 72

V. LES MESURES ANNEXES 74

V-1. Evolution de la température au coeur du grain 75
V-2. Enregistrement de la température de surface 80
V-3. Influence du facteur de forme 85
V-4. Examen de grains partiellement pyrolysés 85
V-5. Analyses en thermobalance 94
V-6. Mesures de densité et de répartition des pores 98

VI. CONCLUSION 102

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

RESUME

Pour la compréhension et la modélisation mathématique des procédés de pyrolyse en continu (par exemple : four tournant, ... pyrolyse rapide en réacteur à transport pneumatique tel que le cyclone...), il est indispensable de connaître les lois cinétiques de décomposition thermique au niveau d'un grain de charbon afin de prévoir le temps nécessaire à leur dévolatilisation.

Ce travail s'inscrit dans le contexte d'une approche expérimentale de l'étude des lois cinétiques qui régissent la pyrolyse d'une particule de charbon.

Dans un premier temps, nous présenterons le montage expérimental en justifiant notre choix qui diffère des montages classiques d'études cinétiques par thermogravimétrie, et qui permet de suivre la cinétique de réaction d'une particule grâce à l'analyse en continu, par spectrométrie de masse, des gaz de pyrolyse.

Les paramètres de l'étude sont :

- la température,
- le diamètre des grains,
- la nature des charbons,
- le facteur de forme (grains sphériques ou bâtonnets).

Ensuite, nous décrirons les mesures expérimentales et des résultats seront présentés pour des grains sphériques de diamètre

compris entre 2,5 et 2O mm, pour des charbons très différents (lorrain du puits de Merlebach, américains en provenance de Permac et Pinnacle, australiens de Norwich Park et West Cliff).

Pour du charbon de Merlebach, en désignant par τ, le temps caractéristique de dégagement des matières volatiles, on obtient les lois globales suivantes en fonction du diamètre initial du grain d_p et de la température :

T = 700°C	$\tau = 4{,}53.\ d_p^{1{,}62}$
T = 800°C	$\tau = 3{,}16.\ d_p^{1{,}60}$
T = 900°C	$\tau = 1{,}95.\ d_p^{1{,}64}$
T = 1000°C	$\tau = 1{,}56.\ d_p^{1{,}64}$
T = 1050°C	$\tau = 1{,}41.\ d_p^{1{,}61}$

où τ est exprimé en secondes et d_p en millimètres.

Pour les charbons australiens et américains, les valeurs sont les suivantes à 900°C :

PERMAC (américain)	$\tau = 2{,}07.\ d_p^{1{,}61}$
PINNACLE (américain)	$\tau = 2{,}43.\ d_p^{1{,}56}$
NORWICH PARK (australien)	$\tau = 1{,}88.\ d_p^{1{,}69}$
WEST CLIFF (australien)	$\tau = 1{,}14.\ d_p^{1{,}92}$

Dans le chapitre IV, nous présentons l'ébauche d'une modélisation mathématique des phénomènes de pyrolyse en faisant certaines hypothèses simplificatrices, et en adoptant le modèle de consommation à coeur rétrécissant.

Afin de déterminer les valeurs des paramètres de notre modèle, des mesures annexes ont été entreprises dans le chapitre V telles que :

- la température à coeur d'un grain,
- la température de surface par lunette infra-rouge,
- l'influence du facteur de forme,
- une étude par microscopie optique sur des grains partiellement pyrolysés,
- les essais en thermobalance,
- les mesures de densité et de répartition des pores.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

I-1. Généralités sur le charbon

La part du charbon dans la consommation d'énergie totale de la France a fléchi de 10.1 % en 1986 à 9 % en 1987.

Cette diminution de la consommation de charbon en France n'est pas conjoncturelle; elle s'inscrit dans une évolution régulière, déjà constatée depuis quelques années, correspondant à une baisse de la consommation de charbon dans les centrales thermiques et dans la sidérurgie. En valeur absolue, la consommation de charbon, établie par un groupe de travail animé par l'Observatoire de l'Energie, indique que cette consommation serait en 1990 inférieure à celle de 1986 si l'évolution du prix du pétrole n'était pas à la hausse.

Pourtant il serait dommage que la France se passe de l'opportunité de diversification que permet le charbon; à la différence du pétrole, les réserves mondiales sont en effet très importantes (1), et leur distribution géographique est suffisamment équilibrée pour limiter l'effet de tensions politiques sur l'approvisionnement (2).

Il est donc souhaitable de maintenir en France, à la fois une utilisation significative du charbon, et de renforcer les compétences industrielles.

La pyrolyse et l'hydropyrolyse des charbons, orientés vers la fabrication de "meilleurs" cokes sidérurgiques (3) ou vers la formation de liquides et de gaz (4,5), constituent les principaux thèmes de recherche.

I-2. Le charbon: un matériau hétérogène

La pyrolyse n'est pas une réaction chimique "simple"; en raison de la complexité du matériau lui-même.

Le charbon est un matériau physiquement et chimiquement hétérogène, constitué essentiellement de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène avec des quantités moindres de soufre et d'azote (6,7,8).

Les modèles "aromatiques-hydroaromatiques" tels que celui de WISER (9) (fig 1.1), reflètent bien la complexité de la macromolécule de charbon.

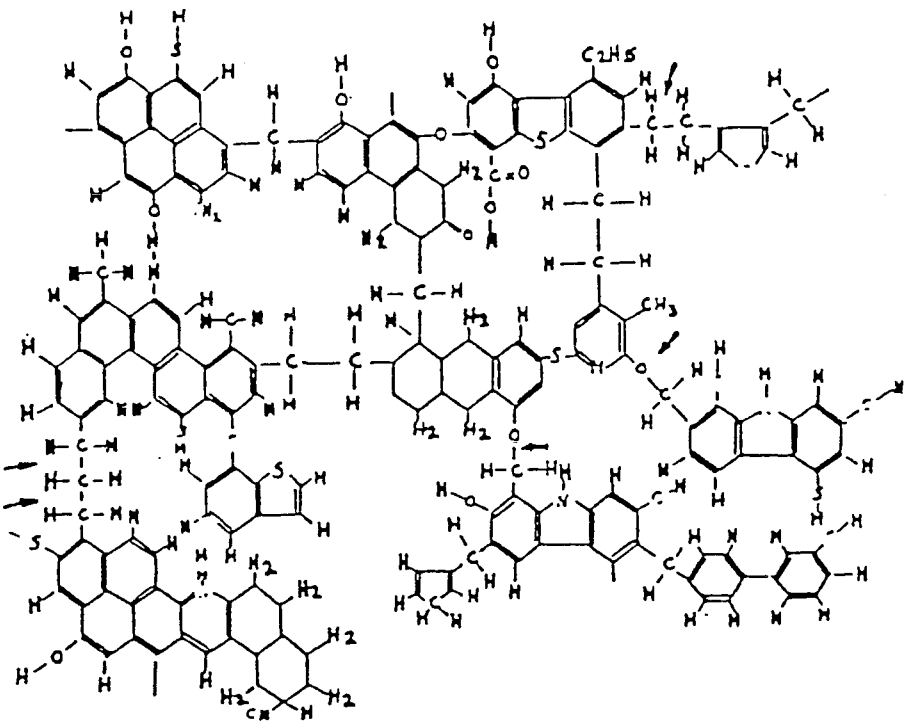


Figure 1.1: Modèle de Wiser de la structure du charbon.

I-3. Le mécanisme de la pyrolyse

La pyrolyse est donc un phénomène complexe, où le chauffage à l'abri de l'air, a pour effet de rompre certaines liaisons de l'édifice en donnant des produits plus ou moins lourds (hydrogène, méthane, oxyde de carbone,. . . . , benzène, phénols, goudrons, . . .) et un résidu solide

riche en carbone (coke ou semi-coke).

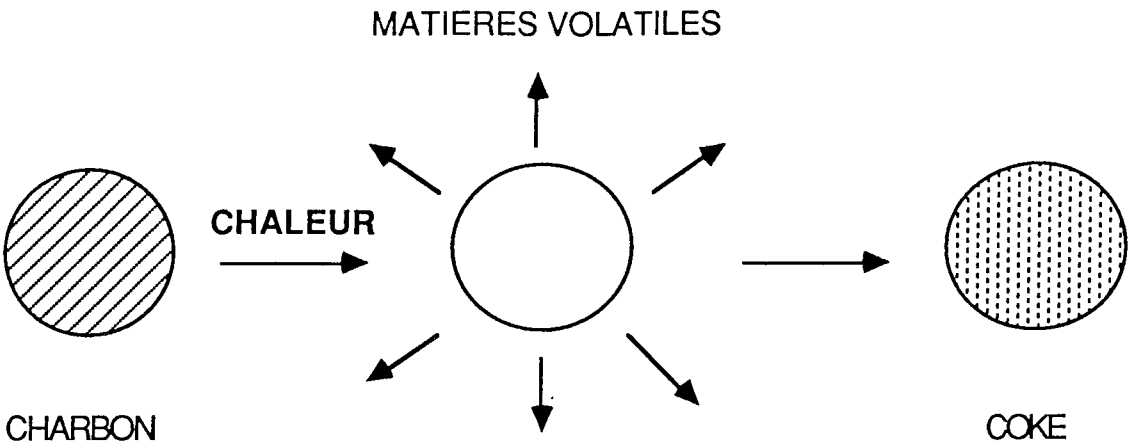


Figure 1.2: Schéma du mécanisme de la pyrolyse.

Il faut bien préciser que les matières volatiles ne préexistent pas dans le charbon, mais qu'elles résultent de la rupture de certaines liaisons, de la combinaison de radicaux, de la formation de molécules plus ou moins légères qui peuvent réagir entre elles, se craquer sur le charbon.

Suivant les différentes formes de pyrolyse, le coke obtenu sera utilisé en métallurgie (10), ou comme combustible, ou comme réactif chimique après d'autres traitements (fig 1.3)

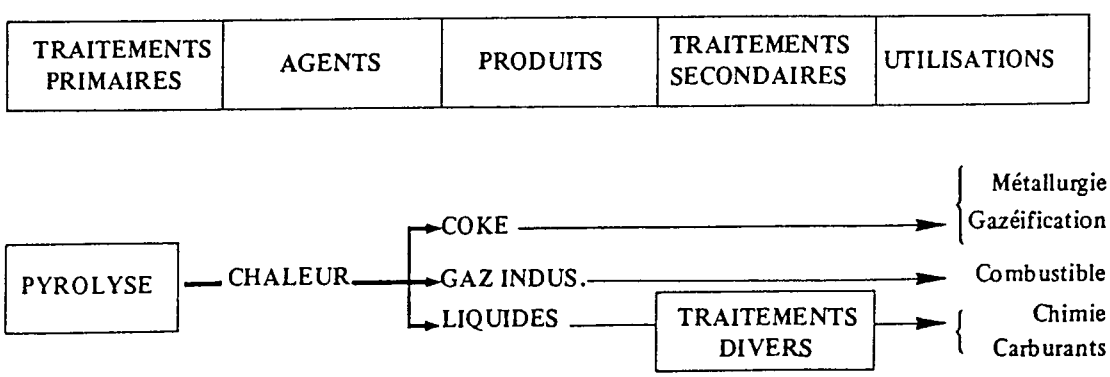


Figure 1.3: Tableau des différentes utilisations du charbon après la pyrolyse.

I-4. La cokéfaction

La cokéfaction qui est une pyrolyse lente (15 à 18 h) et qui fournit principalement un coke pour la sidérurgie, et les fonderies, représente la plus grande partie du charbon utilisé en pyrolyse. Celui-ci est produit dans les fours à coke. D'autre part la valorisation des co-produits de la cokéfaction peut être améliorée en orientant sélectivement la production de gaz, ou de goudrons, ou de benzols (11).

En fait, pendant la pyrolyse, deux réactions antagonistes (12) ont lieu et l'équilibre dépend de la quantité d'hydrogène disponible :

- l'une, réaction d'aromatisation et de condensation qui libère entre autre de l'hydrogène
- l'autre, réaction hydrogénopyrolytique produit des liquides grâce à l'apport d'hydrogène

L'ajout d'une petite quantité d'hydrogène influence la production de B.T.X. par déplacement de l'équilibre entre ces deux réactions.

I-5. La pyrolyse flash

Des études à l'échelle du laboratoire ont mis en évidence, que le charbon porté à une température élevée (600 à 1000°C) en un temps court (vitesse de chauffage de 10^5 K/s ou plus), permet d'obtenir un rendement élevé en produits fluides (gaz, liquides, goudrons) qui peut atteindre 50% et un résidu carboné valorisable (13,14).

Si d'autre part, on opère en présence d'hydrogène, la stabilisation des radicaux libres augmente encore le rendement en produits légers; on parle alors d'hydropyrolyse éclair (15).

Parmi les travaux réalisés sur ce sujet (16 à 21), nous rappelleront ceux effectués au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique par A. Lebrun et le professeur J.L. Houzelot (22) dont le dispositif expérimental (fig 1.4) est le suivant:

- un distributeur alvéolaire situé à la base d'une trémie permet l'alimentation de particules de charbon (granulométrie < 0.4mm) qui sont transportées par voie pneumatique (débit d'azote)

- la zone réactionnelle est assurée par un cyclone droit cylindrique de 36 mm de diamètre, et de 0,2 m de hauteur, dont la fonction est

d'assurer à la fois la pyrolyse et la séparation du semi-coke produit.

La paroi du réacteur est chauffée par un four à induction,la température est régulée et la puissance thermique disponible peut atteindre 12 kW.

Une collecte placée à la base du cyclone permet de récupérer le semi-coke produit.

- une zone de séparation constituée d'un échangeur à plaques pour condenser les liquides et les goudrons, et de filtres électrostatiques et en coton pour retenir les aérosols et les poussières.

Cette partie est la seule du montage qui fonctionne en discontinu.

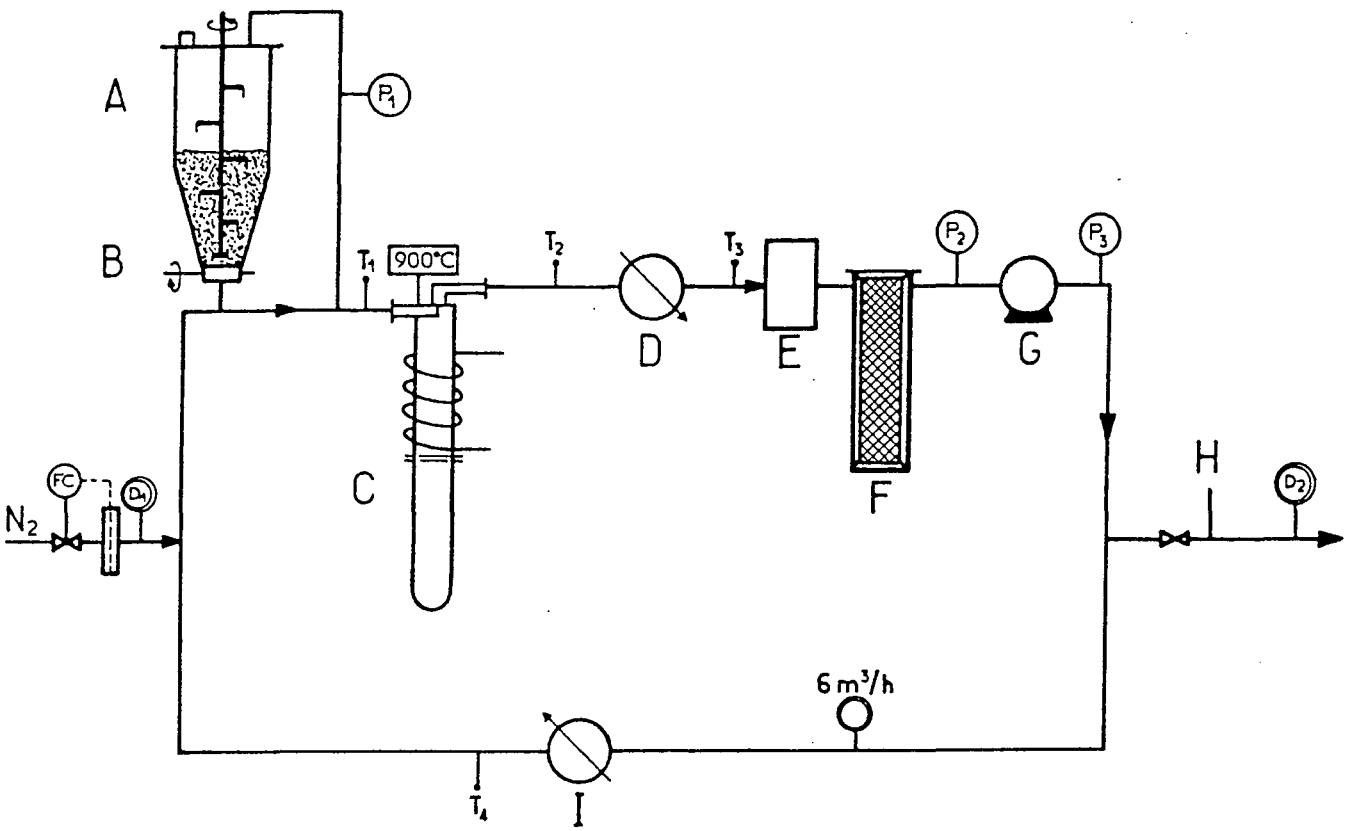


Figure 1.4 : Schéma du dispositif expérimental de la pyrolyse flash.

A -trémie	D -condenseurs	G -pompe de recyclage
B -distributeur	E -électrofiltre	H -point d'analyse
C -réacteur	F -filtre coton	I -préchauffeur des gaz

Une pompe de recyclage assure la circulation du gaz et permet d'obtenir un bon régime hydrodynamique dans le réacteur.

Le réacteur cyclone permet:

- un écoulement quasi-piston pour des valeurs adaptées du débit du gaz porteur

- des temps de séjour de l'ordre de quelques centaines de millisecondes

- un transfert thermique au solide très efficace
($h > 50\ W/m^2.K$)

- la séparation immédiate du résidu solide des produits de la réaction.

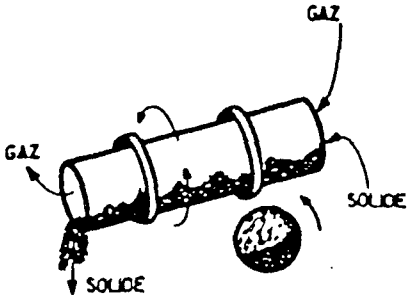
Les essais réalisés sur un charbon lorrain de La Houve ont permis d'obtenir un rendement en liquides de 35%.

100 g de charbon pulvérisé ⟶ 60 g de coke
35 g de liquides
5 g de gaz

Ce procédé fonctionne en continu, et en circuit fermé; la boucle s'enrichit progressivement en hydrogène, et le charbon subit progressivement une hydropyrolyse.

Utilisé avec succès en pyrolyse du bois (23), ce réacteur sert également pour la gazéification et la combustion du charbon pulvérisé (24 à 26).

I-6. Le Procédé du four tournant (lit brassé rotatif)



Par un procédé en continu qui est le four tournant, on réalise une autre variété de coke, dit "à haute réactivité", très différent de celui utilisé en haut fourneau et qui trouve son application dans l'électrométallurgie comme agent réducteur (27).

Ce procédé fonctionne avec des charbons à forte teneur en matières volatiles (>35%) et avec un large spectre granulométrique (0-50 mm)

Les Houillères du Bassin de Lorraine, qui extraient des charbons dépassant les 35% de matières volatiles, trouvent là le moyen de fournir un agent réducteur de bonnes caractéristiques, et c'est donc la raison pour laquelle trois fours tournants fonctionnent en Lorraine:

- un four industriel à Carling (photos 1.5 et 1.6) d'une capacité de 24 t/h de charbon
- un four semi-industriel de 9 t/h à Marienau
- une unité pilote de 300 kg/h au Centre de Pyrolyse de Mariénau

Les deux fours industriels traitent environ 250000 t de charbon par an.

I-7. Pourquoi une étude cinétique au niveau du grain de charbon ?

Sous l'effet de la chaleur, le charbon se transforme en coke (ou semi-coke) et en "matières volatiles"; il s'agit d'une réaction chimique gaz / solide.

D'une manière générale, on peut dire que le réacteur chimique est véritablement le "coeur du procédé", qui requiert toute l'attention de

l'ingénieur; et que ce soit pour dimmensionner un réacteur, ou calculer le profil de température dans un lit, ou envisager d'autres modes de contact que le lit fixe, il est nécessaire dans tous les cas, de posséder une donnée de base qui est la cinétique chimique.

Il faut donc déterminer la vitesse de production des gaz de pyrolyse, tout d'abord d'un aspect fondamental au niveau d'un grain, avant de traiter le cas d'empilement de grains quelconques aussi bien dans le cas du four tournant, que du réacteur cyclone.

C'est ce que nous avons essayé de mener à bien dans cette étude cinétique, en tenant compte des données thermodynamiques et hydrodynamiques, ainsi que des transferts de matière et de chaleur.

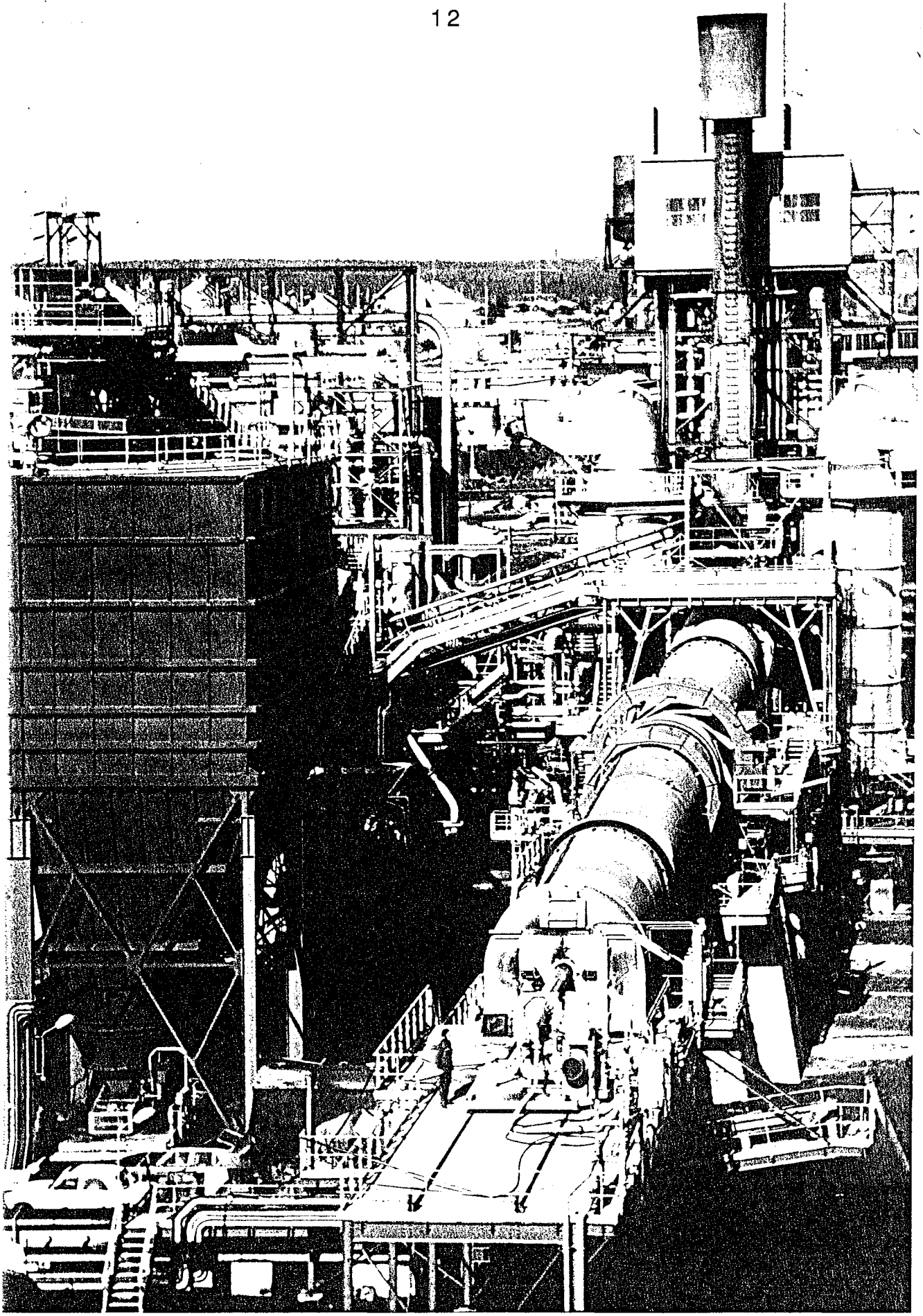


Photo 1.5 : L'installation de Carling avec : - le four tournant - une chaudière de récupération - 2 chambres de post-combustion.

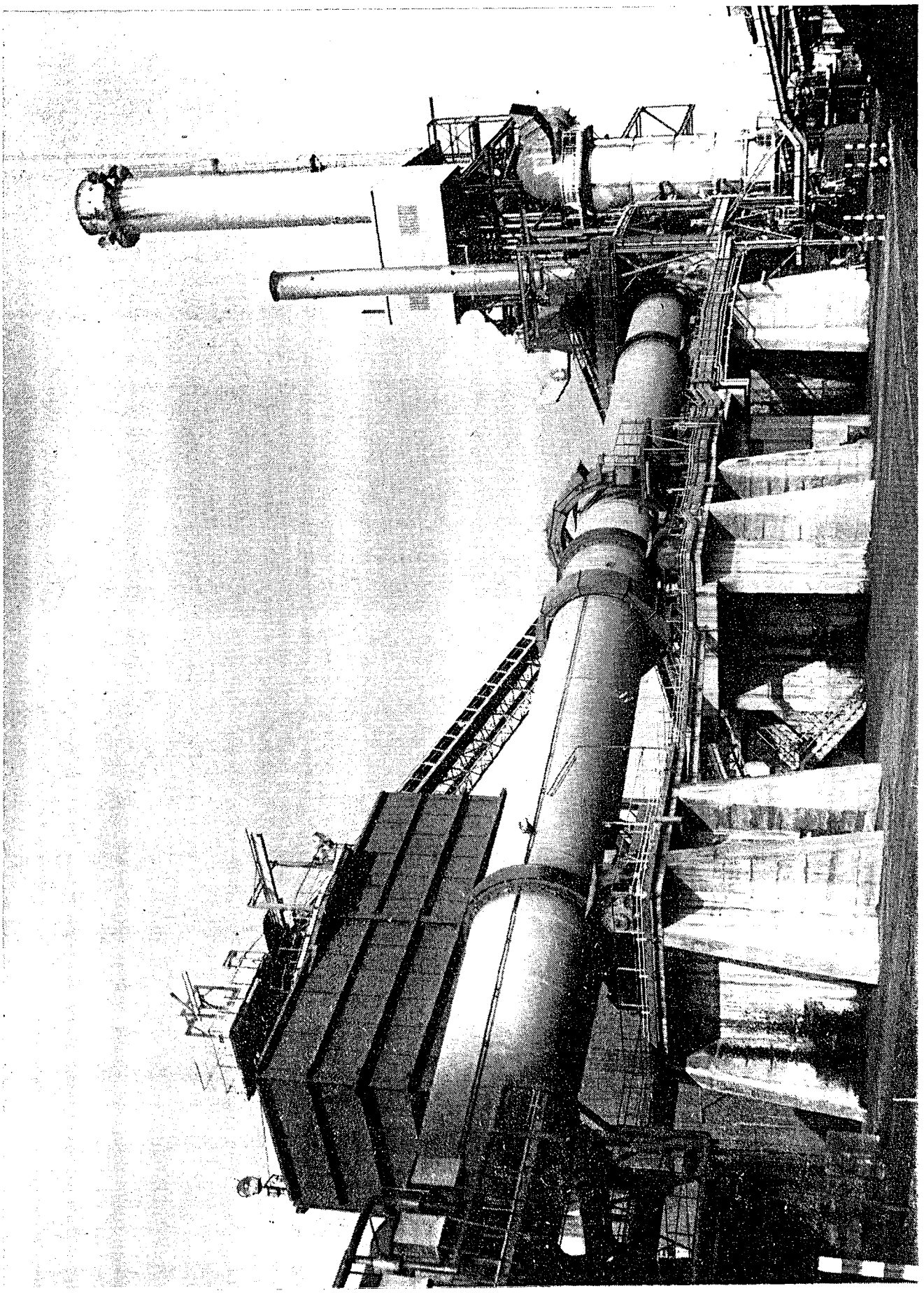


Photo 1.6 : Le four tournant de Carling.

CHAPITRE II

DISPOSITIF OU MONTAGE EXPERIMENTAL

II. DISPOSITIF OU MONTAGE EXPERIMENTAL

II-1. introduction

Parmi les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude cinétique de grains consommables, on peut citer deux grandes familles:

- ***les systèmes fermés***

A titre d'exemple, nous citerons l'analyse standard de matières volatiles en creuset (28,29), les études en thermobalances (30,31).

- ***les systèmes à écoulement continu***

Ceux-ci regroupent les lits fluidisés (32,33), les lits entraînés (34,35), et les réacteurs à chute libre (36).

Pour ces systèmes, l'alimentation en charbon est réalisée par transport pneumatique.

Par définition, une étude cinétique consiste à suivre le taux de conversion X de la particule de solide en fonction du temps.

Ainsi, le taux de conversion est défini par:

$$X(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m(t\infty)}$$

où m_0 désigne la masse initiale du grain, m(t) sa masse à l'instant t, et $m(t\infty)$ la masse après dévolatilisation totale.

La thermogravimétrie est donc la méthode la plus utilisée pour mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à l'effet de la température. On s'aperçoit donc, tout de suite, de l'utilité de la thermobalance pour la détermination du taux de conversion, et on comprend aussi pourquoi de nombreux auteurs ont choisi cette technique pour l'étude cinétique de grains consommables.

Présentons à présent les avantages et inconvénients de cette méthode.

* Au chapître des avantages, on distingue:

- en système fermé, aucune perturbation extérieure ne vient modifier ou fausser l'analyse des gaz réellement émis au cours de la manipulation.
- la masse de l'échantillon est enregistrée en régime permanent, et à tout moment on peut donc ainsi obtenir le taux de conversion.

* Pour ce qui est des inconvénients, on notera:

- le système étant fermé, on ne voit pas ce qui se passe à l'intérieur, et on ne peut donc pas agir rapidement et directement sur la particule, ou sur les conditions hydrodynamiques.
- on est limité par la vitesse de chauffage et ce dispositif n'autorise pas des vitesses de gaz très élevées.
- le diamètre du "tube intérieur" (16 mm) ne permet pas d'utiliser des grains supérieurs à 8 mm.

C'est la raison pour laquelle, on a imaginé un autre dispositif qui consiste à suivre la vitesse de décomposition des grains de charbon, par analyse en "ligne" ou en temps réel, des "matières volatiles", à l'aide d'un spectromètre de masse.

II-2. Le dispositif expérimental (fig 2.1)

Le réacteur est construit en acier réfractaire; c'est un cylindre de 415 mm de longueur et de 36 mm de diamètre. Un serpentin s'enroulant autour du réacteur, permet de préchauffer le gaz porteur.

La partie inférieure du réacteur est constituée d'un lit de cylindres de nickel (1.2 x 1 mm) ; le rôle de ce garnissage est d'assurer une homogénéisation du débit du gaz vecteur.

Tout cet ensemble est placé dans un four tubulaire (longueur de 600 mm, diamètre intérieur =55 mm, diamètre extérieur =260 mm) régulé thermiquement, et limité à une température de 1100°C.

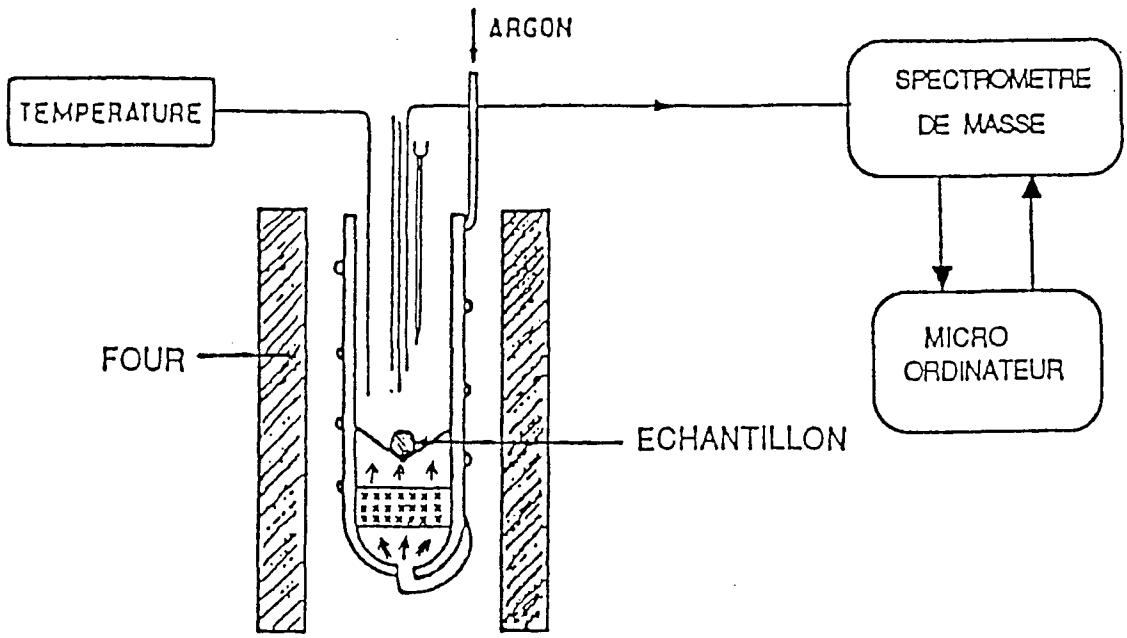


Figure 2.1 : Schéma général du dispositif expérimental.

La puissance du four (2 kw) est telle que lors d'une expérience, on constate que l'introduction d'un grain de charbon dans le réacteur, ne se traduit pas par une chute de la température.

L'alimentation du gaz porteur se fait à partir d'une bouteille d'argon de qualité U; un débit constant de gaz est obtenu au moyen d'un régulateur de débits massiques.

Une grille en nickel de forme conique, placée au fond du réacteur permet le centrage du grain.

Après chaque essai de pyrolyse, afin d'éliminer la ou les particules de coke et de faire place nette dans le réacteur, on substitue à l'argon de l'air comprimé par l'intermédiaire d'une vanne 1/4 de tour. Cette opération a pour but d'assurer la combustion du coke restant, puis l'élimination des cendres par transport pneumatique.

On peut s'interroger sur les raisons pour lesquelles nous avons choisi l'argon comme gaz vecteur, plutôt que l'azote ou l'hélium? Parmi les gaz émis lors d'une pyrolyse, intéressons-nous à l'hydrogène, au

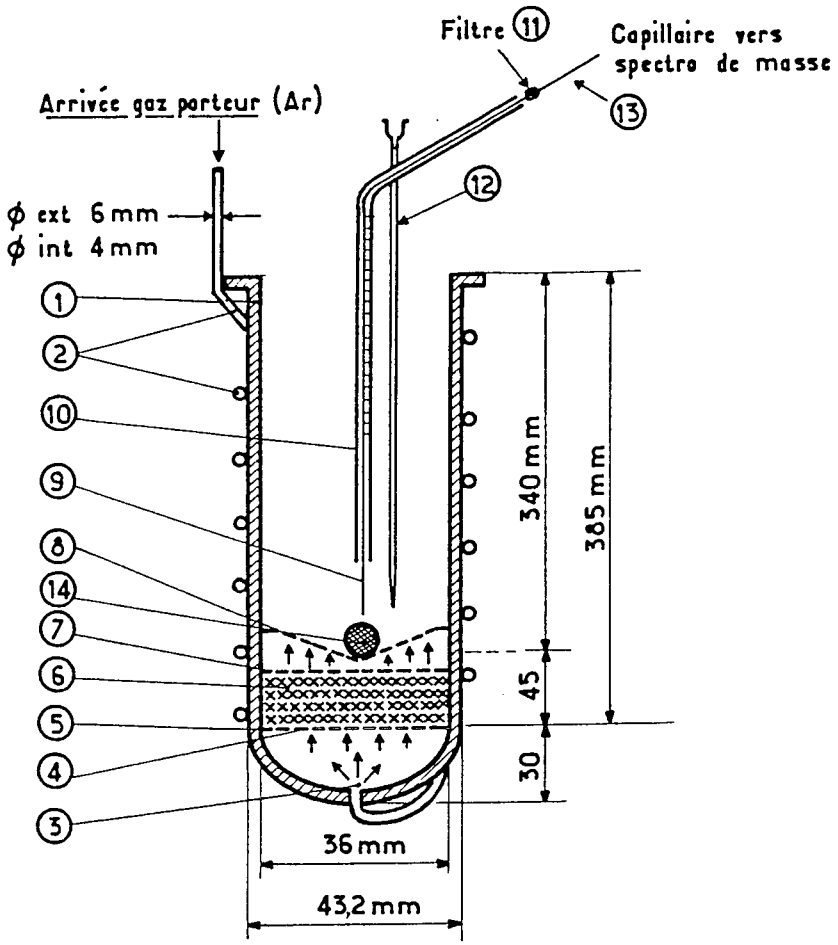
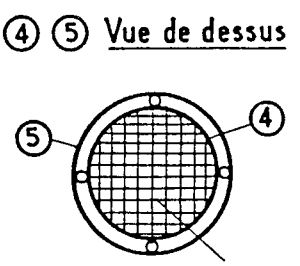


Figure 2.2 : Schéma du réacteur

(1) Réacteur : Acier SIRIUS NS 30, épaisseur 3,6 mm
(2) Tube en acier INCONNEL 4 x 6 mm, spiralé autour du réacteur
(3) Entrée du gaz porteur dans le réacteur
(4) Grille de nickel
(5) Support de grille de nickel fixe largeur =1 cm
(6) Cylindres de nickel - Couche de 3 cm d'épaisseur
(7) Grille de nickel mobile
(8) Grille de nickel mobile en forme d'entonnoir sur support cylindrique
(9) Capillaire de collection des gaz de pyrolyse; diamètre de 0,25 mm - partie fixe
(10) Guide du capillaire de hauteur réglable par rapport à la grille en forme d'entonnoir - Tube inox de diamètre 4mm int, 6mm ext
(11) Filtre de laine de verre
(12) Aiguille fixe de la seringue - Injection de gaz étalon
(13) Partie mobile du capillaire
(14) Particule de charbon



méthane, à l'oxyde de carbone, au gaz carbonique, à l'éthane, ...Or en spectrométrie de masse, un corps est caractérisé notamment par un rapport m/e; dans ce cas $m/e_{(CO)} = 28$ et $m/e_{(H2)} = 2$.

Dans l'hypothèse d'une utilisation de l'azote comme gaz vecteur (CO = 28g) il n'aurait pas été possible d'identifier l'oxyde de carbone, et avec l'hélium (He=4), une "interférence" est possible avec le pic de l'hydrogène (l'hélium est bien représenté sous la forme d'un pic de rapport m/e=4, mais aussi sous la forme d'un pic moins intense pour lequel m/e=2).

Ce réacteur fonctionne à "ciel ouvert": on peut surveiller la particule par visée directe, et on peut aussi agir rapidement sur le grain.

Les matières volatiles, liquides à basse température, mais gazeuses à la température de réaction sont prélevées au travers d'un capillaire d'un diamètre intérieur de 0,5 mm et de 3 m de longueur. Ce capillaire est d'abord relié à une pompe primaire assurant un vide de 10^{-1} Pa puis au spectromètre de masse sous un vide de 10^{-6} Pa (fig 2.3).

Le temps de réponse du spectromètre (retard pur + écart à l'échelon) est d'environ 1,5 secondes.

II-3. Les méthodes analytiques.

La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, sont des méthodes qui permettent d'analyser les différentes espèces issues de la pyrolyse.

Bien que différentes, ces méthodes sont par ailleurs complémentaires, et en pratique, la chromatographie est souvent "couplée" à la spectrométrie de masse.

Cela s'explique par le fait que la chromatographie fournit une réponse quantitative en temps différé, alors que la spectrométrie de masse donne une réponse qualitative, mais en temps réel.

Lors du couplage en "ligne", le chromatographe est utilisé comme séparateur et le spectromètre de masse analyse un composé unique.

Aucune de ces deux méthodes n'est totalement satisfaisante et il faut donc choisir un compromis.

II-4. Le spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse utilisé (KSM 100 de la Société KENOS Analyse), analyseur de gaz de type quadripolaire est le plus récent des dispositifs de séparation des ions.

Par l'intermédiaire d'une ligne d'introduction, qui est en fait, un diviseur de pression, constitué de deux fuites moléculaires, les gaz à analyser arrivent dans la source d'ions où la pression est d'environ 10^{-3} Pa.

Dans cette source, les gaz sont soumis à un bombardement électronique ; le faisceau d'électrons ayant une intensité de quelque micro-Ampère et une énergie de 70 eV, traverse le volume de réception du gaz, appelé volume d'ionisation; les molécules sont alors ionisées, et les ions sont extraits et focalisés vers le filtre de masse quadripolaire. La sélection des ions se fait en fonction de leur rapport masse/charge (m/e) ; cette séparation est réalisée par le filtre quadripolaire, constituée de quatre électrodes parallèles ; les électrodes opposées sont reliées électriquement entre elles, auxquelles on applique une tension continue U et une tension haute fréquence, soit :

$$V_0 = U + V \cos w\, t.$$

Ce spectromètre permet de couvrir une gamme de masses de 1 à 100 unités de masse atomique à l'aide du logiciel implanté avec le micro-ordinateur. Le principe consiste à réaliser un balayage des 100 masses à intervalle de temps régulier.

A l'aide du micro-ordinateur, on peut au préalable, sélectionner jusqu'à 10 masses en parallèle, et accumuler en mémoire l'évolution, en fonction du temps, du signal correspondant à chacune de ces masses.

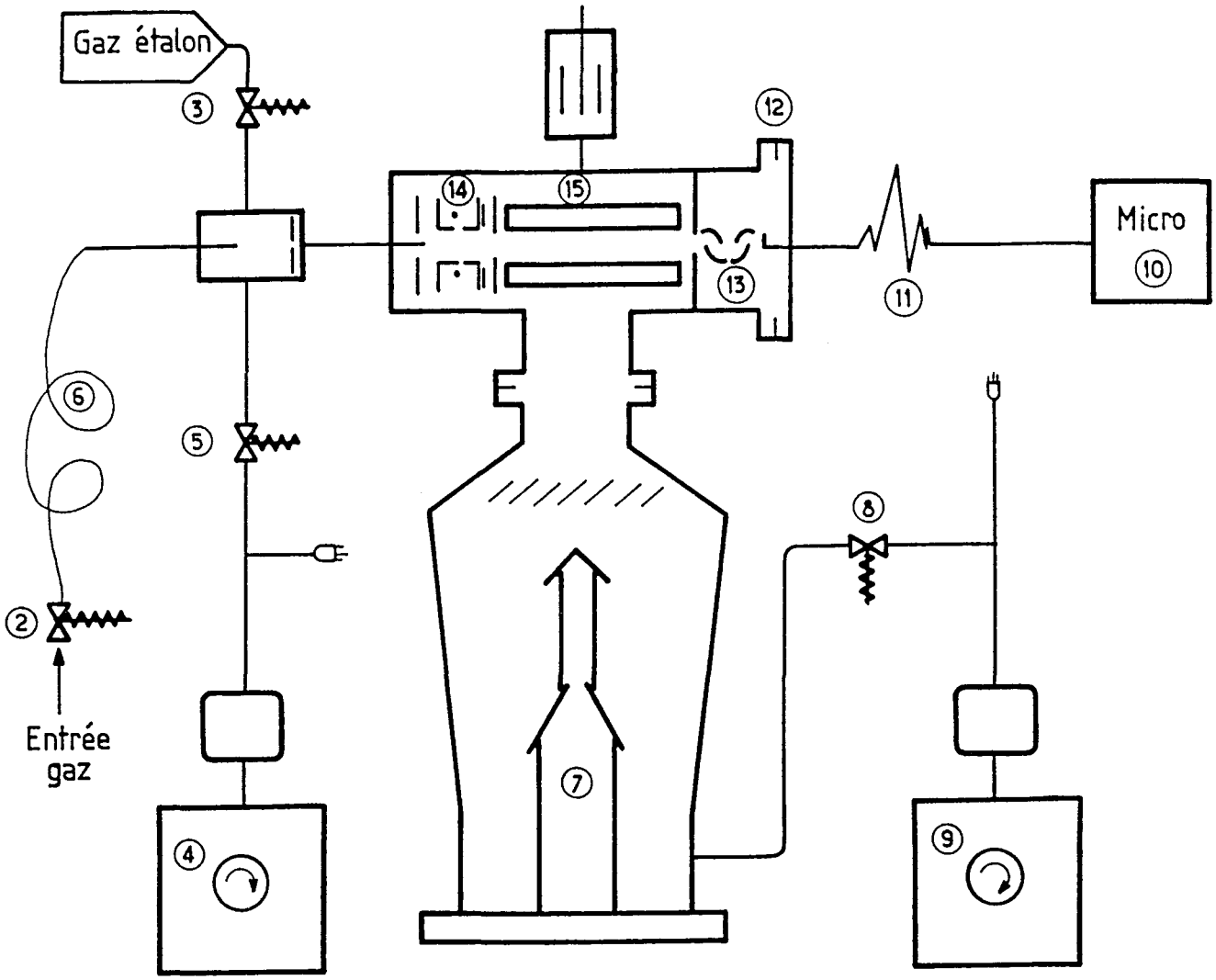


Figure 2.3 : Synoptique du spectromètre de masse (KSM 100)

(2)	Vanne ligne capillaire	(3)	Vanne ligne étalon
(4)	Pompe primaire 4 m^3/h	(5)	Vanne primaire
(6)	Capillaire	(7)	Pompe secondaire 9O m^3/h
(8)	Vanne primaire	(9)	Pompe primaire 4 m^3/h $P = 1O^{-5}$ mbar
(1O)	Micro : Traitement du signal et pilotage du spectromètre de masse	(11)	Signal
(12)	Collecteur	(13)	Optique d'extraction et de focalisation des ions
(14)	Source d'ions	(15)	Filtre de masse quadripolaire

II-5. Préparation des grains de charbon.

En exploitation industrielle, par exemple dans le procédé de pyrolyse en four tournant (Site de Carling), on utilise un charbon, ou un mélange de charbons dont la granulométrie varie entre 5 et 20 mm.

Afin d'obtenir cette granulométrie, le charbon passe d'abord dans un concasseur et ensuite à travers un "crible" ; naturellement ces grains de charbon ont une forme quelconque.

Dans le cadre de cette étude fondamentale, avec le souci d'avoir une symétrie au niveau du grain, les particules de charbons réalisées sont de forme "sphérique" ; cela permet une modélisation mathématique beaucoup plus aisée, cependant l'influence du facteur de forme a été observée et décrite dans le chapitre V.

A partir d'un charbon déjà broyé (granulométrie < 50 mm) en provenance de Merlebach (composition en annexe I), des morceaux sont sélectionnés en fonction du diamètre du grain que l'on désire réaliser.

Donc à partir d'un morceau de forme quelconque, nous élaborons une sphère grossière, qui sera obtenue à l'aide de limes à bois ou à métaux, et affinée par de la toile émeri. Si nous nous permettons de décrire cette opération, c'est qu'elle représente un travail minutieux que doit développer le chercheur pour mener à bien sa démarche.

La particule étant réalisée, il faut ensuite déterminer son diamètre ; pour cela deux méthodes sont utilisées :

- l'une par mesure directe, à l'aide d'un pied à coulisse afin d'évaluer le diamètre moyen du grain.
- l'autre par pesée de l'échantillon et connaissant la masse volumique apparente du charbon, on peut en déduire le volume de la particule et par conséquent son diamètre en faisant l'hypothèse que nous sommes en présence d'une sphère.

La densité apparente a été mesurée au Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle de l'ENSIC, par pycnométrie au mercure à la pression atmosphérique et à température ambiante.

Les deux méthodes conduisent à une valeur identique du diamètre.

II-6. Procédure expérimentale

Elle est fort simple. On met le four en chauffage et dès que la température du four atteint la température de consigne, on règle le débit du gaz porteur à la valeur souhaitée.

On laisse alors tomber une particule de charbon, dans le réacteur, la pyrolyse démarre et il y a émission de matières volatiles.

II-6.1. Cartographie.

Dans un premier temps, on va réaliser une "cartographie" ; c'est à dire lancer une acquisiton du spectre de balayage pour une gamme de masses comprises entre 1 et 100 unités de masse atomique. (fig 2.4) ; ceci afin d'identifier les masses caractéristiques des matières volatiles issues de la pyrolyse. Le spectre obtenu se présente donc sous forme de pics, et l'on repère "les masses" pour lesquelles on a obtenu un signal.

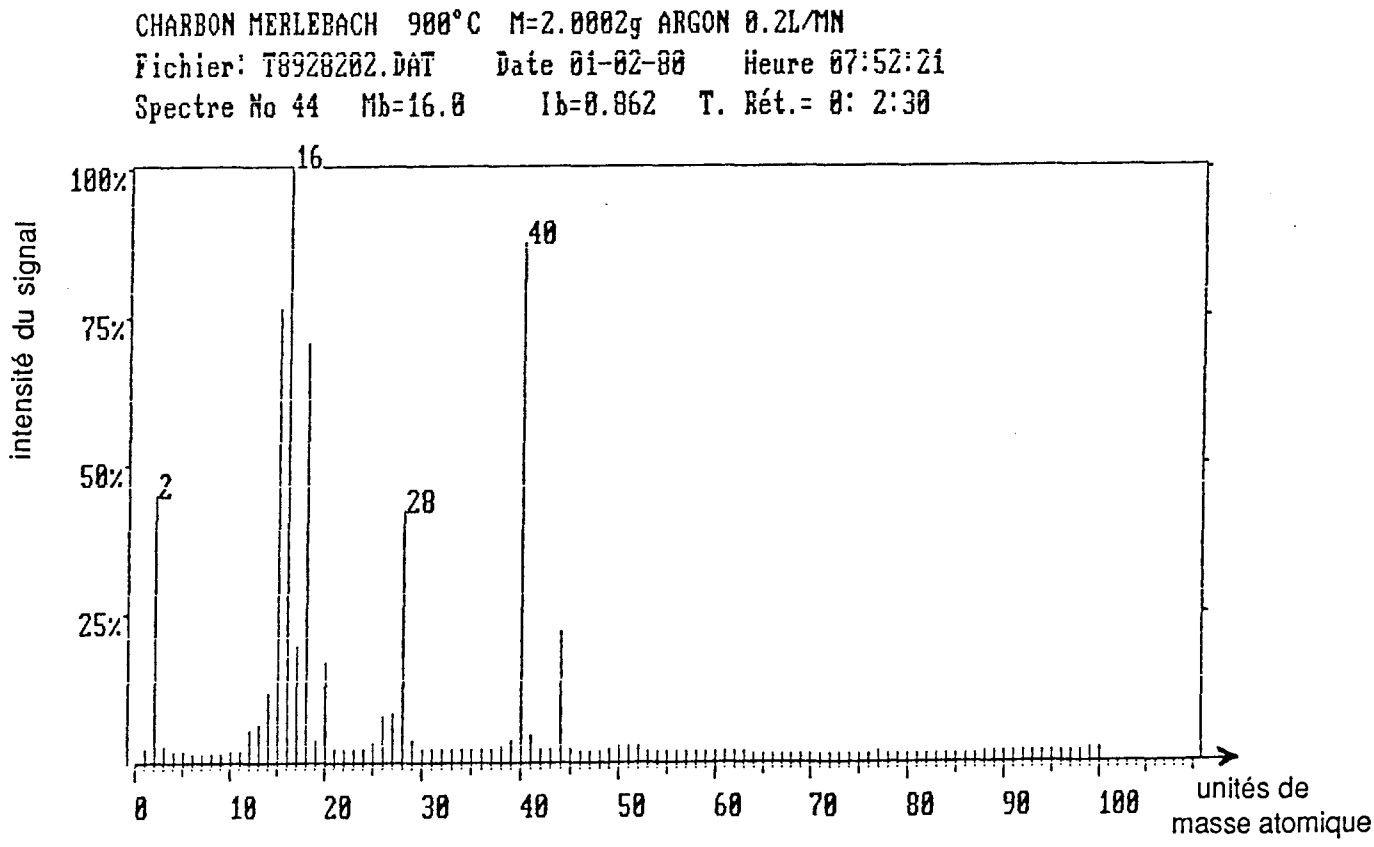


Figure 2.4 : Spectre obtenu pour un balayage de la masse 1 à la masse 100..

Il ne faut pas oublier que la sélection se fait à partir du rapport m/e des ions, et que le spectromètre donne d'abord un pic de base, le plus élevé et auquel on attribue la norme 100, et d'autres pics (isotopiques, moléculaires, de fragment,...) d'intensité plus faible.

En présence de substances organiques, on peut obtenir un nombre non négligeable de pics (37): le méthane donne par exemple 6 pics:

16, 15, 14, 13, 1, 12

L'analyse du spectre obtenu par balayagee nous permet dans le cadre de notre étude de sélectionner les rapports :

* m/e = 2 pour "l'hydrogène"

* m/e = 16 pour le "méthane"

* m/e = 18 pour "l'eau"

* m/e = 28 pour "l'oxyde de carbone ou l'éthylène"

* m/e = 40 pour "l'argon"

* m/e = 44 pour "l'oxyde de carbone"

II-6.2. Procédure de mesure cinétique.

On présélectionne les 6 "masses" énoncées ci-dessus à l'aide du logiciel implanté sur le micro-ordinateur de commande et d'acquisition ; on pourra donc suivre en fonction du temps les intensités correspondantes aux 6 "masses" sélectionnées. Ce sont ces mesures qui nous serviront à suivre la cinétique de pyrolyse d'un grain de charbon.

Après avoir donné un nom de fichier, l'acquisition commence afin de situer la ligne de base ; on attend environ 2 minutes, puis on laisse tomber une particule de charbon dont on a indiqué les caractéristiques en tête du fichier d'enregistrement.

On vérifie, que la particule est bien centrée, et que celle-ci n'a pas éclatée en arrivant sur la grille.

Au fur et à mesure que la particule de charbon se pyrolyse, d'importantes fumées brunes se dégagent du réacteur et le spectromètre de masse enregistre les variations de pression partielle des gaz issus de la particule de charbon, ce qui se traduit par un motif à l'écran du micro-ordinateur schématisé ci-dessous (fig 2.5)

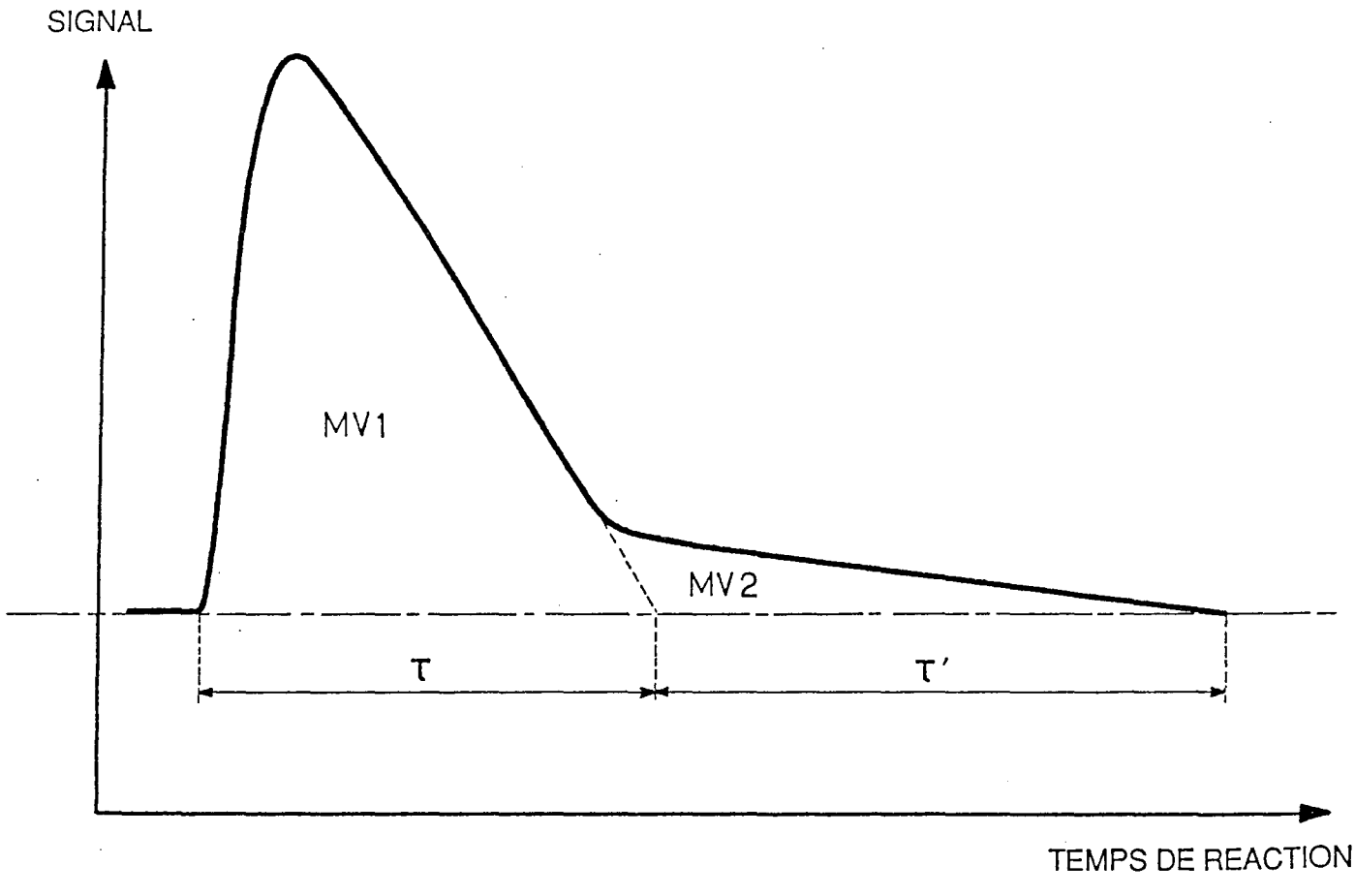


Figure 2.5 : Schéma du motif de dévolatilisation obtenu après un essai de pyrolyse

Le motif obtenu lors de la dévolatilisation comprend :

- un pic assez important dû au dégagement de fumées brunes, que nous appellerons matières volatiles primaires (MV 1).

- une traîne plus ou moins longue, pendant laquelle les gaz transparents s'enflamment et que nous qualifierons de matières volatiles secondaires (MV 2).

Les matières volatiles primaires correspondent aux produits "lourds", qui se dégagent de la phase plastique (38).

Quand la pyrolyse est terminée, nous arrêtons l'acquisition et les données numériques sont stockées dans des fichiers.

Enfin, après chaque manipulation, afin de faire de la place et de nettoyer le réacteur, on brûle la particule de coke en injectant de l'air comprimé.

CHAPITRE III

MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

III. MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III-1. Présentation et définition des paramètres de l'étude.

Ayant adopté le mode opératoire défini dans le chapitre précédent, l'étude cinétique de décomposition thermique de grains de charbon est régi par plusieurs paramètres qui sont :

- la température
- le diamètre des particules
- la variété de charbon.

Pour un charbon lorrain de Merlebach, une gamme assez complète d'essais (environ 200) a été réalisée à des températures de 700, 800, 900, 1000, et 1050°C et pour des diamètres de particules compris entre 2,5 mm et 20 mm.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la nature du charbon, sur deux variétés de charbon américain et deux variétés de charbon australien, à la température de 900°C, et pour le même intervalle granulométrique.

III-2. Reproductibilité des mesures.

Tout d'abord, il ne faut pas perdre de vue que le charbon est un solide hétérogène constitué principalement de macéraux (39).

Cependant, on peut dire qu'un grain représente de manière macroscopique la composition globale : ainsi, des particules de même

diamètre (7,5 mm) pyrolysées à 800°C, ont produit des motifs pratiquement superposables et reproductibles.

Il faut d'autre part, déterminer la position du capillaire pour que le prélèvement soit reproductible. Il est souhaitable que le capillaire soit assez proche de l'échantillon, si l'on désire obtenir une mesure des matières volatiles assez primaire.

Il faut concilier cette intention avec le fait, qu'une particule sphérique isolée, placée dans un fluide s'écoulant à la vitesse U_m est matérialisée par l'existence d'une couche limite visqueuse et d'une traînée de sillage et de frottement plus ou moins développée selon que le régime est laminaire ou turbulent (40).

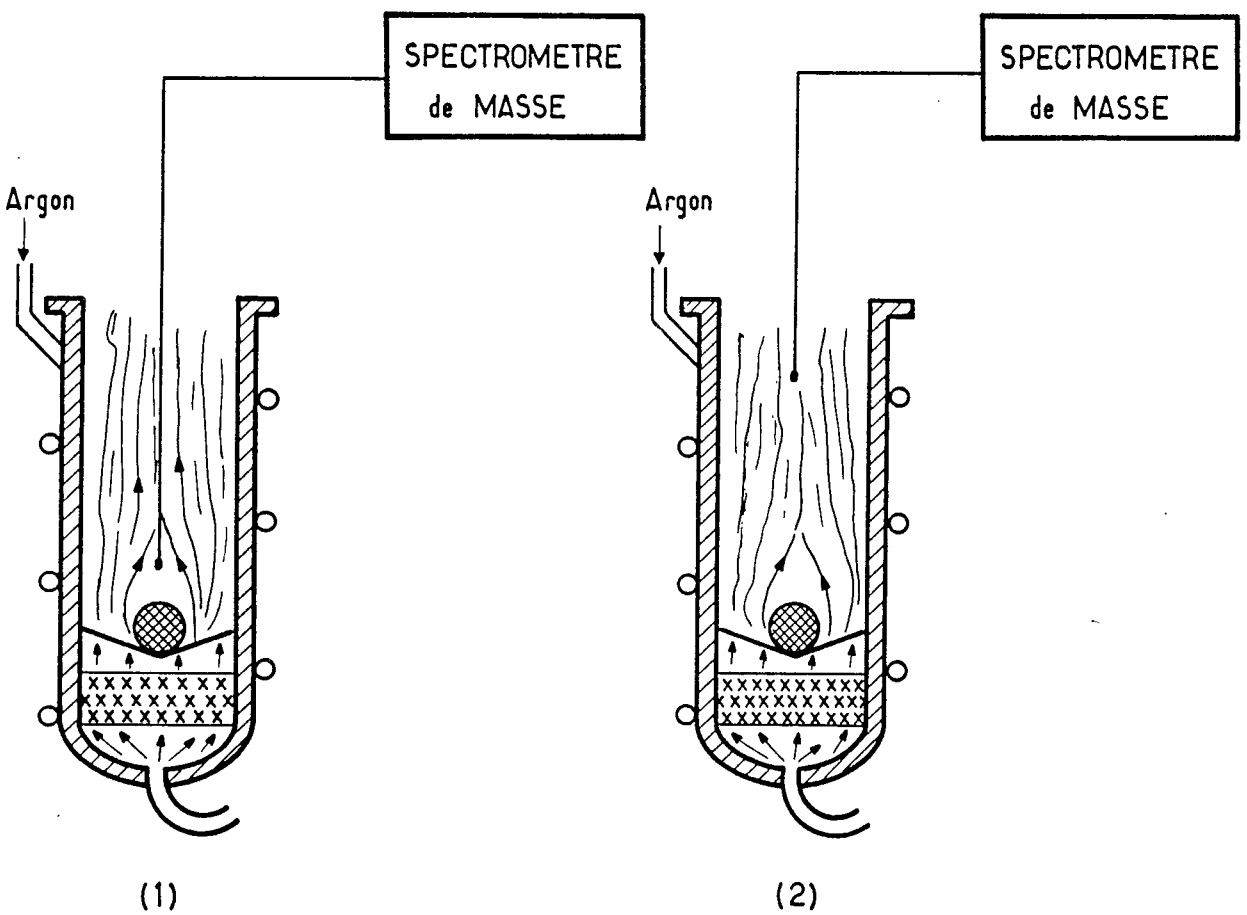


Figure 3.1: Position du capillaire dans le réacteur - (1) assez proche du grain mais dans le sillage - (2) éloigné mais avec une turbulence homogène.

Lors de l'écoulement d'un fluide dans une conduite de géomètrie classique, cet écoulement est dit d'une façon générale en régime laminaire lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 2100.

Quand un "obstacle" est placé dans le sens de l'écoulement d'un fluide, il s'établit autour du solide une couche limite, due essentiellement aux forces de frottement du fluide sur la surface du solide. S'il y a décollement de la couche limite, d'importantes forces de frottement apparaissent qui induisent la naissance de tourbillons et de vortex.

Le prélèvement ne devra donc pas être réalisé trop prêt du grain, afin que la turbulence soit homogène dans le volume (diffusion moléculaire).

Le régime d'écoulement est mis en évidence par le critère de Reynolds ; calculons ce critère pour notre manipulation.

En fait, on détermine deux critères de Reynolds ; un au niveau du réacteur et un, pour le grain.

$$Re_{réacteur} = \frac{4.G}{\pi D \mu} \qquad (3.1)$$

$$Re_{grain} = \frac{4.G.d_p}{\pi D^2 \mu} \qquad (3.2)$$

où G représente le débit massique spécifique.

$$G = \frac{\pi.D^2}{4} \rho.u_m \qquad (kg.s^{-1}) \qquad (3.3)$$

avec $\rho_{argon\ à\ 1173\ K} = 0,44\ \ kg.m^{-3}$

$Q = 2$ l/mn (TPN)

$\mu_{argon\ à\ 1173\ K} = 5,6 .10^{-5}$ Poiseuille

$D = 36 .10^{-3}$ m

Débit de l'argon à 1173 K :

$$Q = Q_0 . \frac{1173}{293} = 1,33. 10^{-4} \quad m^3.s^{-1} \tag{3.4}$$

$$G = 1,33. 10^{-4}. \ 0,44 = 5,85. 10^{-5} \ kg.s^{-1} \tag{3.5}$$

Le critère de Reynolds du réacteur cylindrique , assimilé à une conduite sera de :

$$Re_{réacteur} = \frac{4. \quad 5,9. 10^{-5}}{5,6. \ 10^{-5} . \pi . 36. 10^{-3}} = 37 \tag{3.6}$$

Pour un grain "sphérique" de 10 mm de diamètre, celui-ci vaudra :

$$Re_{grain} = \frac{37. \ 10}{36} = 11 \tag{3.7}$$

Lorsque "l'obstacle" est de forme sphérique, et pour Re = 11, le tourbillon augmente de volume jusqu'à occuper tout l'arrière de la sphère tandis que le cercle de décollement est sensiblement diamétral.

En prenant en compte ces informations, dans notre dispositif

expérimental, on a placé le capillaire sur la génératrice du réacteur cylindrique et à une distance de 23 cm à partir de la grille conique située à la base du réacteur; ainsi nous avons obtenu des mesures très reproductibles.

Dans un deuxième temps, nous avons fait varier le débit du gaz vecteur, en pyrolysant à 900°C, des particules de 6,75 mm de diamètre.

Debit argon (l/mn)	Temps de réaction (s)
1	47
1	45
1,5	45,5
2	45
2	44
2	48
2,5	47
3	41
4	42

Figure 3.2 : Tableau indiquant l'évolution du temps de réaction en fonction du débit du gaz porteur; charbon de Merlebach: grains de 6.75 mm de diamètre; four à 900°C

D'après le tableau ci-dessus (fig 3.2), on constate que le temps de pyrolyse est indépendant du débit du gaz porteur, ce qui montrerait qu'il n'y a pas de résistance au transfert externe de chaleur.

Dans le cas d'une particule unique, placée loin de toute paroi, l'énergie thermique dispensée par le four est transmise à la particule par deux modes de transfert définis par des lois thermocinétiques et qui sont :

- le rayonnement entre la paroi du réacteur et la particule.

$$\phi = \varepsilon \, . \, \sigma \, . \, (T_p^4 - T_s^4) \qquad \text{loi de STEFAN-BOLTZMANN} \tag{3.8}$$

- la convection entre le gaz chaud et la surface du grain

$$\phi = h \,.\, (T_{gaz} - T_s) \qquad \text{loi de NEWTON} \tag{3.9}$$

Le rayonnement est indépendant des conditions hydrodynamiques du gaz ; par contre au niveau de la convection, le coefficient de transfert h dépend de la vitesse du gaz.

Le flux global par unité de surface est établi par la relation:

$$\phi = \varepsilon \,.\, \sigma \,.\, (T_p^4 - T_s^4) + h \,.\, (T_{gaz} - T_s) \tag{3.10}$$

flux global = rayonnement + convection

avec $\sigma = 5{,}67.\ 10^{-8}\ W.m^{-2}.K^{-4}$ (c^{te} de STEFAN-BOLTZMANN)

$\varepsilon = 0{,}9$ (charbon de Merlebach)

Afin d'évaluer la conductance du transfert de chaleur, nous utiliserons la relation de RANZ-MARSHALL, établie à la suite de nombreux résultats expérimentaux par divers auteurs (41) dont :

$$Nu = 2 + 0{,}6 \, [\, Pr^{1/3} \,.\, Re^{1/2} \,] \tag{3.10}$$

où Nu est le critère de Nusselt thermique et Pr le critère de Prandtl ; ces deux critères sont adimensionnels.

$$Nu = \frac{h.\, d_p}{\lambda} \qquad\qquad Pr = \frac{\mu.\, C_p}{\lambda} \tag{3.11}$$

avec d_p le diamètre du grain, λ la conductivité thermique, μ la densité, C_p la capacité massique du fluide .

$$\lambda_{argon\ à\ 1173\ K} = 4{,}6.\ 10^{-2}\ W.m^{-1}.K^{-1}$$

$$\mu_{argon\ à\ 1173\ K} = 5,6 .10^{-5} \quad \text{Poiseuille}$$

$$C_{p\ argon\ à\ 1173\ K} = 5,2.\ 10^{-2}\ J.kg^{-1}.K^{-1}$$

Calculons Pr et Nu pour un grain de 10 mm de diamètre, et pour un Re calculé en (3.7) égal à 11

$$Pr = \frac{5,6.10^{-5}\ .\ 5,18.\ 10^{2}}{4,6.\ 10^{-2}} = 0,63 \qquad (3.12)$$

$$Nu = 2 + 0,6\ [(0,63)^{0,33}.\ (11)^{0,5}] = 3,7 \qquad (3.13)$$

$$Nu = \frac{h\ .\ d_p}{\lambda} \qquad \text{alors} \qquad h = \frac{3,7.\ \ 4,6.\ 10^{-2}}{10^{-2}} = 17 \qquad (3.14)$$

$$h = 17\ W.m^{-2}.K^{-1}$$

A présent, pour une température de four de 900°C, et de 700°C pour la surface du grain, voyons l'influence du rayonnement par rapport à la convection.

Pour cela on admet que : $|\ T_g\ | = |\ T_p\ |$

$$\phi = \sigma\ .\ \varepsilon\ .\ (T_p^4 - T_s^4) + h\ .\ (T_g - T_s)$$

$$\text{Rayonnement} = 5,67.10^{-8}\ .\ 0,9\ .\ (1173^4 - 973^4)$$
$$= 5\ .10^4\ W.m^{-2}$$

$$\text{Convection} = 17\ .\ (1173 - 973)$$
$$= 3,4.\ 10^3\ W.m^{-2}$$

La contribution due au rayonnement est environ 15 fois supérieure à celle exercée par convection; dans notre cas l'influence de la convection n'est pas négligeable et on considérera que le transfert de chaleur se fait donc par addition de ces deux effets.

III-3. Résultats expérimentaux relatifs à des essais conduits sur du charbon lorrain.

III-3.1. Influence du diamètre du grain et de la température

Une gamme assez complète de grains ont été pyrolysés aux températures de 700, 800, 900, 1000, et 1050°C . Les essais pour lesquels, le grain a éclaté en tombant sur la grille métallique ont été annulés et reconduits.

Le temps de pyrolyse, pour des particules de 2 mm est de l'ordre de 10 s, alors que le temps de réponse du spectromètre est d'environ 3,5 s, avec un retard pur de 1,5 s. C'est la raison pour laquelle, des grains inférieurs à 2 mm n'ont pas été pyrolysés.

Si l'on veut pyrolyser des grains de diamètre inférieur à 2 mm, il faut déterminer la fonction de transfert G(s) qui permet une déconvolution du signal enregistré y(s), afin d'obtenir le signal initial t(s) pour lequel :

$$t(s) = y(s) \cdot G(s). \qquad (3.15)$$

La fonction G(s) peut être déterminée à partir du modèle des mélangeurs en cascade, qui représente l'ensemble dynamique du spectromètre de masse avec son capillaire.

Les résultats bruts de ces pyrolyses sont regroupés dans des tableaux en annexe III et IV, alors que l'on a réuni dans un diagramme (fig 3.3), les courbes de pyrolyse aux différentes températures.

Pour une particule, d'un diamètre initial déterminé, on se rend compte tout de suite, que le temps nécessaire à la dévolatilisation diminue alors que la température croît ; ceci était prévisible.

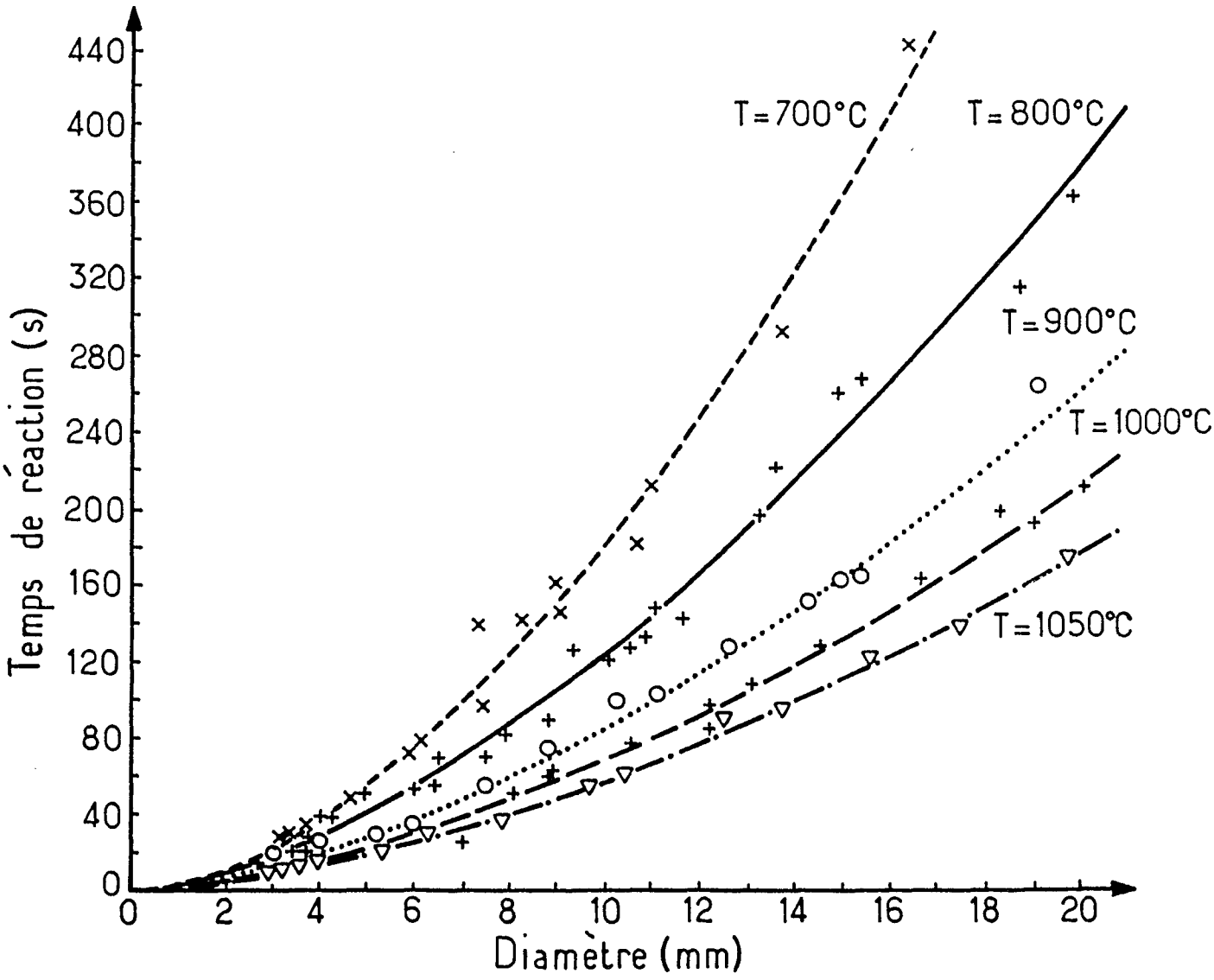


Figure 3.3 : Evolution du temps total de pyrolyse d'un grain de charbon en fonction du diamètre et de la température; charbon de Merlebach.

La pyrolyse de particules de petite dimension (2,5 à 4 mm) produit un dégagement de matières volatiles trop peu important ; cela se traduit par un motif difficilement exploitable. Pour remédier à cela, dans un premier temps, on a multiplié les grains (6 à 8 particules ayant chacune un diamètre de 2,5 mm).

En modifiant ensuite la sensibilité, il a été possible de traiter une seule particule de faible diamètre, et nous avons constaté que le fait de multiplier les grains , augmentait le temps de pyrolyse (fig 3.4); ceci prouve qu'un ensemble de n grains ne se comporte pas comme n ensembles d'un grain.

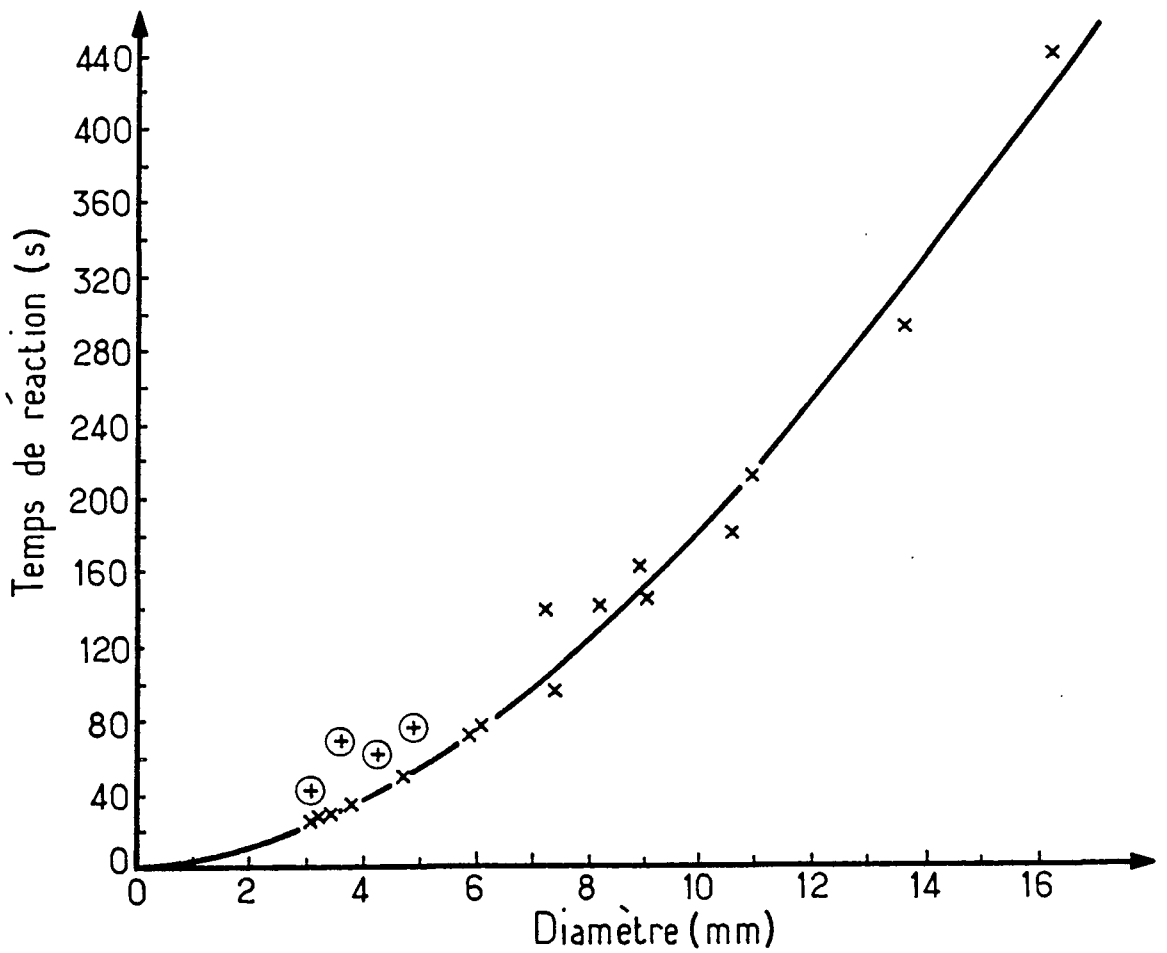


Figure 3.4 : Influence du nombre de grains sur le temps de pyrolyse
four à 700°C - charbon utilisé : Merlebach
+ grains multiples - x un seul grain

III-3.2. Nature du charbon.

Le troisième paramètre de l'étude est la nature du charbon ; nous avons donc comparé le temps de réaction du charbon lorrain, à celui de deux charbons américains Pinnacle et Permac (respectivement 16,6 et 27,9 % de matières volatiles) et australiens (Norwich Park et West Cliff (17,6 et 21,7 % M.V.)

Pour ces manipulations, les particules sont "sphériques" et tombent en chute libre dans le réacteur ; la température du four est fixée à 900°C et le débit du gaz vecteur (Ar) à 2 l/mn (TPN)

Pour ne pas surcharger la figure, nous avons d'abord représenté les deux charbons américains et australiens (fig 3.5)

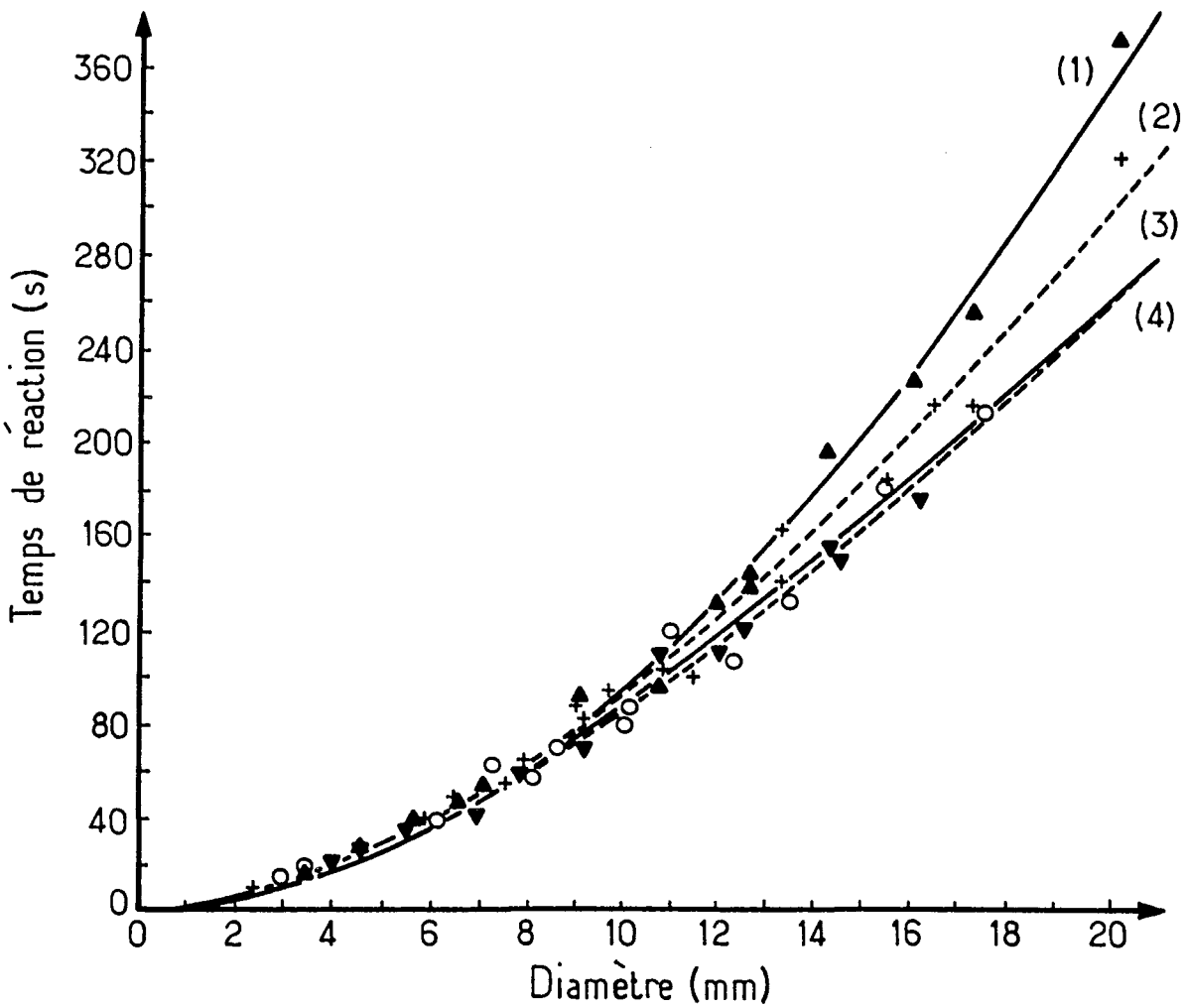


Figure 3.5 : Influence de la nature du charbon ; four à 900°C
(1) West Cliff (australien) -(2) Norwich Park (australien)
(3) Pinnacle (américain) - (4) Permac (américain)

et d'autre part, les deux charbons américains à celui de Merlebach (fig 3.6)

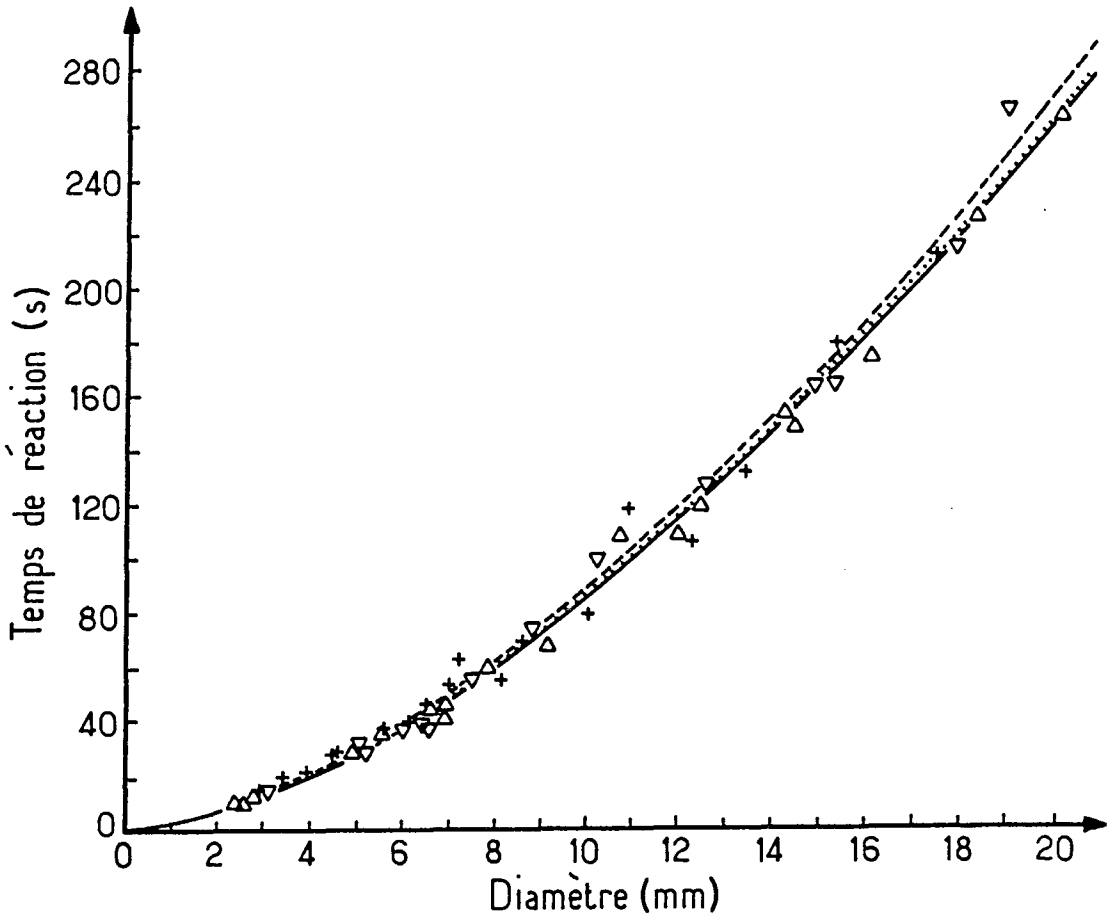


Figure 3.6 : Influence de la nature du charbon - ∇ -------- Pinnacle
+ ——— Merlebach - Δ --------- Permac

Bien que ces charbons aient des indices de matières volatiles différents, on s'aperçoit, d'après les courbes, que les temps de pyrolyse des charbons américains sont très peu différents entre-eux, ainsi que de ceux de la variété lorraine. En revanche, dans le cas des charbons australiens, les temps de réaction sont légèrement différents.

Nous n'avons pas réussi à établir de relations entre ces temps de pyrolyse et les différentes caractéristiques des charbons établies par les laboratoires du Centre de Pyrolyse de Mariénau.

Bien que les propriétés physiques et chimiques de certains charbons soient très différentes (indice de matières volatiles, texture,

résistance à l'abrasion, composition chimique, plasticité), il n'en est pas moins remarquable que les temps de réaction sont très voisins.

En revanche, la combustion du charbon américain Pinnacle, combustion établie après chaque essai pour éliminer la particule de coke dans le réacteur nécessite environ deux fois plus de temps, que la variété française, et que la pyrolyse elle-même.

Il est aussi à noter que de petites explosions se sont produites au cours de la pyrolyse du charbon Permac (PE 6) ; sous l'effet de forces internes assez importantes le grain éclatait, et certains morceaux pouvaient être projetés hors du réacteur, c'est-à-dire à plus de 40 cm de hauteur. Les essais pour lesquels le grain a éclaté ont été refaits.

III-4. Traitement et analyse des signaux.

A propos d'une réaction chimique, il est fréquent que l'un des réactifs joue un rôle particulier, et que l'on désire suivre son taux de conversion, c'est-à-dire la fraction de la quantité initiale transformée, à mesure que la réaction progresse.

Pour notre part, nous avons déterminé le taux de conversion, à partir de la production des matières volatiles issues du charbon.

Les études en thermobalance permettent à tout moment, en suivant l'évolution de la masse, de déterminer le taux de conversion massique, à l'aide de la relation :

$$X(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m(t\infty)} \qquad (3.16)$$

où m_0 représente la masse initiale de l'échantillon, m(t) sa masse à l'instant t et $m(t\infty)$ la masse de la particule après dévolatilisation totale.

Le signal obtenu correspond à la vitesse de libération des matières

volatiles ; l'intensité du signal croît avec la production des matières volatiles.

Le pic enregistré lors de la pyrolyse de petits grains, est nettement plus petit, que celui obtenu pour de grosses particules.

Dans notre cas, puisque nous ne pouvons pas déterminer en permanence la variation de poids de l'échantillon pyrolysé; nous déterminons le taux de conversion par un rapport de surfaces, en fonction du temps (fig 3.7)

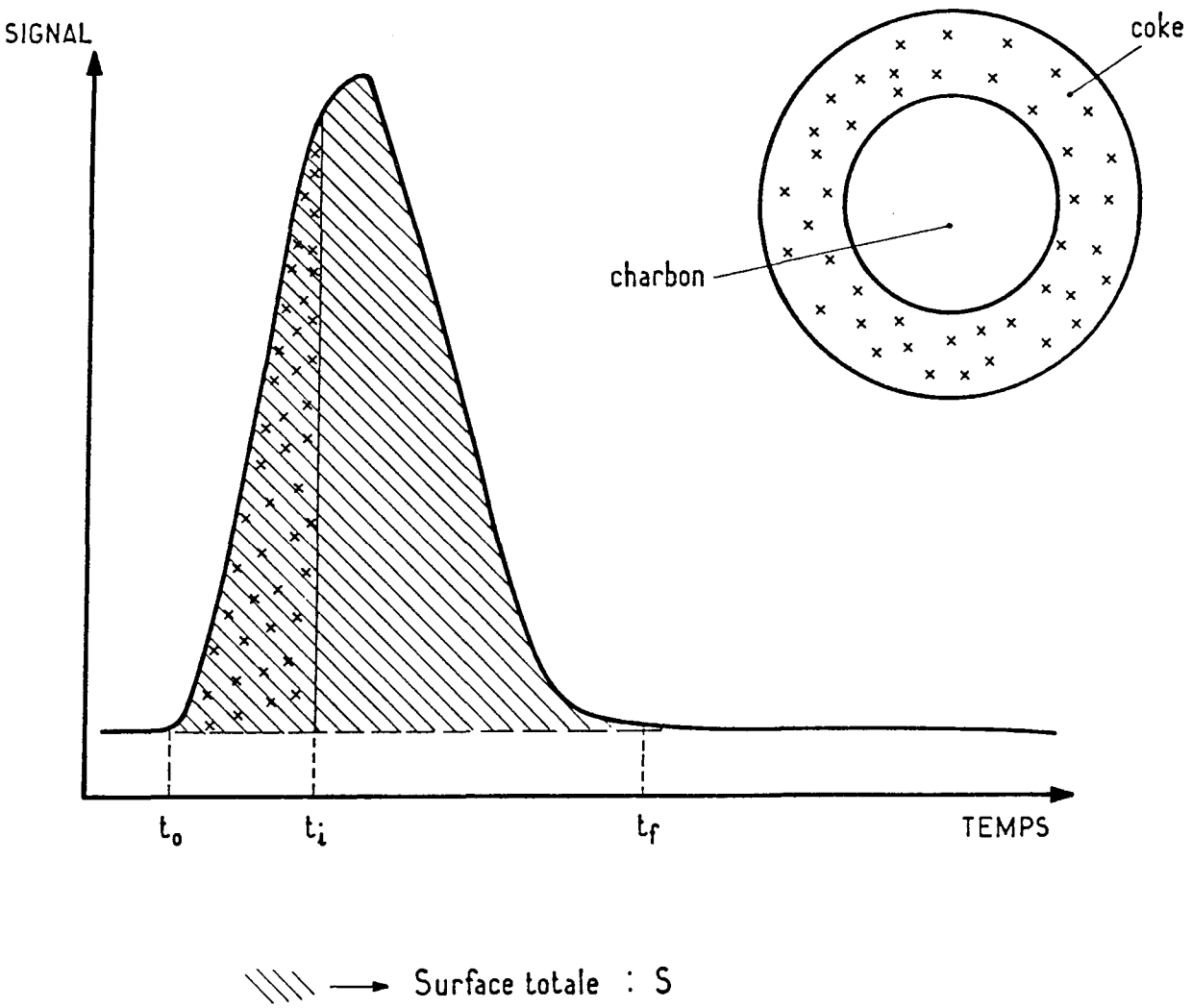


Figure 3.7 : Visualisation de la détermination du taux de conversion par le rapport des surfaces.

Pour chaque manipulation, on dispose de l'enregistrement de l'intensité d'un pic en fonction du temps ; l'indice i représente la masse considérée (i = 2, 16, ou 28, ou 30, 44...)

On définit donc un taux de conversion, à un instant t, comme étant la surface des matières volatiles dégagées ; de t_o à t_o+t par rapport à la surface correspondant à la dévolatilisation totale :

$$X(t) = \frac{\int_{t_o}^{t} y_i(t).\ d(t)}{\int_{t_o}^{t_f} y_i(t).\ d(t)} \qquad (3.17)$$

Dans ce cas X = 0 pour $t = t_o$, et après un temps τ correspondant au dégagement des matières volatiles, X vaut 1.

Pour justifier cette définition, regardons si elle est indépendante de la réponse de la masse choisie.

A l'aide du logiciel qui pilote le spectromètre de masse, on a vu que l'on pouvait sélectionner 10 masses au maximum.

Pour comparer, les signaux enregistrés à partir des différentes masses sélectionnées, les courbes sont normées par la surface, de telle sorte que pour chaque masse enregistrée, la surface est égale à 1.

$$Y_i(t) = \frac{y_i(t)}{\int_{t_o}^{t_f} y_i(t).\ d(t)} \qquad (3.18)$$

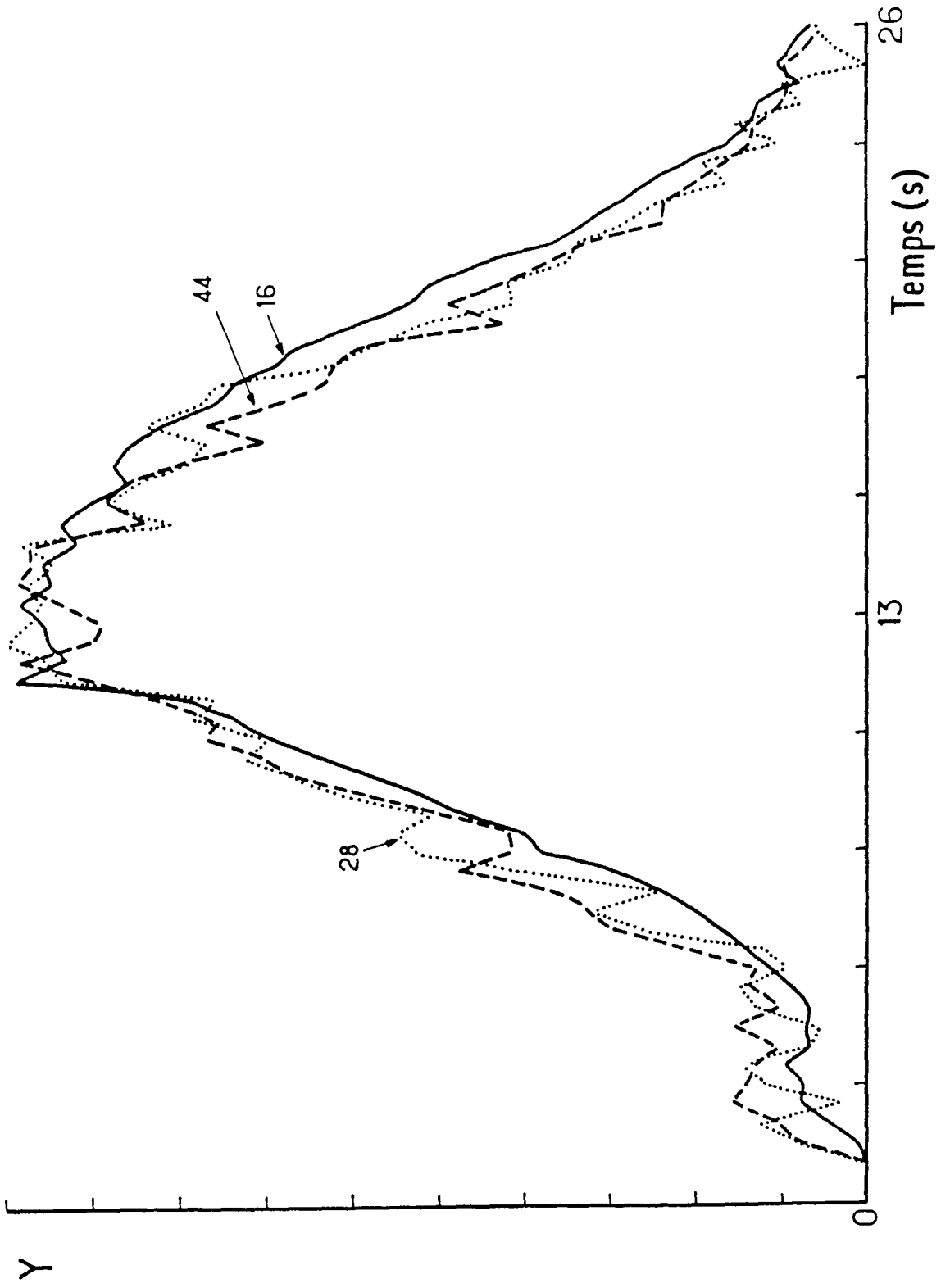


Figure 3.8 : Comparaison à l'aide de courbes normées, du temps de dévolatilisation en fonction de la masse choisie.

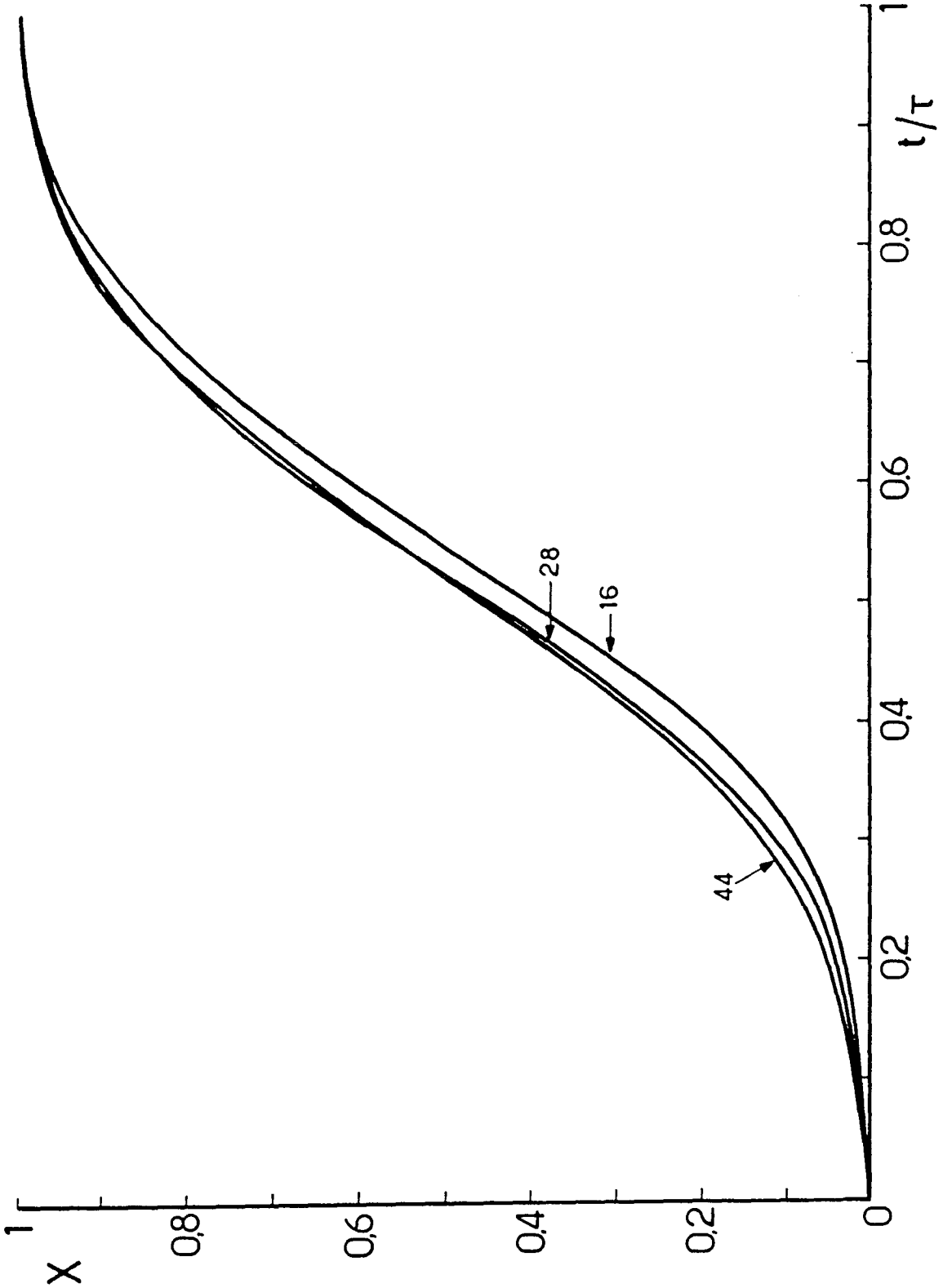


Figure 3.9 : Représentation du taux de conversion X(t) en fonction de la masse choisie.

De ce fait, on a constaté que les courbes normées obtenues, à partir des trois masses les plus représentatives (16, 28, 44) ne sont guère différentes, mais de plus, le temps nécessaire à leur dévolatilisation est pratiquement identique (fig 3.8).

En rapportant sur un même graphe, les taux de conversion de ces trois gaz en temps réduit, on montre que les courbes ne sont guère différentes entre elles (fig 3.9)

Ceci étant, le temps de pyrolyse τ, et le taux de conversion, seront déterminés à partir de la réponse de la masse 16 qui donne le signal le plus représentatif de l'ensemble des gaz de pyrolyse.

On va s'intéresser à la variation du taux de conversion :

- a.) en temps réel, où seul le diamètre de la particule varie; la température est constante.

La figure 3.10 rassemble les résultats obtenus sur des grains de charbon du puits de Merlebach, pyrolysés à une température de 900°C; on constate tout de suite l'ecart de temps nécessaire à la dévolatilisation entre un grain de 3 mm par rapport à un de 15 mm.

- b.) en fonction du diamètre du grain mais cette fois-ci en temps réduit (fig 3.11).

Cette manière plus judicieuse de représentation consiste à réduire le temps t par le temps total de pyrolyse en t/τ; on constate alors que la courbe $X(t/\tau)$ dépend de la dimension de la particule, et correspond à un changement de régime.

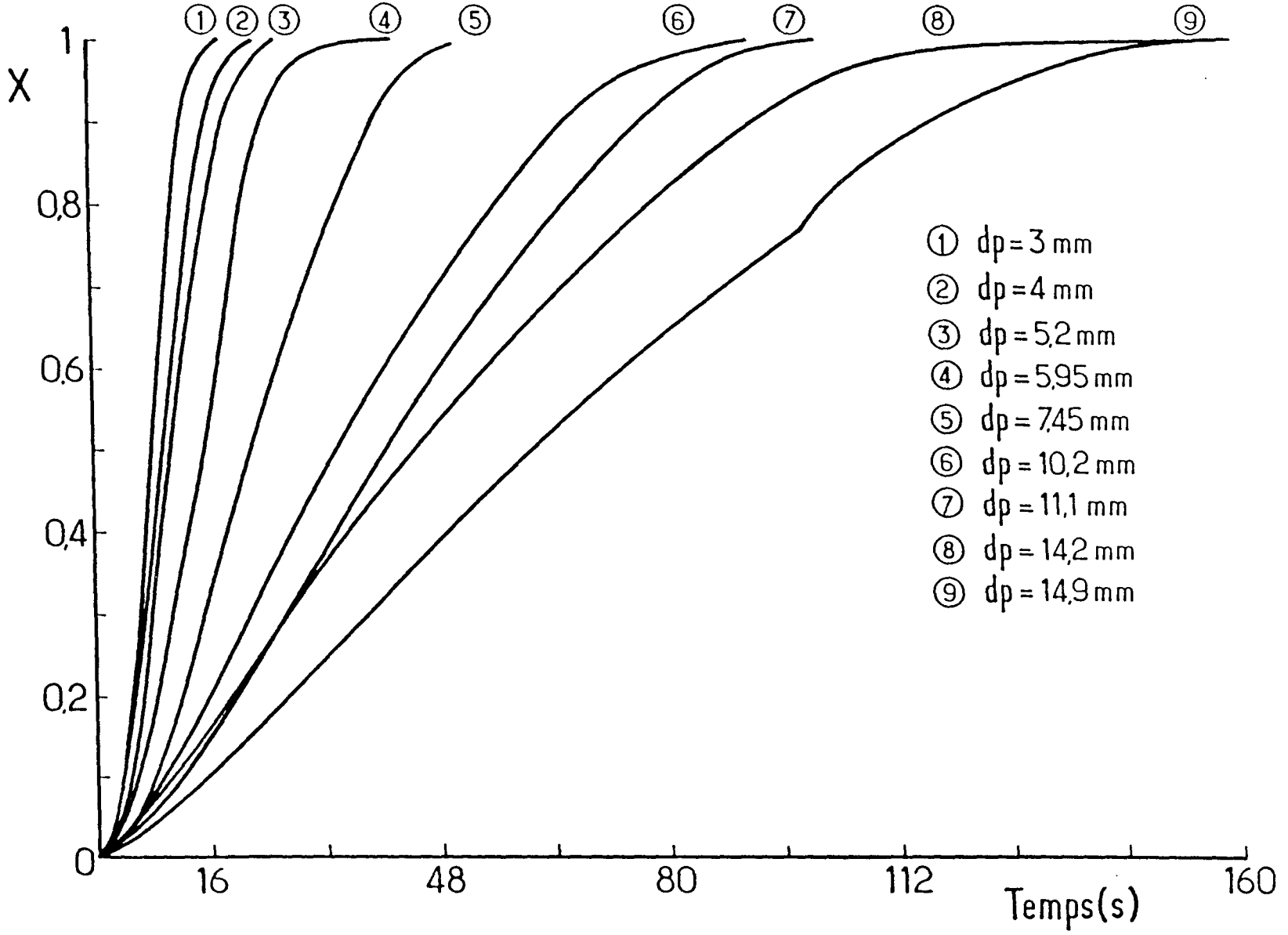


Figure 3.10 : Représentation de X(t) en fonction du diamètre d_p des grains.
charbon utilisé : Merlebach - four à 900°C.

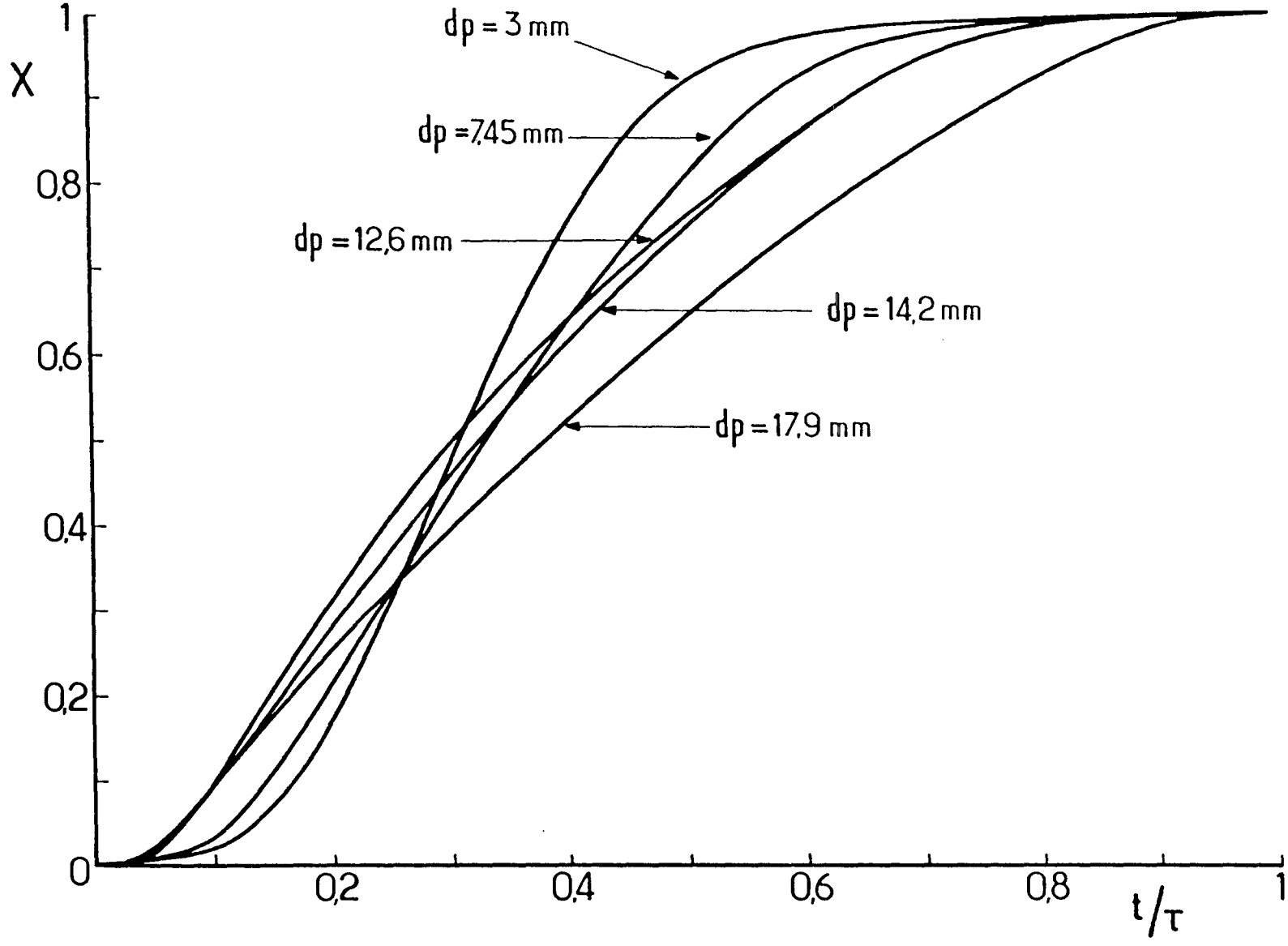


Figure 3.11 : Représentation de X en temps réduit t/τ pour différents diamètres
T=900°C - charbon de Merlebach.

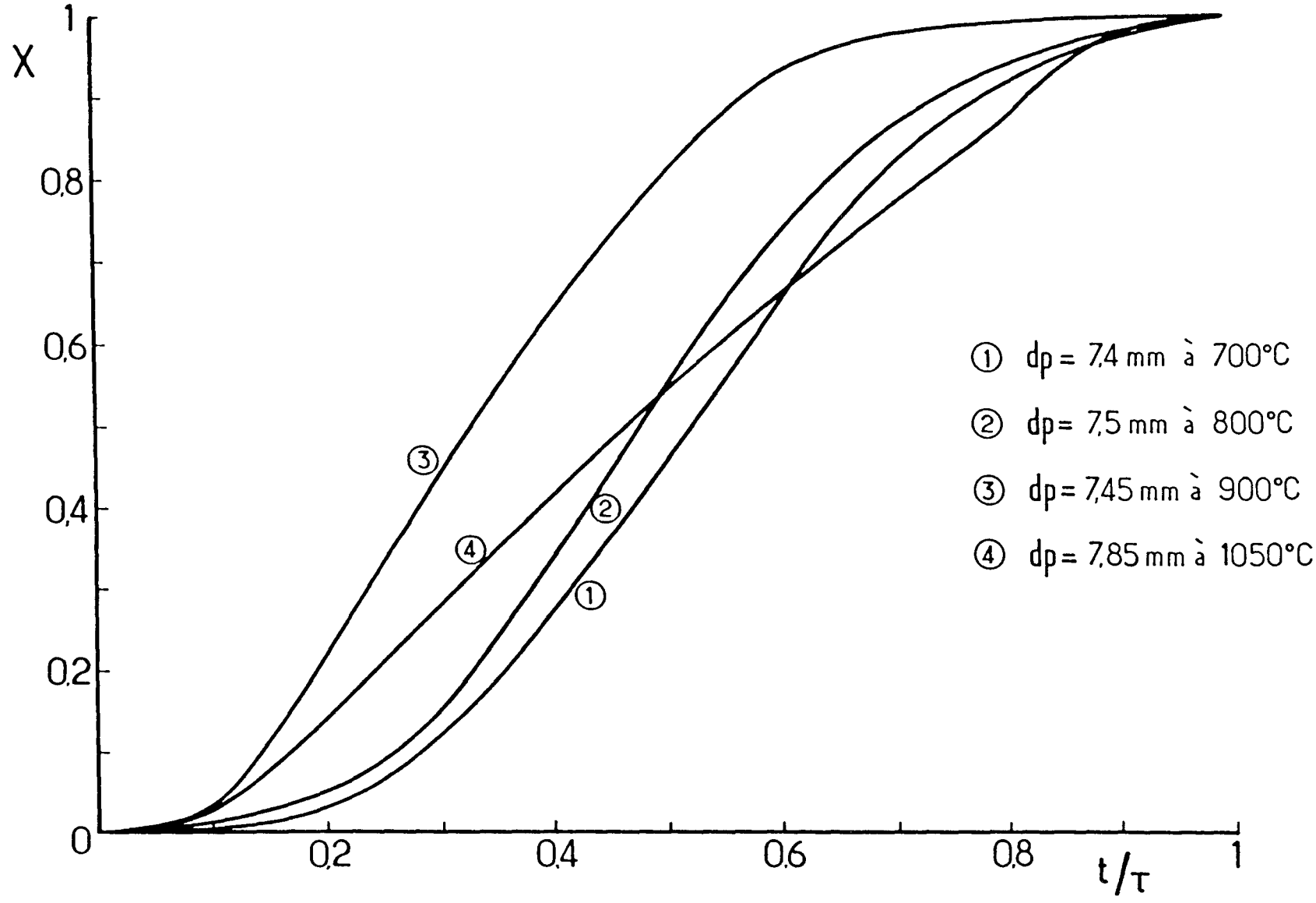


Figure 3.12 : Représentation de X en temps réduit pour différentes températures charbon utilisé: Merlebach.

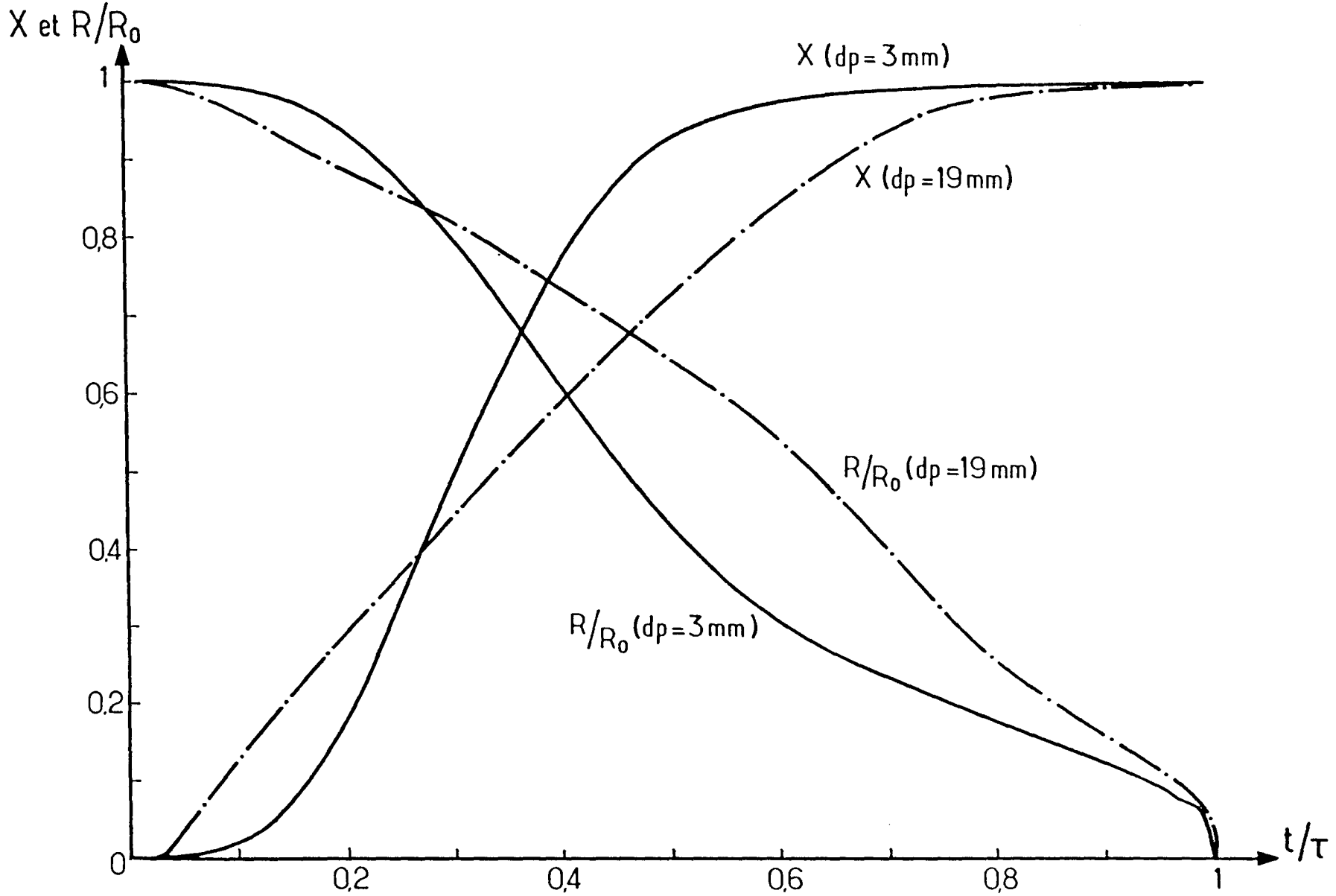


Figure 3.13 : Représentation de X et de R/R_0 en temps réduit pour 2 particules de diamètre différent; charbon utilisé: Merlebach.

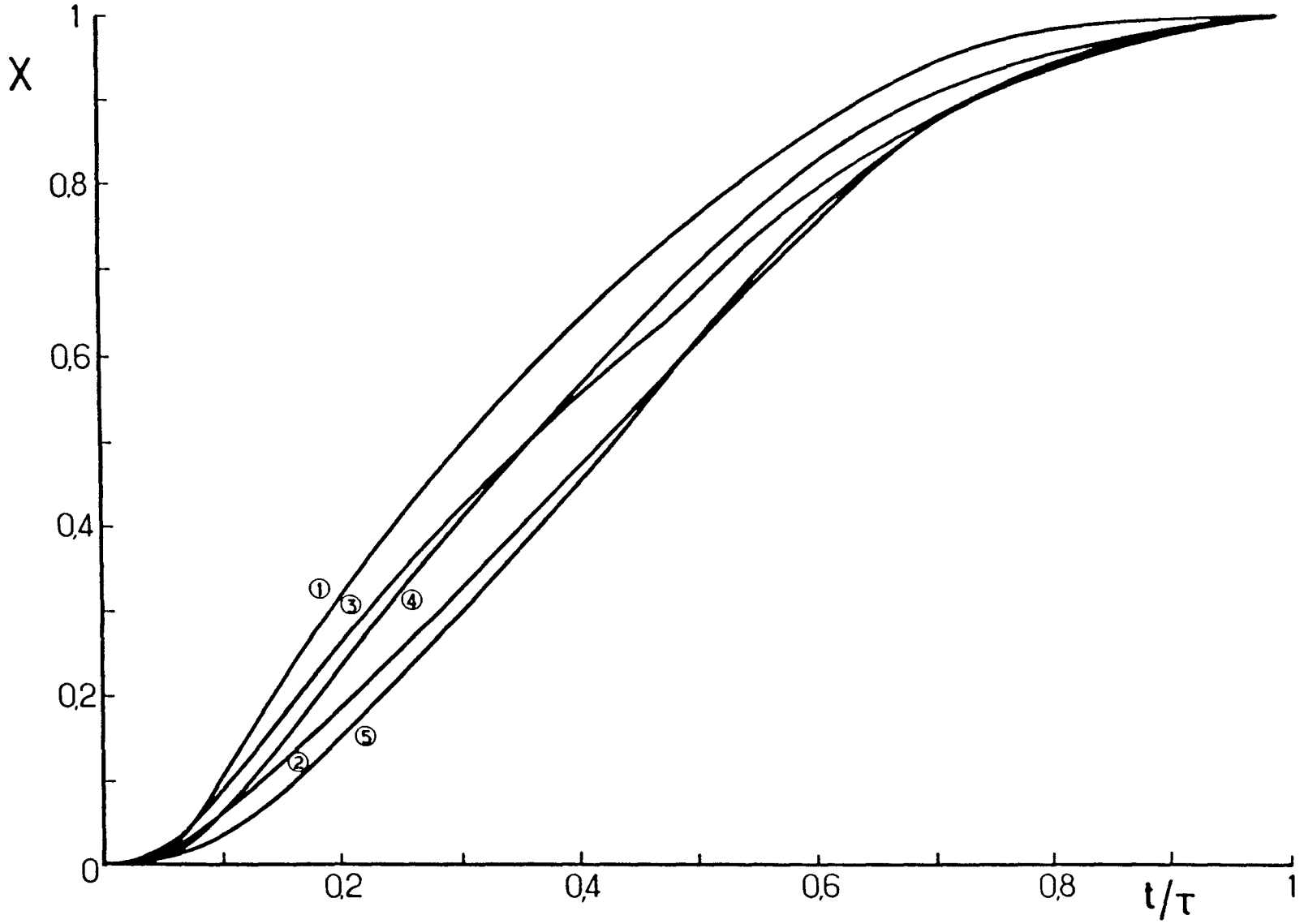


Figure 3.14: Représentation de X en fonction de la nature du charbon; T=900°C d_p= 14,7 mm
(1) Merlebach -(2) Pinnacle -(3) Permac -(4) West Cliff -(5) Norwich Park

- c.) en temps réduit (t/τ) en fonction de la température avec des grains de même diamètre.

La figure 3.12 met bien en évidence ce changement de régime lorsque l'on passe de 700°C à 1050°C.

- d.) en temps réduit en fonction de la taille décroissante des particules (fig 3.13)

- e.) en temps réduit en fonction des 5 variétes de charbons pour une particule de même diamètre (fig 3.14)

Bien que l'on ait un "fuseau" de courbes car les temps de pyrolyse sont légèrement différents, l'allure générale est identique pour les 5 variétés de charbon.

III-5. Interprétation globale des résultats.

En considérant l'évolution du temps total de pyrolyse d'un grain de charbon en fonction de la température et du diamètre de la particule (fig. 3.3), on constate que les courbes passent par l'origine et ont l'allure d'une loi puissance.

Dans un premier temps, par une approche systémique, qui consiste à étudier le comportement d'éléments en interaction, d'une manière globale, nous considérons la particule de charbon à l'échelle macroscopique, et nous avons simplement cherché à représenter par régression non linéaire, le temps global de consommation par une loi de la forme :

$$\tau = \alpha . d_p^{\beta} \qquad (3.19)$$

Ainsi, pour nos essais sur le charbon de Merlebach, nous obtenons :

T = 700°C	$\tau = 4{,}53.\ d_p^{1{,}62}$
T = 800°C	$\tau = 3{,}16.\ d_p^{1{,}60}$
T = 900°C	$\tau = 1{,}95.\ d_p^{1{,}64}$
T = 1000°C	$\tau = 1{,}56.\ d_p^{1{,}64}$
T = 1050°C	$\tau = 1{,}41.\ d_p^{1{,}61}$

où τ est exprimé en secondes et d_p en millimètres.

Pour les charbons australiens et américains, les valeurs sont les suivantes à 900°C :

PERMAC (américain)	$\tau = 2{,}07.\ d_p^{1{,}61}$
PINNACLE (américain)	$\tau = 2{,}43.\ d_p^{1{,}56}$
NORWICH PARK (australien)	$\tau = 1{,}88.\ d_p^{1{,}69}$
WEST CLIFF (australien)	$\tau = 1{,}14.\ d_p^{1{,}92}$

III-6. Conclusion

Ce temps total de consommation du grain en fonction du diamètre de la particule est dans un premier temps très utile pour l'ingénieur, mais cette représentation ne repose sur aucune interprétation physique du phénomène réactionnel.

C'est donc pour cette raison que nous avons abordé, dans le chapitre suivant, l'élaboration d'un modèle cinétique à partir de ces résultats expérimentaux en tenant compte des différents régimes qui gouvernent les lois de décomposition thermique et des processus de transfert de matière et de chaleur.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
VERS L'ELABORATION D'UN MODELE CINETIQUE

IV. INTERPRETATION ET MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX VERS L'ELABORATION D'UN MODELE CINETIQUE.

IV-1. Introduction.

Que ce soit pour l'ingénieur chargé de la conception d'un réacteur ou que ce soit pour l'ingénieur chargé de l'exploitation d'un procédé, la connaissance des lois cinétiques de ou des réactions que l'on est chargé de mettre en oeuvre constitue un élément de première importance pour agir de manière sûre et efficace.

Notre démarche consiste à apporter des éléments de réponse dans le cadre de la pyrolyse de grains de charbon.

Toujours, en restant dans le cadre des préoccupations d'un ingénieur de procédé, nous admettrons que les données physico-chimiques auxquelles il a accès sont des "données de terrain" ; c'est-à-dire qu'un charbon à traiter est caractérisé par sa granulométrie, sa densité, sa nature (analyse immédiate : indice de matières volatiles et analyse élémentaire).

Une analyse bibliographique fait apparaître que la plupart des auteurs ont abordé la cinétique de dévolatilisation du charbon en s'intéressant principalement à la production des matières volatiles.

Ainsi, la vitesse globale de décomposition est représentée par une loi du premier ordre ayant lieu uniformément au sein de la particule.

$$\frac{dV}{dt} = k.\,(V^\circ - V) \qquad (4.1)$$

V représente le taux de matières volatiles dégagées et tend vers V° lorsque le temps de pyrolyse devient infiniment grand.

Bien entendu, la détermination de k et de V° a été le principal sujet des études cinétiques.

Très vite, on a rencontré des difficultés pour définir V° que l'on a baptisé matière volatile effective ; par exemple, BADZIOK et HANKSLEY (42) soulignent que V° doit être distingué de l'indice de matières volatiles M.V. donné par l'analyse immédiate.

En particulier, ANTHONY et HOWARD (43), font remarquer dans un article de revue bibliographique qu'il y a dépendance entre V° et la vitesse de chauffage des particules lors de la pyrolyse ; la nature du charbon est aussi un élément important.

Pour ce qui concerne la constante cinétique k, que l'on représente par une expression sous la forme de la loi d'Arrhenius, on constate une très grande dispersion des résultats.

D'autres auteurs ont trouvé qu'une loi du premier ordre était restrictive et ont proposé d'utiliser une expression d'ordre n.

$$\frac{dV}{dt} = k'. (V° - V)^n \qquad (4.2)$$

par exemple, WISER (44) propose d'utiliser un ordre n égal à 2.

On trouve également des relations empiriques pour représenter les résultats, PITT propose :

$$\frac{V° - V}{V°} = A - B. \log t \qquad (4.3)$$

où A et B sont des constantes.

Par la suite, et toujours dans l'optique d'améliorer la modélisation cinétique de ces réactions de décomposition, on a fait l'hypothèse d'une décomposition thermique mettant en jeu un grand nombre de réactions chimiques indépendantes en parallèles (45).

Ainsi, pour la réaction i

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i . (V_i^\circ - V_i) \qquad (4.4)$$

et si k_i obéit à la loi d'Arrhenius :

$$V_i^\circ - V_i = V_i^\circ . \exp\left[- k_{i\,0} . t . \exp\left(- \frac{E_i}{R\,T} \right) \right] \qquad (4.5)$$

Ce modèle fait à nouveau apparaître un grand nombre de paramètres k_{io} , E_i , V_i° , qui à priori ne sont pas connus, et doivent être donc estimés à partir des résultats expérimentaux, le problème étant multiplié par le nombre de réactions postulées.

Le problème est simplifié si l'on admet que les constantes cinétiques ne diffèrent que par leur énergie d'activation respective et que tous les $k_{io,}$ sont identiques et égaux à k_0; de plus, si on admet que le nombre de réactions est suffisant pour permettre une fonction de distribution des énergies d'activation f(E) telle que :

$$\int_0^\infty f(E) . dE = 1 \qquad (4.6)$$

Alors, la fraction de matière volatile effective correspondante est définie par :

$$dV^\circ = V^\circ . f(E) . dE \qquad (4.7)$$

Ainsi, par intégration,

$$\frac{V^\circ - V}{V^\circ} = \int_0^\infty \exp\left[- k_0 . t . \exp\left(- \frac{E}{R T} \right) \right] f(E) . dE \qquad (4.8)$$

Ce modèle cinétique est donc caractérisé par trois paramètres V°, k_0 et la fonction de distribution f(E) qu'il faut déterminer à partir des résultats expérimentaux.

Concernant cette fonction de distribution des énergies d'activation, la fonction f(E) peut être assimilée à une distribution de GAUSS, ainsi :

$$f(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2 . \pi}} . \exp\left[- \frac{(E - E_0)^2}{2 \sigma^2} \right] \qquad (4.9)$$

A partir de ces deux dernières équations la décomposition thermique du charbon est décrite à partir d'un modèle cinétique faisant appel à 4 paramètres (V°, E_0 , k_0 , et σ) ce qui n'est guère plus compliqué que le modèle à une seule réaction (V°, k_0, E).

En résumé, la modélisation cinétique des réactions de pyrolyse du charbon a déjà fait l'objet de nombreuses études (46 à 49); cependant, certaines critiques peuvent être formulées.

Tout d'abord, l'indice de matière volatile effective V° dépend de la nature du charbon, ce qui est compréhensible, et de la vitesse de chauffe donc de la mise en oeuvre du procédé ; il en résulte donc que la cinétique observée n'est pas uniquement gouvernée par des processus chimiques, mais résulte d'un couplage entre processus physiques et processus chimiques.

Un problème de fond important est que tous ces modèles sont élaborés à partir de l'observation du dégagement de matières volatiles; donc à partir de réactions secondaires et non pas à partir de l'acte primaire de dépolymérisation thermique des macromolécules qui constituent le charbon.

En effet, il est maintenant couramment admis que la pyrolyse du charbon est mise en oeuvre par un apport de chaleur qui élève la température du grain et qui engendre les processus de décomposition, cette dépolymérisation primaire produit des matières volatiles de masse moléculaire élevée qui selon le type de procédé (pyrolyse rapide ou pyrolyse lente) subissent des réactions de craquages secondaires ; il en résulte une production des matières volatiles de masse moléculaire moins élevée, ces réactions de craquage forment du carbone qui se dépose dans la matrice solide.

Les travaux de KANDIYOTI (50) illustrent très bien ces observations; c'est aussi la raison pour laquelle la pyrolyse rapide produit une dévolatilisation plus importante que la pyrolyse lente.

Ce sont ces analyses qui nous ont incité à nous intéresser au développement d'un nouveau modèle cinétique pour décrire les réactions de dévolatilisation du charbon et nous nous sommes surtout attachés à prendre en compte les processus de transfert thermique au sein de la particule ; ce sont eux en effet qui représentent l'acte primaire qui engendre par la suite les réactions de décomposition. Cette démarche s'inspire de modèles connus qui sont baptisés les modèles de grains de solides consommables.

IV-2. Les Modèles de Grains.

Ils sont pour la plupart décrits à partir du modèle à coeur rétrécissant. Ce sont surtout SZEKELLY et EVANS (51) ainsi que LEVENSPIEL (52) qui ont traité le sujet des réactions fluide-solide consommable non catalytique.

Les particules sont de forme sphérique, de rayon initial Ro. A mesure que la réaction progresse, un front de réaction pénètre à l'intérieur du grain et laisse derrière lui une couche de produits solides (ou "cendres") de même densité apparente que celle du solide. La réaction est isotherme.

Les premiers modèles de grains ont été élaborés dans le cadre de réactions admettant pour stoechiométrie :

$$A_{\text{fluide}} + \nu B_{\text{solide}} \longrightarrow \text{produits}$$

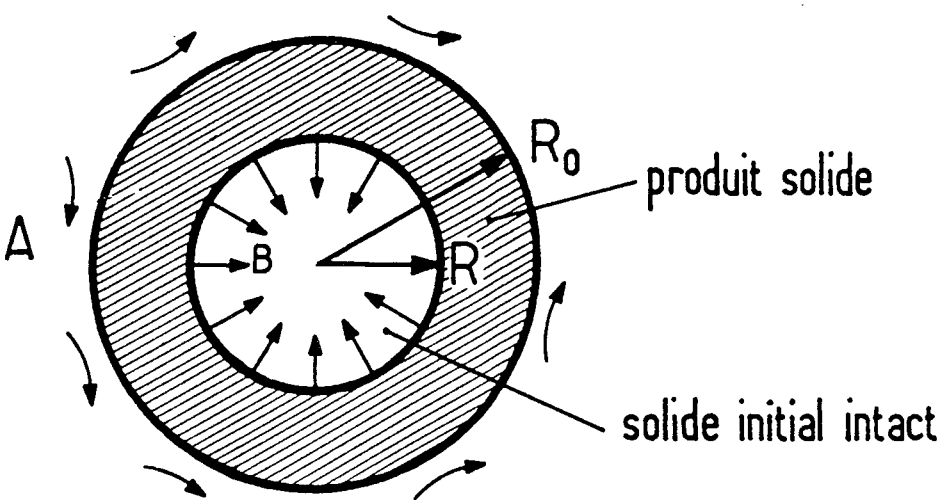


Figure 4.1 : Modèle à coeur rétrécissant - R diminue en fonction du temps.

Les questions auxquelles le modèle de consommation cherche à répondre sont :

- Comment varie le taux de conversion X_B du solide en fonction du temps ?

- Au bout de combien de temps le solide a-t-il été complètement converti ?

- Comment varie le temps de consommation total en fonction de la taille des particules, et de l'environnement dans lequel elle est placée ?

- Quels sont à chaque instant les profils de concentration et de température à l'intérieur de la particule ?

Soit X_B le taux de conversion du solide

$$X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \qquad (4.10)$$

ou $$\frac{R}{R_0} = (1 - X_B)^{1/3} \qquad (4.11)$$

La vitesse de la réaction est définie par la quantité de B transformée par unité de volume et de temps

$$r = - \frac{1}{\nu V_p} \cdot \frac{dn_B}{dt} \qquad (4.12)$$

régime chimique

soit k la constante de vitesse de la réaction supposée d'ordre n par rapport au fluide A et rapportée à l'unité de surface du front de réaction.

L'ordre par rapport au solide B est nulle.

En régime chimique, la concentration en gaz A sur le front de réaction est égale à la concentration du fluide extérieur ; c'est-à-dire

qu'il n'y a pas de résistance de transfert dans la couche limite, ni dans les cendres.

$$r_c = \frac{4.\pi.R^2.k.C_A^n}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{3}{R_0}.k.C_A^n\,(1 - X_B)^{2/3} \qquad (4.13)$$

<u>régime de diffusion externe</u> (transfert externe)

L'apport de A est limité par le transfert externe : la concentration de A est très faible à la surface du grain de sorte que la densité de flux de A à la surface est :

$$N_A = k_D.C_A \qquad (4.14)$$

Nous en tirons :

$$r_D = \frac{4.\pi.R_0^2.k_D.C_A}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{3}{R_0}.k_D.C_A \qquad (4.15)$$

<u>régime de diffusion interne</u>

L'apport de A est limité par la diffusion dans la couche de produit. Soit D_e la diffusion effective de A dans les "cendres", en faisant l'hypothèse que la diffusion s'effectue en régime quasi-stationnaire.

$$N_A = D_e.C_A.\frac{R_0}{R\,(R_0 - R)} \qquad (4.16)$$

$$r_i = \frac{4.\pi.R^2.N_A}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{3.D_e.C_A}{R_0^2} * \frac{(1 - X_B)^{1/3}}{1 - (1 - X_B)^{1/3}} \qquad (4.17)$$

Pour obtenir l'évolution de X_B en fonction du temps, on intègre l'équation :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{dn_A}{dt} = V_p.r = -\frac{1}{\nu} n_{B0} \frac{dX_B}{dt} \qquad (4.18)$$

le nombre initial de moles n_{B0} est défini par :

$$n_{B0} = \frac{V_p \rho_B}{M_B} \qquad (4.19)$$

ρ_B = masse volumique apparente du solide et M_B sa masse molaire.

Ainsi, en intégrant cette équation en remplaçant r par les expressions obtenues pour les trois régimes on obtient :

Régime chimique

$$1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{t}{\tau_c} \qquad (4.20)$$

avec :

$$\tau_c = \frac{\rho_B \ R_0}{n \ M_B \ k \ C_A^n} \qquad (4.21)$$

Régime diffusionnel

$$1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{t}{\tau_i} \tag{4.22}$$

avec :

$$\tau_i = \frac{\rho_B R_0^2}{6 \nu M_B D_e C_A} \tag{4.23}$$

Régime de transfert externe

$$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = X_B = \frac{t}{\tau_D} \tag{4.24}$$

avec :

$$\tau_D = \frac{\rho_B R_0}{3 \nu M_B k_D C_A} \tag{4.25}$$

Ainsi, en observant l'évolution du temps caractéristique total τ en fonction du rayon R_0 de la particule, on constate que :

τ_c varie proportionnellement à R_0 en régime chimique ;

τ_i varie en fonction de R_0^2 en régime de diffusion interne ;

τ_D varie en R_0/k_D en régime de diffusion externe; or en régime turbulent k_D est proportionnel à $R_0^{-1/2}$ donc τ varie en $R_0^{3/2}$.

Pour interpréter leurs résultats, beaucoup d'auteurs utilisent une combinaison linéaire de ces trois modèles mais cette combinaison n'a pas toujours de sens physique, surtout lorsque les réactions ne sont pas isothermes.

C'est ainsi que LEVENSPIEL (53) a développé un modèle thermique diffusionnel utilisable avec les restrictions suivantes :

La cinétique de transformation du grain est entièrement gouvernée par la diffusion en état quasi-stationnaire de la chaleur dans les cendres, ainsi, en désignant par T_S et T_C les températures respectives à la surface et au coeur du grain, par ΔH la chaleur de réaction et par λ la conductivité thermique dans les cendres on peut écrire :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \qquad (4.26)$$

avec :

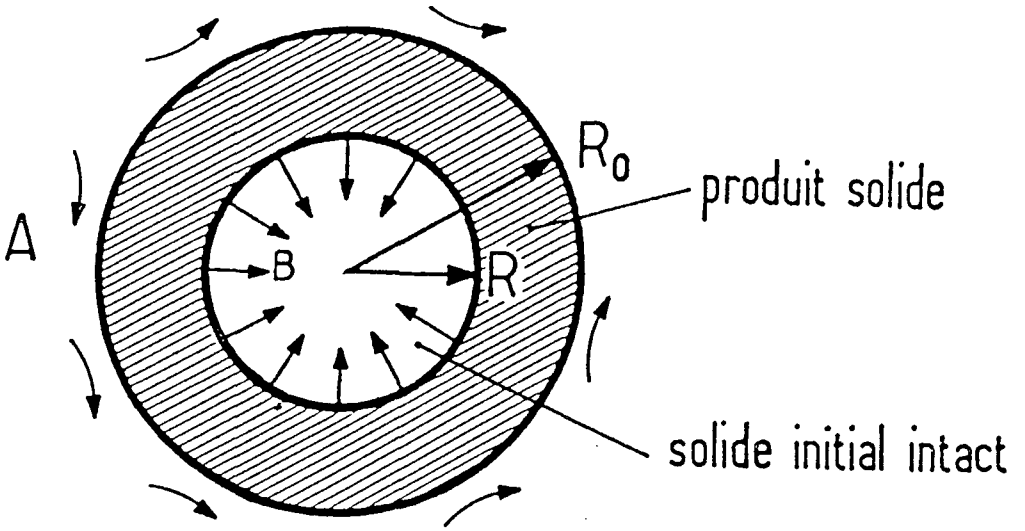
$$\tau = \frac{\rho_B \, \Delta H \, R_0^2}{6 \, M_B \, \lambda \, (T_s - T_c)} \qquad (4.27)$$

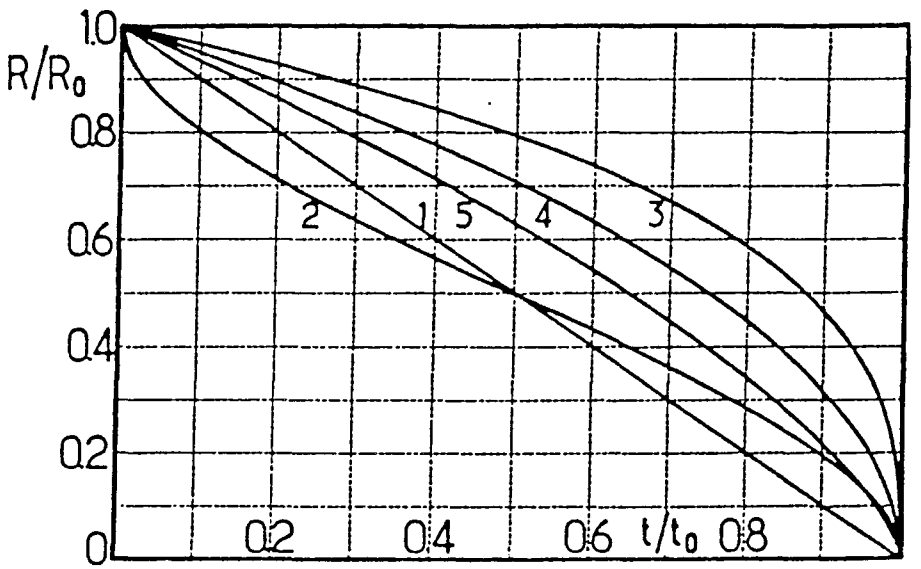
Dans le chapitre précédent, le temps global de consommation est représenté par une loi de la forme :

$$\tau = \alpha . \, d_p^{\beta} \qquad (4.28)$$

Une autre manière de présenter les résultats est de faire appel aux modèles à coeur rétrécissant proposé par SZEKELLY et VILLERMAUX, où l'on néglige les termes d'accumulation de matière et de chaleur (état quasi stationnaire).

En représentant l'évolution du taux de conversion X en fonction du temps réduit t/τ issu des modèles de SZEKELLY, on constate que cette évolution est monotone (fig 4.2) et ne présente pas de point d'inflexion (54).





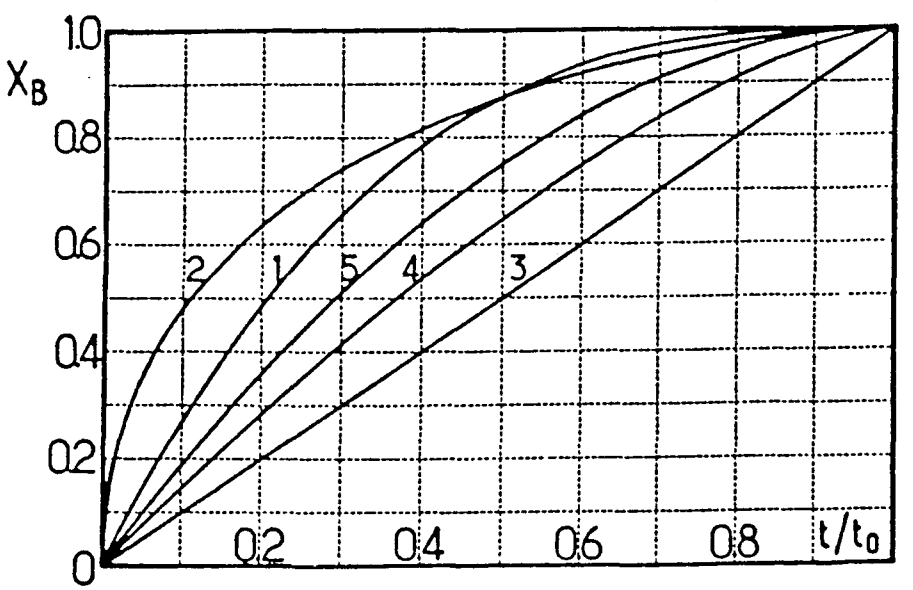


Figure 4.2 : Modèle à coeur rétrécissant
Régimes : - chimique (1)
- diffusion dans les cendres (2)
- transfert externe !3)
- transfert externe de Stockes (sans cendres) (4)
- transfert externe turbulent (sans cendres) (5).

Visiblement, ce n'est pas le cas pour nos résultats expérimentaux; la présence de ce point d'inflexion témoigne de l'influence des termes d'accumulation de la chaleur lors du chauffage de la particule. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris de réfléchir à l'élaboration d'un modèle plus pertinent.

IV-3. Vers la construction d'un nouveau modèle cinétique.

L'objectif est maintenant de tenir compte du couplage qui existe entre les processus de transfert de matière et de chaleur, et de la non isothermicité du grain au cours de la réaction.

La modélisation complète de ce problème est très délicate et compliquée, aussi ferons-nous appel à des hypothèses simplificatrices.

- La pyrolyse du grain se fait toujours selon un modèle à coeur rétrécissant,

- La morphologie du grain est invariante au cours du temps,

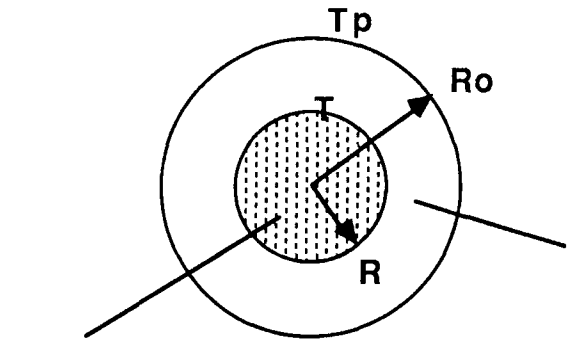
- Les paramètres de conduction de la chaleur et les capacités calorifiques du charbon et du coke sont constantes tout au long de la transformation.

Pour résoudre ce problème en toute rigueur, il faut écrire le bilan de conservation de la chaleur dans l'espace et dans le temps et la résolution des équations différentielles est très lourde et nécessite un calcul informatique très long.

Ainsi, nous nous plaçons dans une situation intermédiaire en faisant les hypothèses suivantes :

- le transfert de chaleur est en état quasi-stationnaire dans la couche de coke,

- le noyau de charbon (coeur) est homogène en température dans l'espace, mais la température du coeur est variable en fonction du temps.



To : température du four

Tp : température de paroi

Figure 4.3 : Schéma du grain au cours de la pyrolyse suivant le modèle à coeur rétrécissant.

Ainsi, les bilans s'écrivent:

* dans la couche limite externe:

$$\Phi_T = 4 \pi R_0^2 h (T_0 - T_p) \qquad (4.29)$$

où h représente le coefficient de transfert global de chaleur (convection + rayonnement)

* dans la couche de semi-coke ($R < r < R_0$)

$$4 \pi r^2 \lambda_c \frac{dT}{dr} = \Phi_T \qquad (4.30)$$

d'où $$\Phi_T = 4 \pi \lambda_c \frac{R R_0}{R_0 - R} (T_p - T) \qquad (4.31)$$

λ_C = conductibilité thermique du coke

* sur le front de réaction (r = R)

le bilan thermique s'écrit:

$$\Phi_T = 4\,\pi R^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(\Delta H) + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho C_p \frac{dT}{dt} \qquad (4.32)$$

chaleur arrivant sur le front de réaction par conduction dans la couche de coke

chaleur consommée par la réaction

accumulation de chaleur dans le coeur du charbon

le bilan matière est le suivant:

$$k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = -\frac{\rho}{M}\frac{dR}{dt} \qquad (4.33)$$

ρ est la masse volumique du charbon, C_p la capacité calorifique du charbon, M la masse molaire du charbon.

Ces équations sont assorties de conditions initiales:

en t = 0 | $T = T_i$ quel que soit r
| $R = R_0$

Pour résoudre ces équations, la réduction des variables est très intéressante et fait apparaître des groupements de paramètres sous forme de critères adimensionnels.

en posant :

$$y = T/T_0\,, \quad x = R/R_0\,, \quad y_p = T_p/T_0$$

on obtient, ***pour le bilan matière***

$$\frac{M\,k_0 \exp\left(-\frac{E}{R\,T_0}\right)}{\rho\,R_0} \exp^{-\frac{E}{R\,T_0}\left(\frac{1-y}{y}\right)} = \frac{dx}{dt} \qquad (4.34)$$

$$\text{où} \quad \tau_c = \frac{\rho\,R_0}{M\,k_0\,e^{-\gamma}}$$

on fait apparaître τ_c qui représente le temps caractéristique de réaction.

pour le bilan thermique

$$\frac{h\,R_0}{\lambda_c}(1-y_p) = \frac{x}{1-x}(y_p - y) = -\frac{h\,R_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)(\Delta H)}{\lambda\,T_0} x^2 \exp\left[-\frac{E}{R\,T_0}\left(\frac{1}{y}-1\right)\right] + \frac{1}{3}\frac{R_0^3}{\lambda}\rho\,C_p\,x^3\frac{dy}{dt} \qquad (4.35)$$

on voit ainsi apparaître :

$$B_{i\,T} = \frac{h\,R_0}{\lambda} \qquad \text{critère de Biot thermique}$$

dont la signification physique est de comparer les résistances de transfert thermique dans la couche limite externe et de conduction dans le semi-coke.

Ainsi, un critère de Biot élevé se traduit par l'absence de résistance dans la couche limite externe et par une résistance de transfert localisée dans le semi-coke.

$$\gamma = \frac{E}{R\,T_0} \qquad \text{critère d'activation}$$

$$\beta = \frac{R_0 k_0}{T_0 \lambda_c} \exp(-\gamma)(-\Delta H)$$ critère de thermicité

dont la signification physique est de comparer la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par la réaction à la vitesse de transfert de chaleur par conduction dans le semi-coke.

$\beta = 0$ traduit une marche isotherme

$\beta > 0$ réaction exothermique

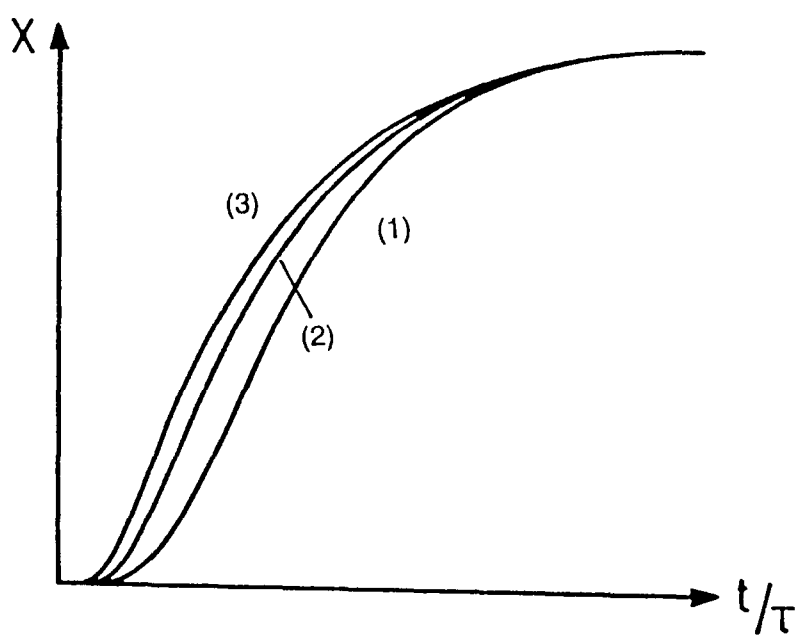
$\beta < 0$ réaction endothermique

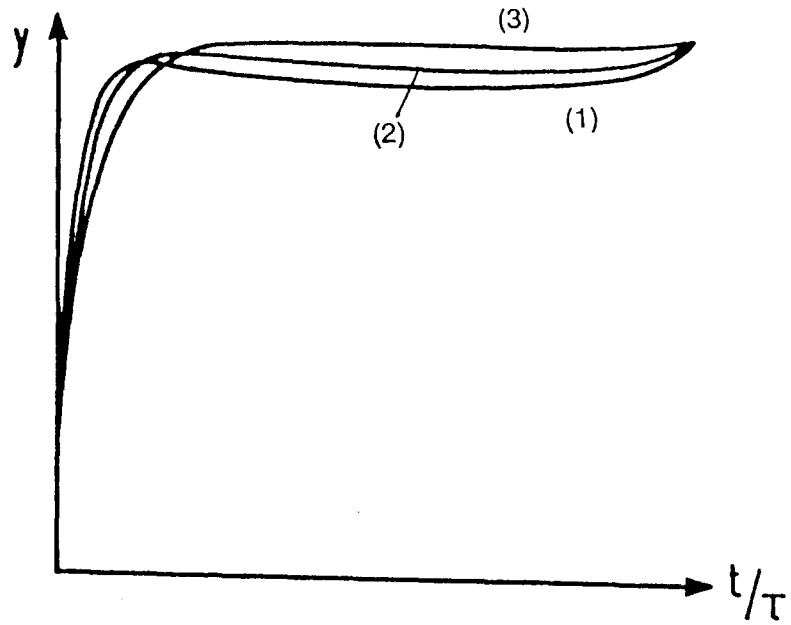
$|\beta|$ grand traduit une transformation proche d'une marche adiabatique

$\tau = \frac{1}{3} \frac{R_0^2 \rho C_p}{\lambda}$ est homogène à un temps et représente la constante de temps de chauffage d'une sphère de charbon de rayon R_0.

Une simulation numérique de ce problème entreprise par Monique FERRER nous est présentée sur la figure 4.4 : à propos de l'évolution de X en fonction de t/τ, on remarque que l'allure des courbes est identique à celles des courbes expérimentales, et présentent en particulier un point d'inflexion. Sur la figure 4.4, on a aussi représenté R/R_0 en fonction de t/τ, et l'évolution de la température du noyau de charbon, en faisant l'hypothèse d'une réaction endothermique.

L'identification de ce modèle aux résultats expérimentaux sera faite ultérieurement, notre programme de thèse consistait essentiellement à fournir l'information expérimentale nécessaire pour la validation de ces calculs.





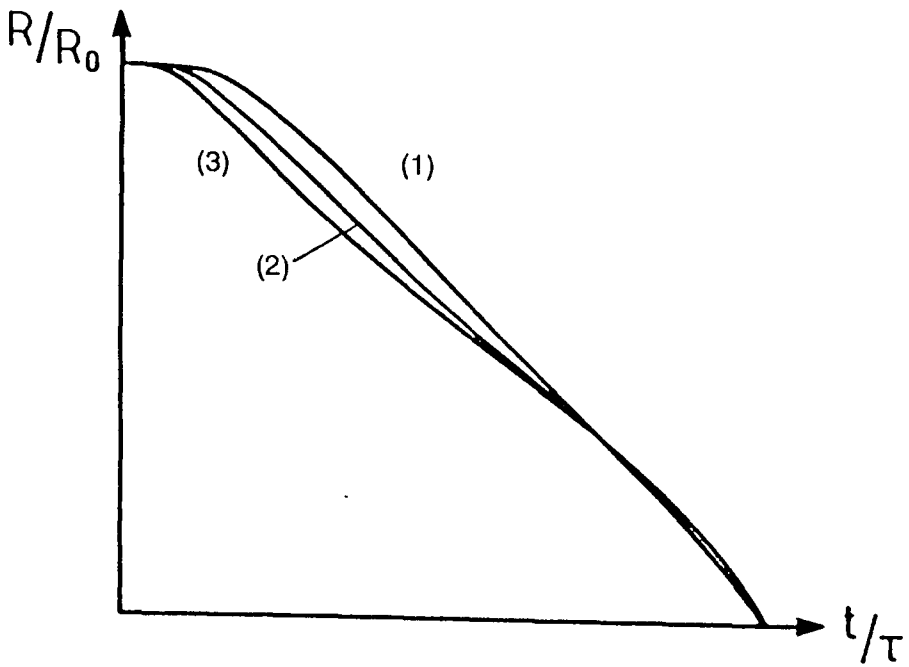


Figure 4.4 : Résultats d'une simulation

(1) $\gamma = 10$, $\beta = -1$, $B_{iT} = 10$, $\tau_c = 500$, $y_o = 0{,}05$

(2) $\gamma = 10$, $\beta = -0{,}5$, $B_{iT} = 10$, $\tau_c = 200$, $y_o = 0{,}05$

(3) $\gamma = 10$, $\beta = -0{,}1$, $B_{iT} = 10$, $\tau_c = 145$, $y_o = 0{,}05$

Ce modèle admet cependant deux cas limites qui sont les suivant :

le régime chimique

Il est obtenu lorsque le transfert de chaleur n'offre aucune résistance. C'est à dire, que y = 1 en tous points du grain.

Les équations se réduisent donc à :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{M\, k_0\, e^{-E/RT_0}}{\rho\, R_0} \qquad (4.36)$$

x varie linéairement de 1 à 0 et le temps total de pyrolyse est :

$$\tau_c = \frac{\rho\, R_0}{M\, k_0\, e^{-\gamma}} \qquad (4.37)$$

le régime diffusionnel

La réaction chimique est infiniment rapide c'est-à-dire qu'elle a même lieu lorsque y = o, la cinétique globale est donc fortement contrôlée par la conduction thermique dans le coke.

Le système d'équation se réduit à :

$$1 = x\,(1 - x)\, \frac{k_0\, e^{-\gamma}\, R_0\, \Delta H}{\lambda\, T_0}\; e^{-\gamma\left(\frac{1 - y}{y}\right)} \qquad (4.38)$$

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{M\, k_0\, e^{-\gamma}}{\rho\, R_0}\; e^{-\gamma\left(\frac{1-y}{y}\right)} \qquad (4.39)$$

soit :

$$1 = x\,(1-x)\,\frac{\rho\, R_0^2\,(-\Delta H)}{\lambda\, T_0\, M}\,\frac{dx}{dt} \qquad (4.40)$$

d'où le temps total de consommation

$$\tau_D = \frac{1}{6}\,\frac{\rho\, R_0^2\,(-\Delta H)}{\lambda\, T_0\, M} \qquad (4.41)$$

on retrouve ici une expression tout à fait analogue à celle proposée par LEVENSPIEL.

C'est ainsi, que si nous admettons être en régime intermédiaire, et en faisant l'hypothèse de pouvoir faire une combinaison linéaire des deux cas limites, on peut chercher à représenter l'évolution du temps total de consommation en fonction de d_p par une loi du type :

$$\tau = A.\, d_p + B.\, d_p^2 \qquad (4.42)$$

Bien entendu, cette représentation est plus élégante que celle que nous avions initialement proposée par régression non linéaire :

$$\tau = \alpha.\, d_p^{\beta}$$

car elle repose sur un sens physique, cependant, elle est approximative car le couplage entre les processus de transfert de

chaleur et de matière au sein de la particule n'autorise pas à représenter τ par une simple combinaison linéaire de ces deux cas limites.

En représentant nos résultats par cette expression on obtient par régression non linéaire :

$T = 700°C \qquad \tau = 4{,}9.\, d_p + 1{,}32.\, d_p^2$

$T = 800°C \qquad \tau = 5{,}4.\, d_p + 0{,}70.\, d_p^2$

$T = 900°C \qquad \tau = 3{,}2.\, d_p + 0{,}52.\, d_p^2$

$T = 1000°C \qquad \tau = 2{,}7.\, d_p + 0{,}40.\, d_p^2$

$T = 1050°C \qquad \tau = 2{,}4.\, d_p + 0{,}32.\, d_p^2$

où τ est exprimé en secondes et d_p en millimètres.

IV-4. conclusion.

En abordant la modélisation de la cinétique de pyrolyse de grains de charbon sous cet angle, nous sommes à nouveau amenés à soulever un autre problème de fond ; il s'agit de la vitesse de chauffage lors de la pyrolyse. En effet, une étude bibliographique fait apparaître que cette notion est souvent énoncée sans toutefois être clairement définie. Lors de la mise en oeuvre de la pyrolyse, le seul point sur lequel le choix de tel ou tel procédé permet d'agir, c'est l'intensité du flux thermique transféré à la périphérie du grain ; c'est-à-dire sur le processus de transfert thermique externe ; les processus de transfert thermique interne quant à eux, ne dépendent que de la nature et de la texture du charbon, ainsi ce sont les lois de conduction thermique qui règlent la pénétration de la chaleur à l'intérieur de la particule ; par conséquent, il est facilement compréhensible que le temps de pyrolyse d'une particule de grosse taille soit beaucoup plus élevé que celui d'une particule de petite dimension.

Nous adoptons donc comme définition de la vitesse de chauffe , la vitesse à laquelle la température au coeur de la particule atteint la température à laquelle la pyrolyse est mise en oeuvre ; ainsi en travaillant dans une gamme de températures comprises entre 500 et 1000°C, nous sommes amenés à définir un diamètre critique pour lequel il existe une vitesse de chauffe maximale.

Ce point a déjà été évoqué par KOCH (53) qui par exemple, propose par calculs prédictifs le tableau suivant :

vitesse de chauffe	(°C/s)	100	1000	10000
diamètre critique	(µm)	2000	500	200

ainsi, la pyrolyse rapide ne peut être mise en oeuvre qu'à partir d'une granulométrie de charbon inférieure à 100 µm.

Cette analyse fait apparaître que ce sont les processus de conduction thermique qui gouvernent en partie la cinétique globale de décomposition thermique d'un grain de charbon, c'est la raison pour laquelle, nous nous sommes orientés vers l'ébauche d'un modèle prenant en compte les processus de conduction thermique dans la couche de semi-coke.

CHAPITRE V

LES MESURES ANNEXES

V. LES MESURES ANNEXES

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'élaboration d'un modèle cinétique fait appel à de nombreux paramètres qu'il faut déterminer, aussi nous avons entrepris des mesures annexes en vue d'établir ces paramètres par une voie plus directe ; ce sont en particulier :

- la température au coeur du grain
- la température en surface
- l'influence du facteur de forme
- la visualisation par photos du modèle de réaction à coeur rétrécissant
- des essais en thermobalance
- les mesures de densité et la répartition des pores.

Dans ce chapitre, plusieurs mesures de température ont été réalisées à l'aide de thermocouples ; cet instrument de mesure est assimilé à un système dynamique, dont les caractéristiques sont susceptibles de changer en fonction du temps et selon les actions qui s'exercent sur lui.

La dynamique des systèmes traite, d'une manière générale, de l'évolution des systèmes dans le temps en fonction des actions subies ; le thermocouple est rarement en régime permanent, et il n'approche que transitoirement cet état idéal.

C'est pourquoi, nous sommes très prudents à propos de ces mesures, et bien qu'ayant utilisé un thermocouple de diamètre assez fin, en raison de la dynamique des systèmes, nous ne sommes pas certains que les températures enregistrées soient exactes.

V-1. Evolution de la température au coeur du grain.

Lors de l'intégration numérique du modèle mathématique, le calcul peut fournir la température à coeur du grain, aussi avons-nous entrepris de mesurer celle-ci directement.

Le four est régulé à température constante, mais il est évident qu'un gradient de température existe entre la surface et le coeur de la particule, au cours de la pyrolyse. Encore fallait-il le vérifier et avoir une idée sur le gradient de température au cours du temps.

A l'aide d'une grille de nickel, nous avons confectionné une petite nacelle, suspendue par trois fils de nickel ; ceux-ci maintiennent également le thermocouple placé au coeur de la particule. Ce système permet de descendre le grain et le thermocouple à la base du réacteur sans que l'un ou l'autre ne puisse bouger.

Pour ces manipulations, les grains utilisés sont sphériques et d'un diamètre voisin de 19 mm ; afin de placer le thermocouple, nous avons percé ces grains avec un foret de 0,6 mm de diamètre. Le thermocouple utilisé est du type K c'est à dire nickel-chrome/nickel allié, gainé et d'un diamètre de 0,5 mm.

De ces expériences réalisées à 900°C et sur du charbon lorrain (fig 1.2a), nous avons constaté :

- un court palier aux environs de 110 °C

- que la température à coeur, évolue linéairement en fonction du temps

- que le centre de la particule de charbon se trouve à la température du four, globalement à la fin de la pyrolyse telle que nous l'avons définie, c'est à dire à la fin du dégagement des matières volatiles primaires.

(pour T = 900°C $\quad \tau = 1{,}95 . d_p^{1{,}64}$)

L'utilisation d'un thermocouple de diamètre aussi fin, est délicate principalement pour son maintien dans le grain. Auparavant, nous avions utilisé des thermocouples de 0,25 mm de diamètre, et sa faible constante de temps lui permet d'enregistrer de rapides variations de température. Il faut aussi savoir, qu'après une telle expérience, un morceau de coke reste soudé à la pointe du thermocouple et celui-ci n'est plus utilisable.

Les mesures thermiques sont très délicates à mettre en oeuvre, et l'on n'est jamais sûr de mesurer la température exacte dans le solide; aussi nous avons remis en cause la validité de ces résultats en prenant en compte les phénomènes physiques de transmission de la chaleur se propageant le long du thermocouple.

Afin de suivre l'évolution de la température au coeur des grains, ceux-ci ont été percés avec un foret d'un diamètre légèrement supérieur à celui du thermocouple; la mesure de la température risque donc d'être faussée par l'effet de la conduction se propageant le long de la gaine du thermocouple, auquel peut s'ajouter l'effet dû au rayonnement.

Nous avons estimé que la température mesurée nous semblait supérieure à celle régnant dans le charbon situé à la pointe du thermocouple; aussi nous verrons plus loin que les manipulations en thermobalance, les photographies de grains pyrolysés partiellement suivis d'un "enrobage dans une résine puis d'une coupe "métallographie" réalisée au Centre de Pyrolyse de Mariénau, ont confirmé cette impression.

C'est donc pour supprimer ou réduire la contribution de ces deux effets que nous avons utilisé une canne d'alumine d'environ 25 cm de longueur pour protéger la gaine du thermocouple.

Le thermocouple passe à l'intérieur de celle-ci, qui repose sur la surface du grain, et qui est maintenue avec les fils de la nacelle en nickel de telle sorte que l'ensemble est solidaire (fig 5.1)

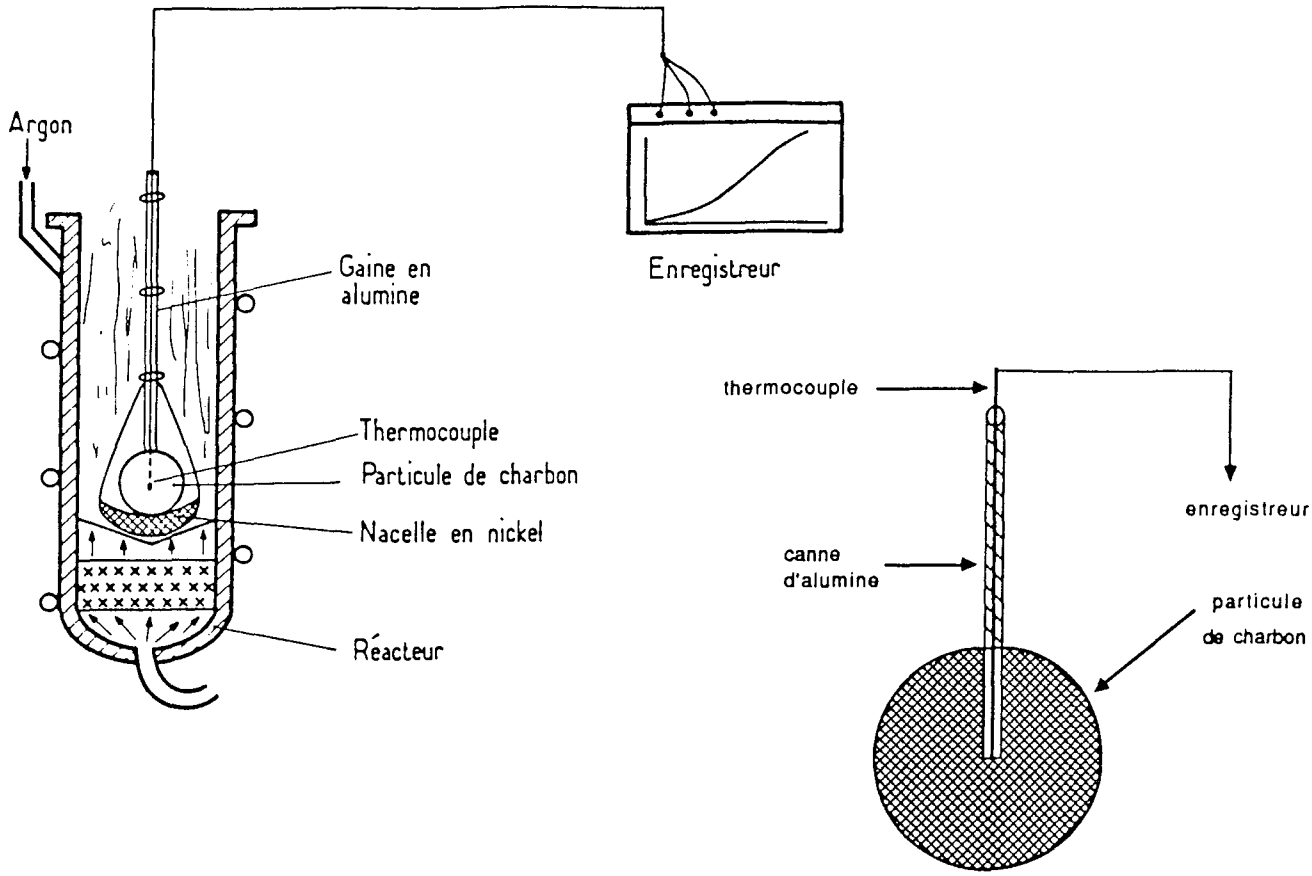


Figure 1.1: Thermocouple dans le grain avec la canne d'alumine, et la nacelle immobilisant l'ensemble.

Ce montage nous a donné des résultats différents (fig 5.2b) ; on a constaté :

- un phénomène de chute brutale de la température aux environs de 130°C

- que la pente de la courbe était moins élevée que précédemment.

Le phénomène de chute brutale de la température rencontré, à chaque fois, pour plusieurs manipulations d'enregistrement de la température au coeur du grain est dû à l'eau de constitution ; cette eau est en quelque sorte emprisonnée dans le grain, ce qui explique que la température s'élève jusqu'à 130°C et tombe aux environs de 90°C en libérant brusquement cette vapeur d'eau comme l'effet d'une soupape en cas de pression trop élevée. Cet effet de détente est accompagné d'une baisse de la température.

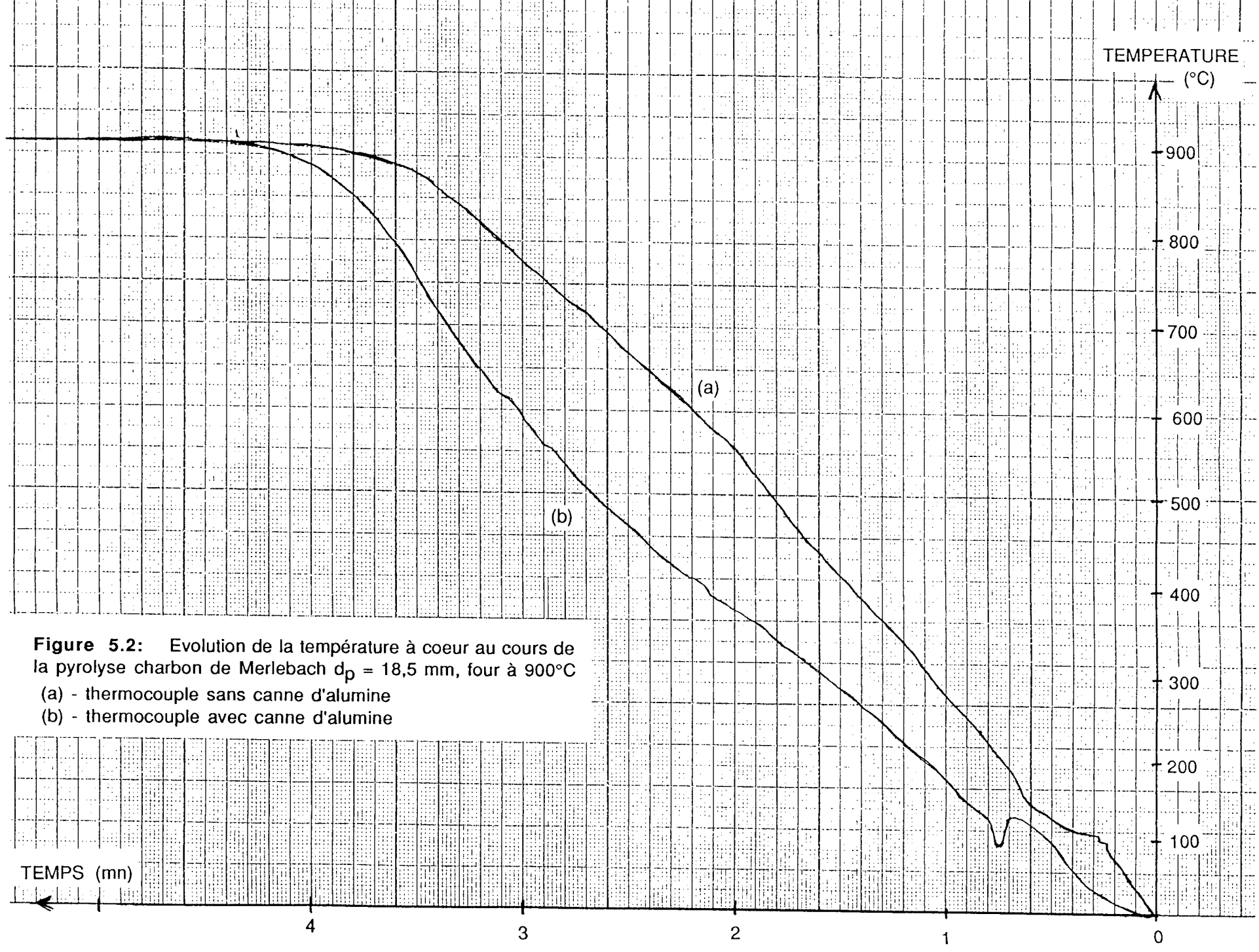


Figure 5.2: Evolution de la température à coeur au cours de la pyrolyse charbon de Merlebach d_p = 18,5 mm, four à 900°C
(a) - thermocouple sans canne d'alumine
(b) - thermocouple avec canne d'alumine

A cet effet, on peut faire un calcul de la surpression avant la libération de l'eau avec la relation :

$$P = \left(\frac{T}{100} \right)^4 \qquad (5.1)$$

P est exprimé en bars et T en degrés Celcius

Ce qui nous donne une pression de 2,85 bars pour T = 130°C

Ce phénomène pourrait être dû à la formation d'un "métaplast" en périphérie du grain, empêchant la phase gazeuse de s'échapper, et de l'effet géométrique des pores.

GAVALAS (56,57), SIMONS (58), PHUOC (59) ont étudié en détail le transfert de matière en intégrant l'effet de la pression interne et de la porosité. En faisant l'hypothèse simplificatrice qui consiste à négliger l'accumulation de matière, même pour de petites particules, ils déduisent que le gradient de pression est alors purement dû à un effet géométrique des pores.

Les résultats de leurs expériences attestent que l'écart de pression qui s'établit entre le coeur et la surface peut atteindre 1 à 10 atm. Ce gradient de pression dans le grain est d'autant plus élevé que la pression extérieure est faible.

La valeur de 2,85 bars obtenue dans notre expérience pour la suppression de vapeur saturante n'est pas contradictoire avec la valeur obtenue par JAMES (60) sur une particule de 1 mm et donc la pression au coeur du grain serait de 2,5 atm.

Cet effet varie aussi suivant le charbon utilisé car certaines variétés (lignites par exemple) ne montrent aucune sensibilité à la pression (43).

Nous ne sommes pas certains que la température mesurée soit la bonne; toutefois, ces expériences nous ont apporté des renseignements supplémentaires, et reflètent mieux la réalité que celles effectuées précédement.

V-2. Enregistrement de la température de surface.

Afin de déterminer la température de surface du grain au cours de la pyrolyse, nous avons installé une lunette infra-rouge de marque IRCON.

Celle-ci est fixée verticalement dans l'axe central du réacteur (fig 5.3); elle permet d'enregistrer des températures de paroi comprises entre 800° et 1300°C, pour des particules supérieures à 2 mm de diamètre.

Les essais effectués, dans le cadre de la pyrolyse, n'ont pas permis de déterminer une température de surface ; en effet, les fumées importantes empêchent la lunette de mesurer une température ; ce n'est qu'en fin de pyrolyse que l'on peut enregistrer une température et à ce moment là, celle-ci est très proche de la température de consigne du four.

Néanmoins les manipulations réalisées sur des particules de coke destiné à la sidérurgie, nous ont déjà permis de régler l'émissivité reçue par la lunette; après un temps suffisamment long le grain est à la même température que le four et n'est plus discernable. Alors, on ajuste la valeur de l'émissivité de telle sorte que la valeur de la température lue sur le boîtier électronique corresponde à celle du thermocouple dans le four. Dans ce cas $\varepsilon = 0{,}9$ et nous avons mesuré la température de surface d'une particule de coke (fig 5.4).

Après un laps de temps nécessaire pour que la particule passe de la température ambiante à 800°C, valeur minimale détectée par la lunette, celle-ci enregistre ensuite la température de surface supérieure à 800°C.

Cette manipulation permet de déterminer la valeur du coefficient de transfert de chaleur h à l'aide de la relation :

$$m.C_p.\frac{dT}{dt} = \varepsilon.\sigma\ (T_p^4 - T^4) + h\ (T_g - T) \qquad (5.2)$$

Pour simplifier le calcul de la détermination h, on a fait l'hypothèse que le coefficient de transfert de chaleur comprenait à la fois la convection et le rayonnement.

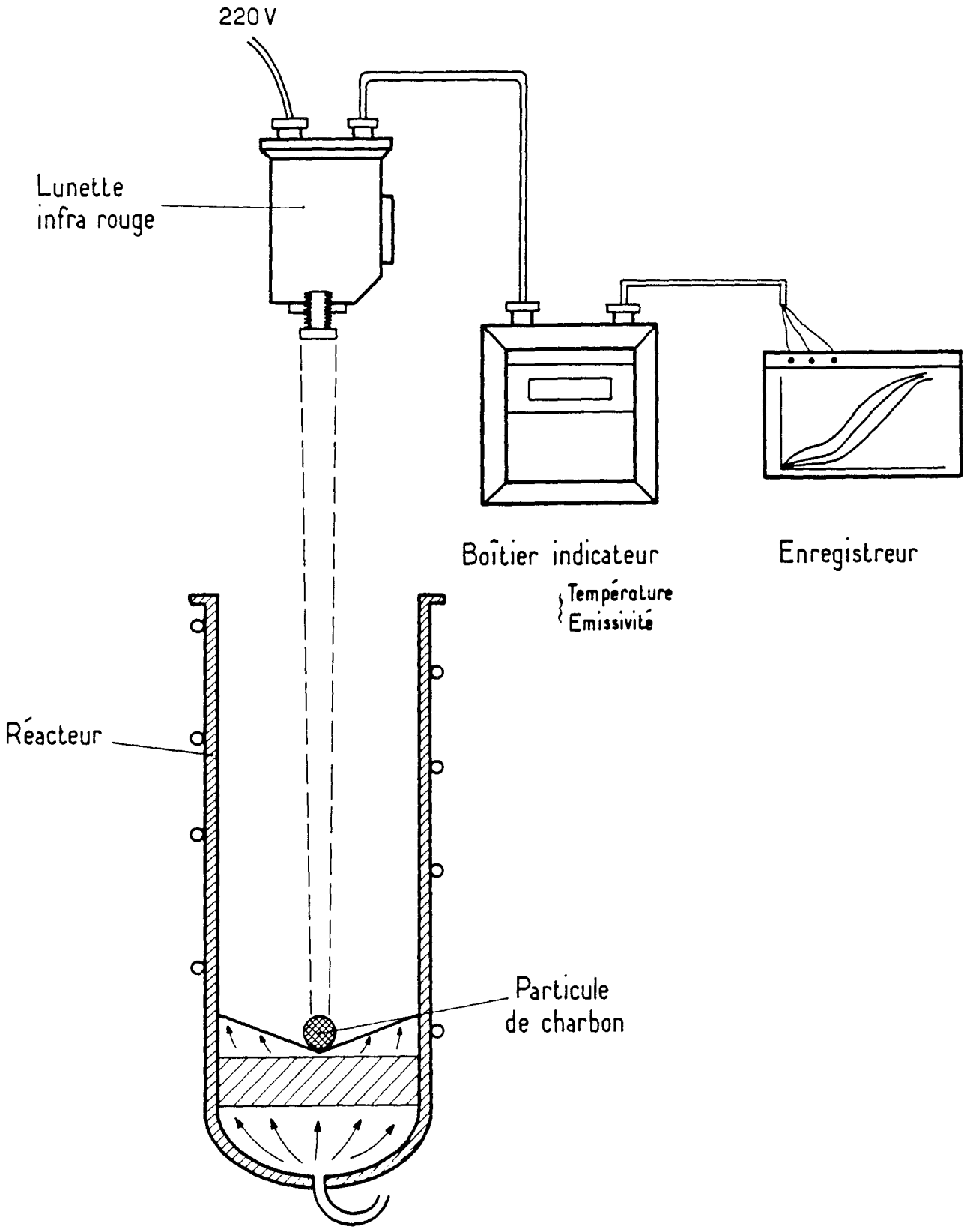


Figure 5.3 : Schéma du montage permettant l'enregistrement de la température de surface par une lunette I-R.

En fait, h est dû à la contribution de la convection $h\ (T_g - T)$ qui est linéaire, et au rayonnement $\varepsilon.\ \sigma\ (T_p^4 - T^4)$ qui est non linéaire.

Avec cette hypothèse, et à l'aide des calculs réalisés en annexe VI par la relation :

$$\frac{T - T_0}{T_f - T_0} = 1 - e^{-t/\tau} \qquad (5.3)$$

avec $$\tau = \frac{h\,S}{m\,C_p} \qquad (5.4)$$

nous obtenons pour une particule de coke de 17,6 mm de diamètre, un coéfficient h

$$h = 150\ W.m^{-2}.K^{-1}$$

Aussi, afin d'avoir une idée sur la température de surface d'un grain de charbon au cours de sa pyrolyse, nous avons utilisé à nouveau l'ensemble nacelle, thermocouple et canne d'alumine (fig 5.1); l'extrémité du thermocouple étant en contact avec la surface du grain.

Ce système nous a permis d'enregistrer l'évolution de la température de surface du charbon au cours de la pyrolyse (fig 5.4); seulement, cette mesure à l'aide du thermocouple est moins précise que celle effectuée avec la lunette, car le coke formé a tendance à se souder à la pointe du thermocouple.

Néanmoins, cette manipulation nous a permis d'obtenir un coefficient h de 110 $W.m^{-2}.K^{-1}$, en intégrant à la fois le rayonnement et la convection.

Bien sûr, certains peuvent contester cette hypothèse de choisir un coéfficient moyen et constant au cours du temps; seulement en traçant l'évolution de la température de surface avec h calculé, la courbe obtenue n'est guère différente de la courbe expérimentale (annexe VIII).

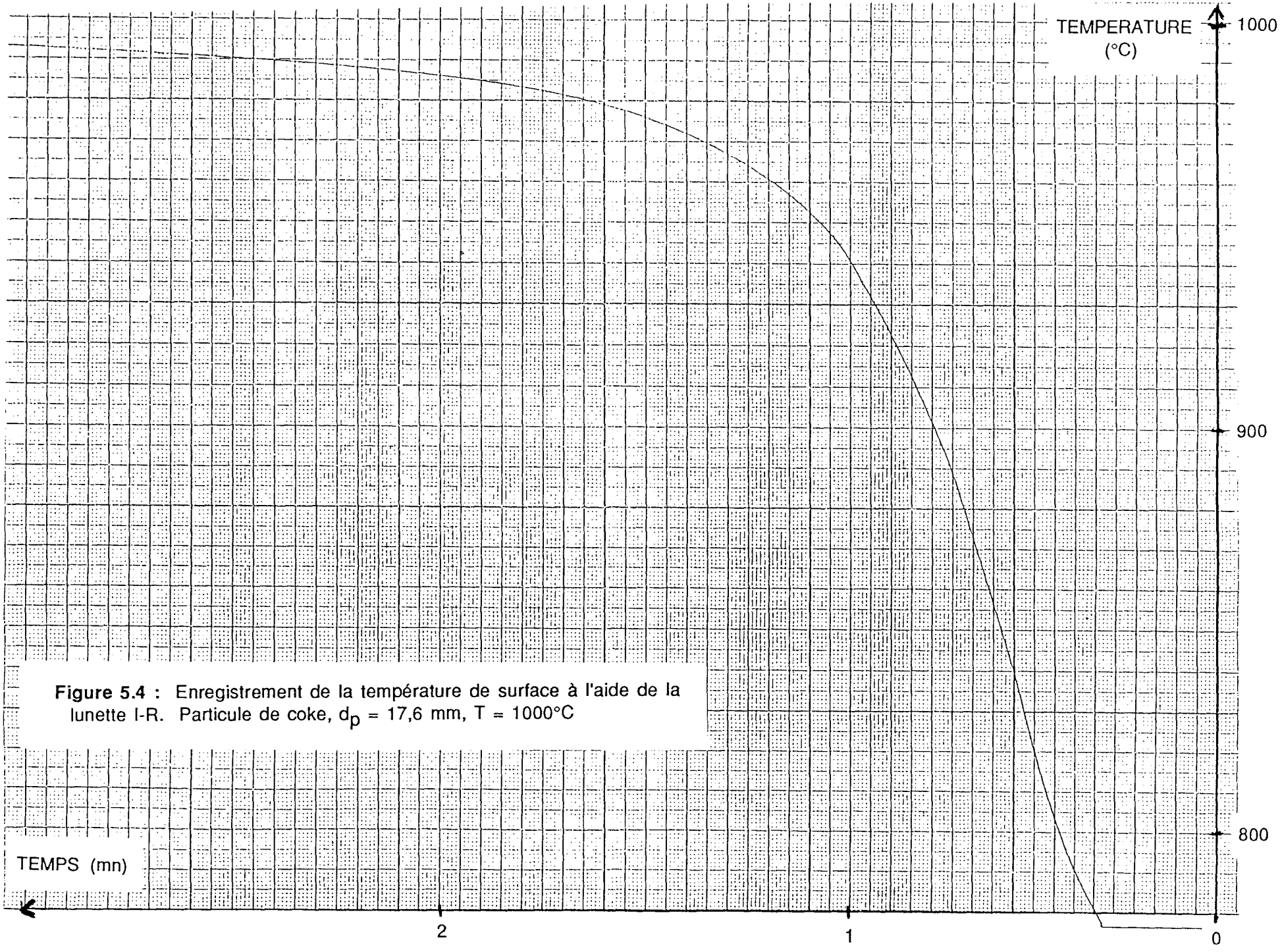


Figure 5.4 : Enregistrement de la température de surface à l'aide de la lunette I-R. Particule de coke, d_p = 17,6 mm, T = 1000°C

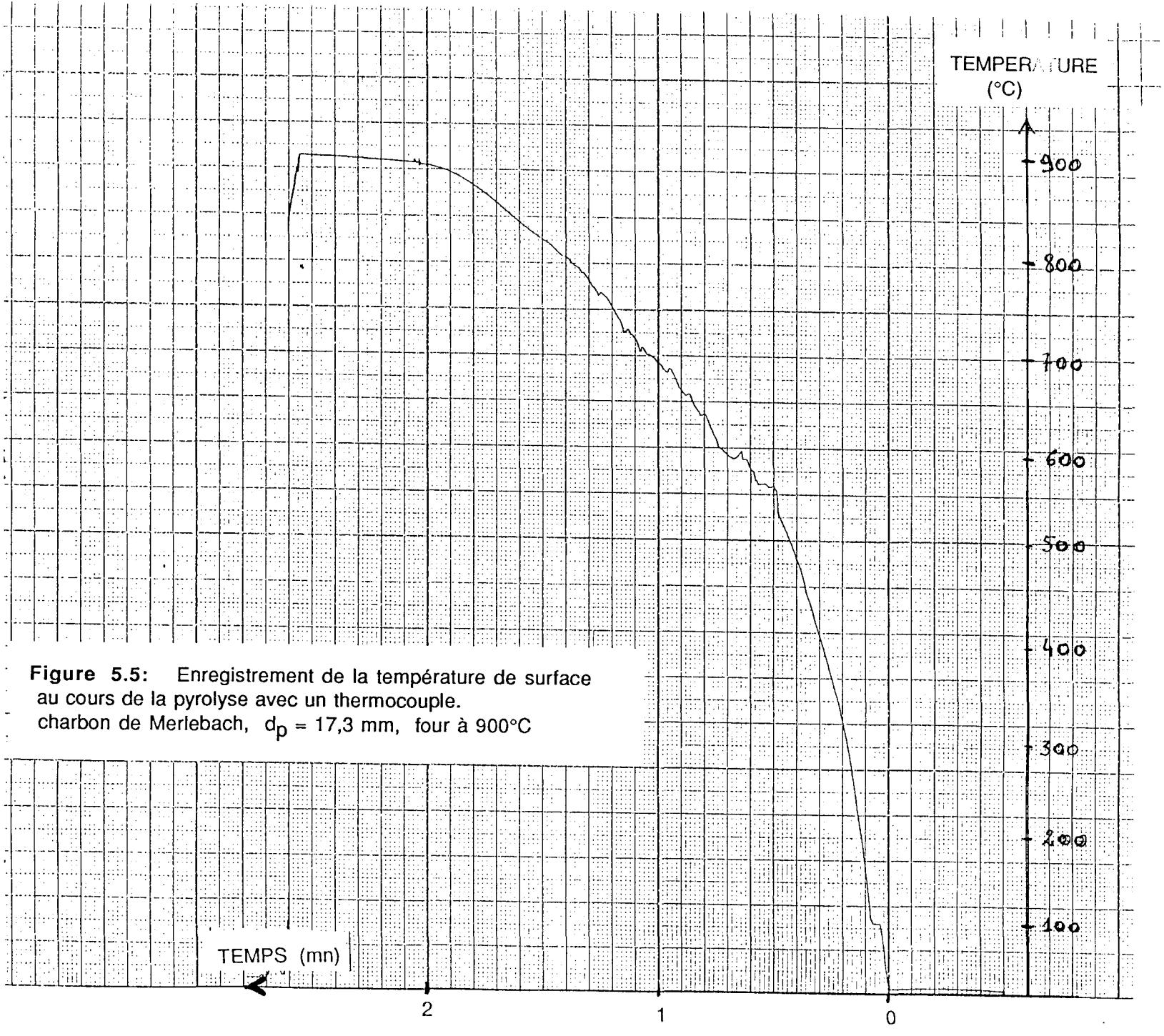


Figure 5.5: Enregistrement de la température de surface au cours de la pyrolyse avec un thermocouple.
charbon de Merlebach, d_p = 17,3 mm, four à 900°C

V-3. Influence du facteur de forme.

Jusqu'à présent, tous les essais de pyrolyse avaient été réalisés avec des grains "sphériques". Nous avons mis en évidence l'influence du facteur de forme en pyrolysant des bâtonnets de charbon. Pour ceux-ci la longueur est environ trois fois supérieure au diamètre, si bien que l'on peut considérer ces bâtonnets comme des fibres.

Nous n'avons pas tenu compte du sens de l'empilement des couches de charbon pour confectionner ces bâtonnets.

L'allure du signal obtenu lors de la pyrolyse est différent de celles réalisées sur les grains sphériques (fig 5.6). En effet pour la forme bâtonnet, l'intensité du signal correspondant à la quantité de matières volatiles s'élève brutalement mais décroît aussi plus rapidement que pour la sphère.

Pour des grains de masse quasi identique de charbon, la pyrolyse est plus rapide lorsque la particule est un bâtonnet (fig 5.7); en revanche, le volume des gaz dégagés est pratiquement le même dans les deux cas considérés.

A priori, nous pensions qu'une représentation du temps de pyrolyse en fonction d'un rapport volume/surface allait permettre aux deux courbes de se superposer ; en fait, on s'aperçoit (fig 5.8) que l'on obtient deux courbes distinctes.

V-4. Examen de grains partiellement pyrolysés.

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que notre modélisation reposait sur l'hypothèse d'un modèle de réaction, du type coeur rétrécissant.

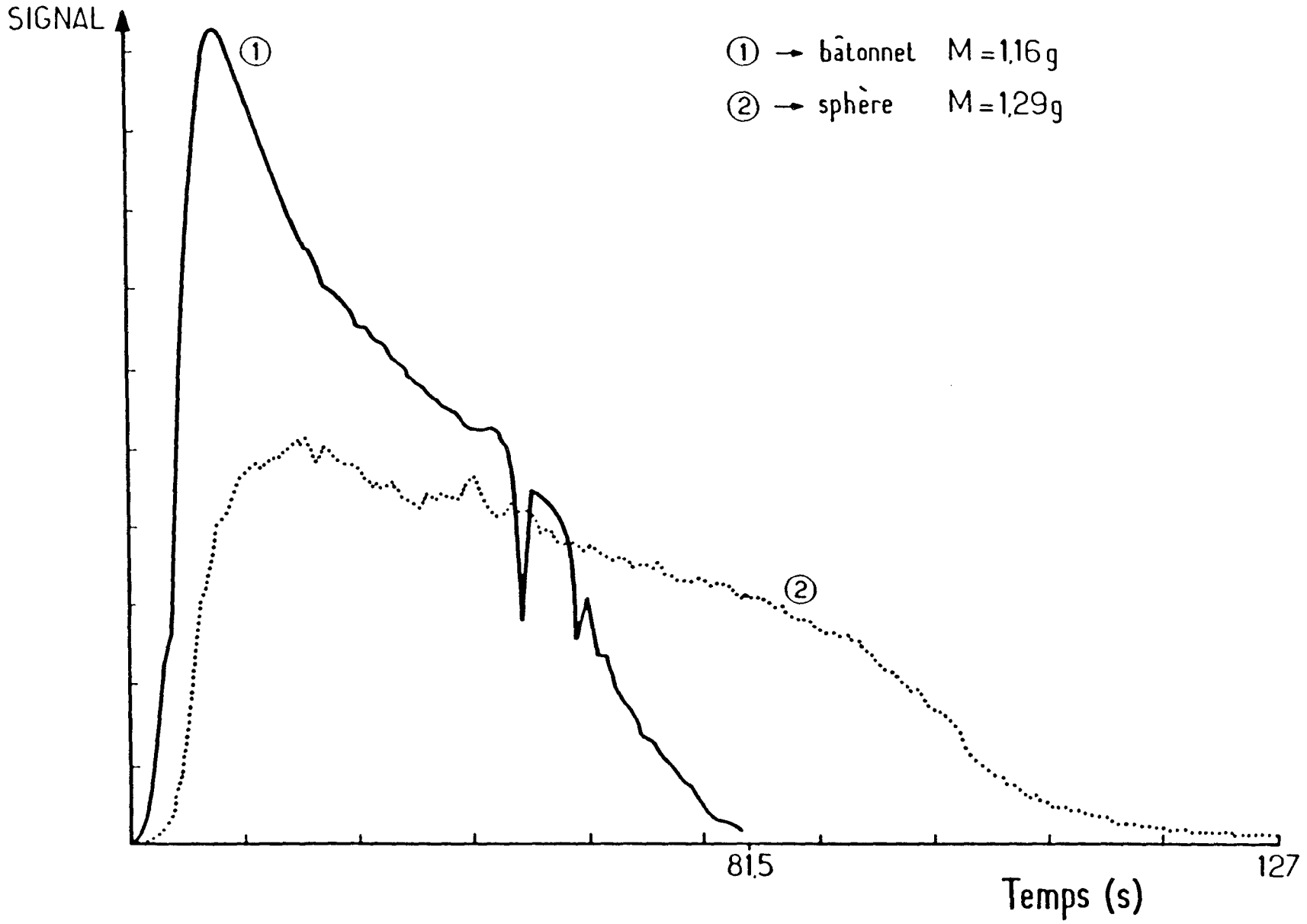


Figure 5.6 : Courbes obtenues après pyrolyse d'un grain sphérique et d'un bâtonnet ayant des masses quasi égales. T = 900°C.

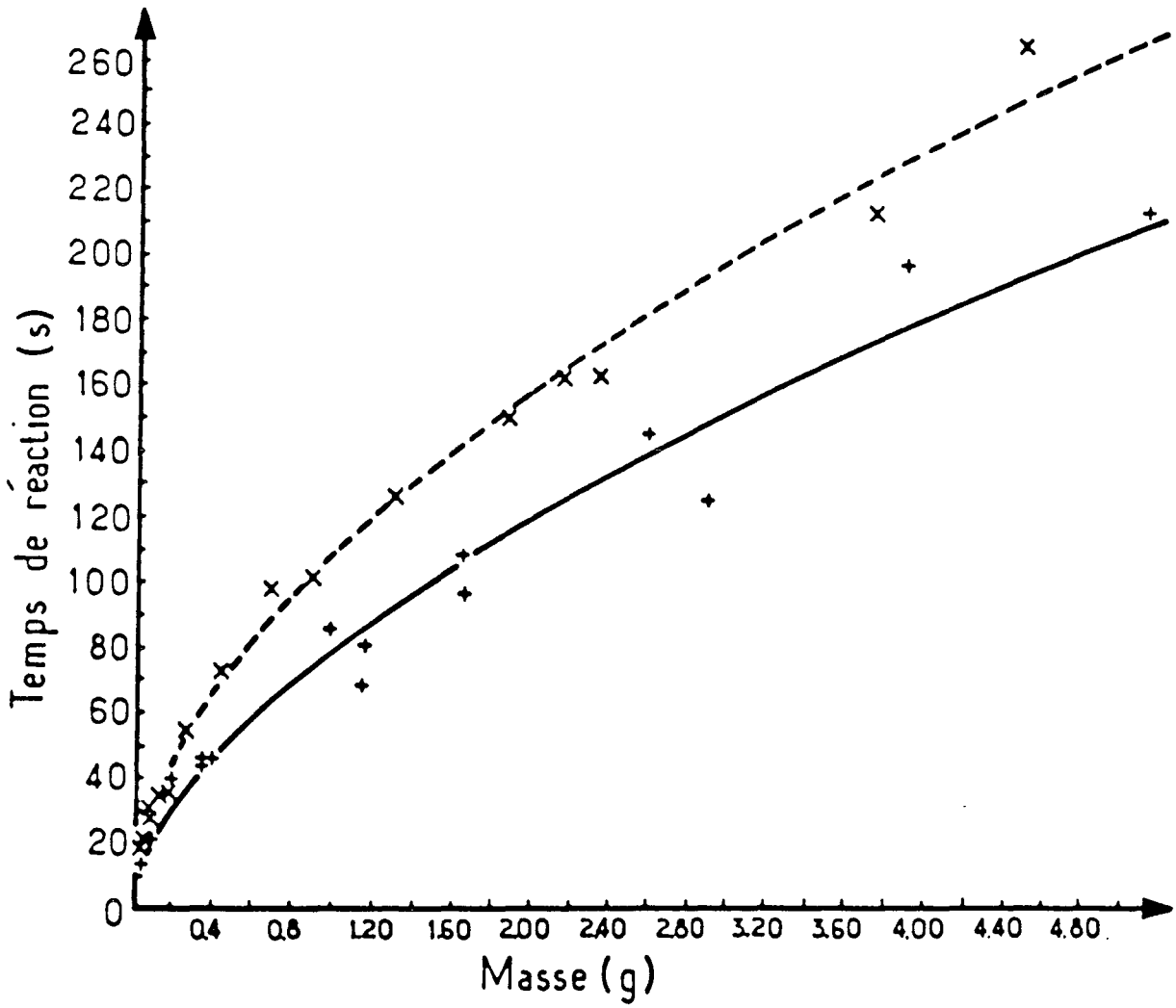


Figure 5.7 : Comparaison du temps de pyrolyse en fonction de la masse et du facteur de forme.

- - - - - - - - - X sphère, ——— + bâtonnet

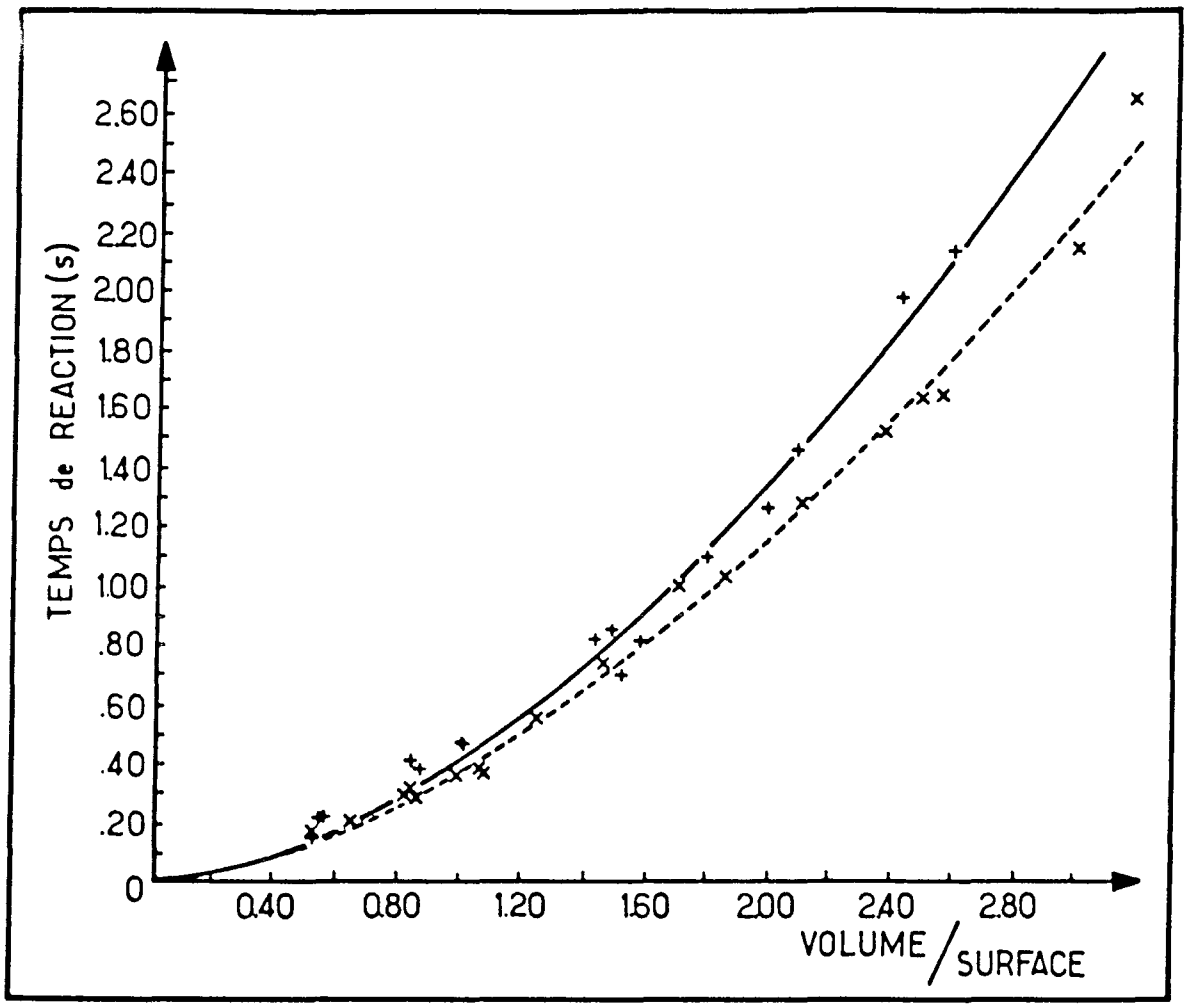


Figure 5.8 : Comparaison du temps de pyrolyse en fonction du rapport volume/surface entre la sphère et le bâtonnet. T = 900°C.

Aussi, il nous a semblé intéressant, d'observer au microscope des particules de charbon partiellement pyrolysées, et de vérifier si notre hypothèse de déterminer X en fonction de la surface était correcte.

Pour ces essais, sur des particules assez importantes de charbon lorrain (diamètre = 19 mm) avec un four régulé à 900°C, nous avons utilisé la petite nacelle permettant d'introduire et de sortir le grain du réacteur (fig 5.1). La pyrolyse est arrêtée en retirant cet ensemble du réacteur et en le plongeant dans un bécher rempli d'eau; pendant cette trempe, des goudrons s'échappent du grain et migrent à la surface de l'eau.

Chaque échantillon est pesé avant et après l'expérience ; on a donc déterminé pour chaque essai un avancement à l'aide de la formule :

$$X(t) = \frac{m_0 - m_{(t)}}{m_0 - m_{(t\infty)}} \qquad (5.5)$$

Connaissant la cinétique de pyrolyse pour une température et un diamètre de particule, il était possible de déterminer des "avancements" par rapport au temps total de pyrolyse.

Les essais au cours desquels, le grain de charbon a éclaté en morceaux, n'ont pu être exploités.

Le pourcentage de 36% de matières volatiles, donné par le Centre de Pyrolyse de Mariénau, correspondant à la pyrolyse totale à 900°C sur le charbon de Merlebach, est confirmé par la perte de poids obtenue sur cinq échantillons pyrolysés pendant un temps important.

Sur une courbe avancement en fonction du temps réduit obtenue pour une particule de 19 mm de diamètre, nous y avons placé les points représentant la taux de conversion calculé par pesée pour des temps de pyrolyse partielle différents (fig 5.9)

On peut constater que ces points ne sont pas très éloignés de la courbe, ce qui laisse supposer que notre définition de l'avancement en surface est correcte.

Parmi ces essais, quatre grains partiellement pyrolysés ont été enrobés de résine, coupés et polis très finement ; l'observation au

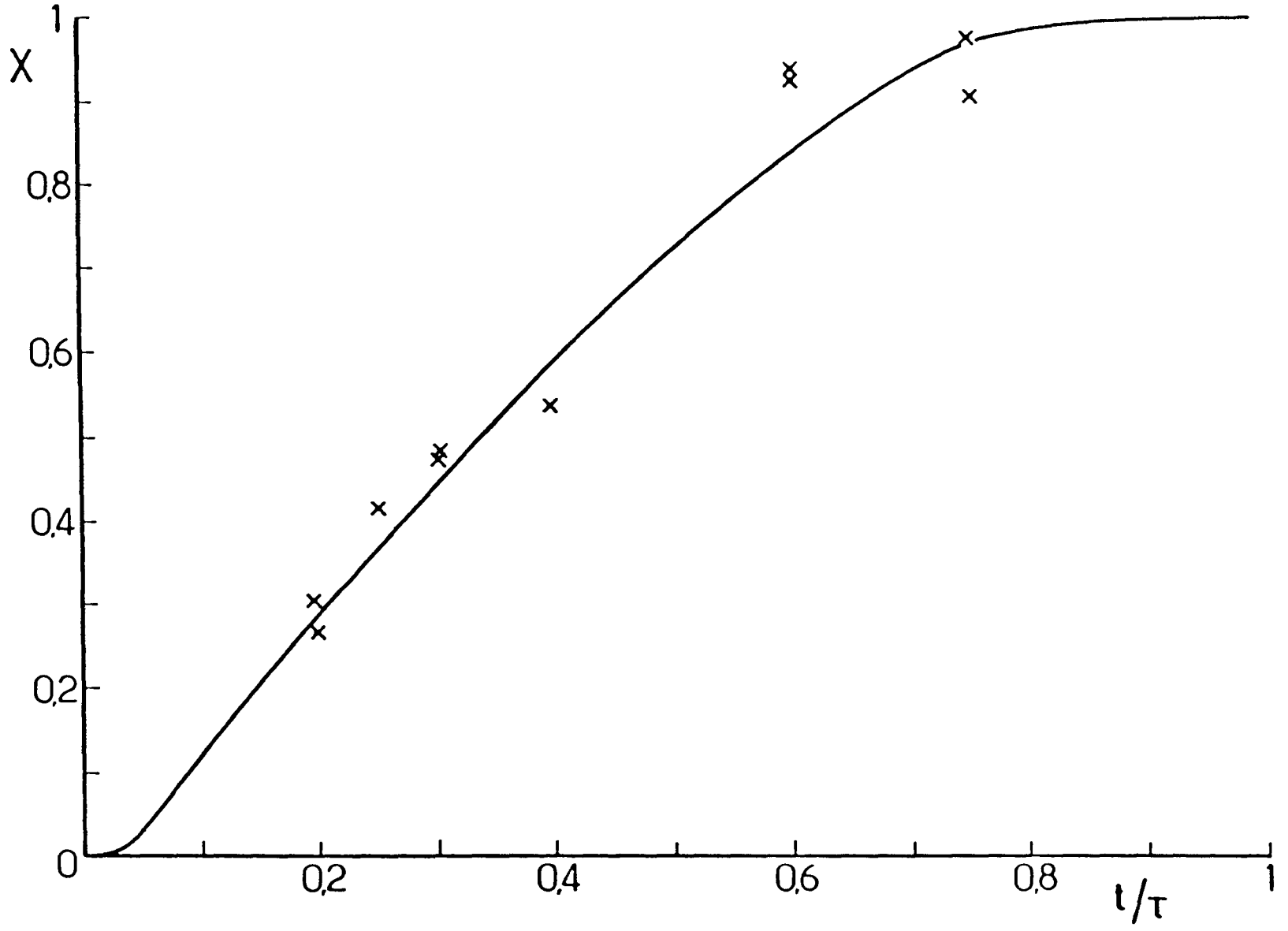


Figure 5.9 : Détermination du taux de conversion pour des grains partiellement pyrolysés et rapportés sur une courbe obtenue après pyrolyse totale - d_p = 19 mm, T = 900°C.

microscope, ou à partir des photographies, confirme bien que la pyrolyse du charbon obéit à un modèle de consommation à coeur rétrécissant.

La partie extérieure transformée en coke, et très poreuse n'est plus sphérique.

On peut aussi remarquer sur ces photos (page suivante), une bande de couleur plus claire entourant le charbon, correspondant à ce que l'on appelle le "front de réaction".

A l'issue de ces manipulations, nous avons comparé le taux de conversion obtenu par pesée, à celui calculé à partir des photos réalisées sur les grains coupés à l'aide de la relation :

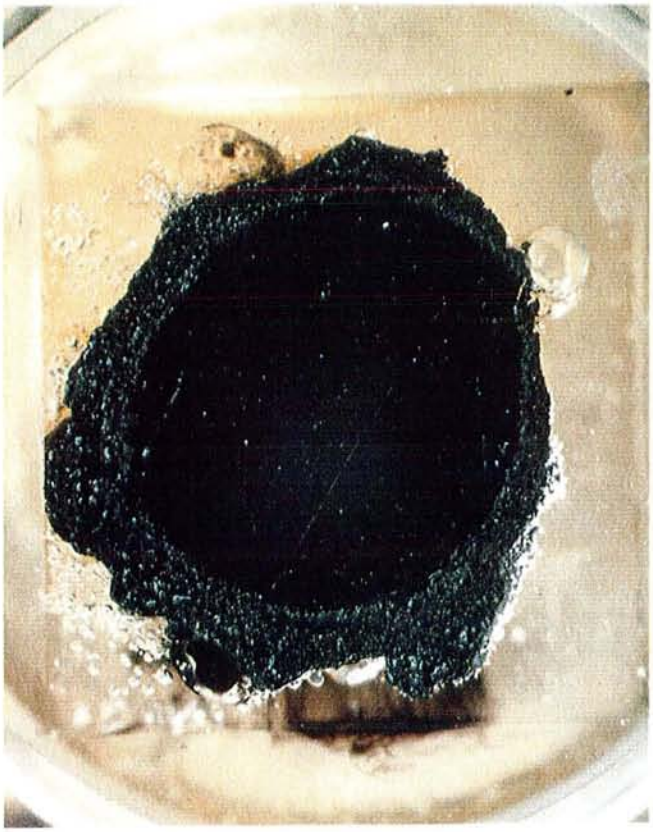
$$X(t) = 1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^3 \qquad (5.6)$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (5.10)

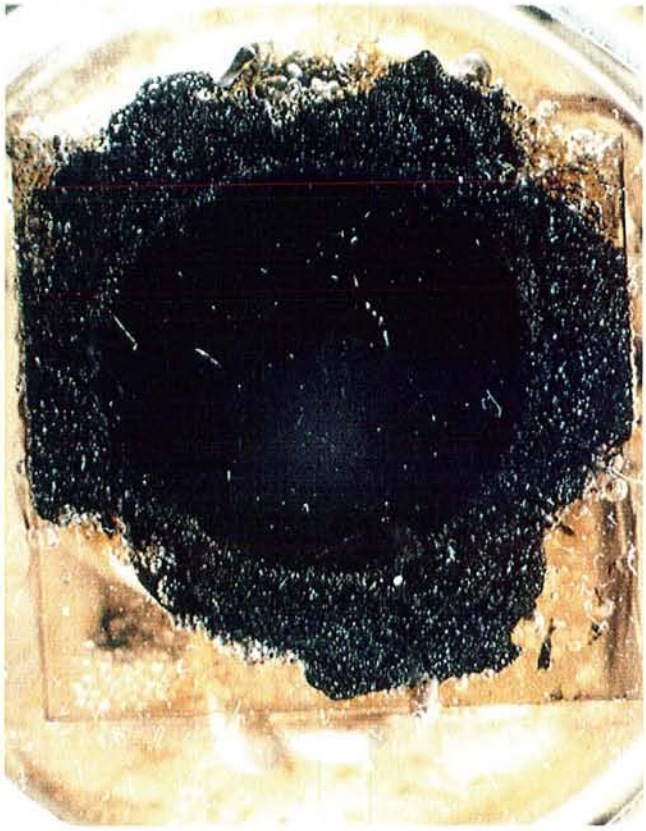
Temps de pyrolyse	Ro (mm)	R (mm)	X photos (%)	X pesée (%)
0,20. τ	8,5	7,15	40	32
0,40. τ	9,25	6,85	59	53
0,60. τ	9,25	5,6	78	94
0,75. τ	10,35	2,3	99	96

Tableau 5.10 : Comparaison des taux de conversion déterminés par pesée et par mesure sur les photos.

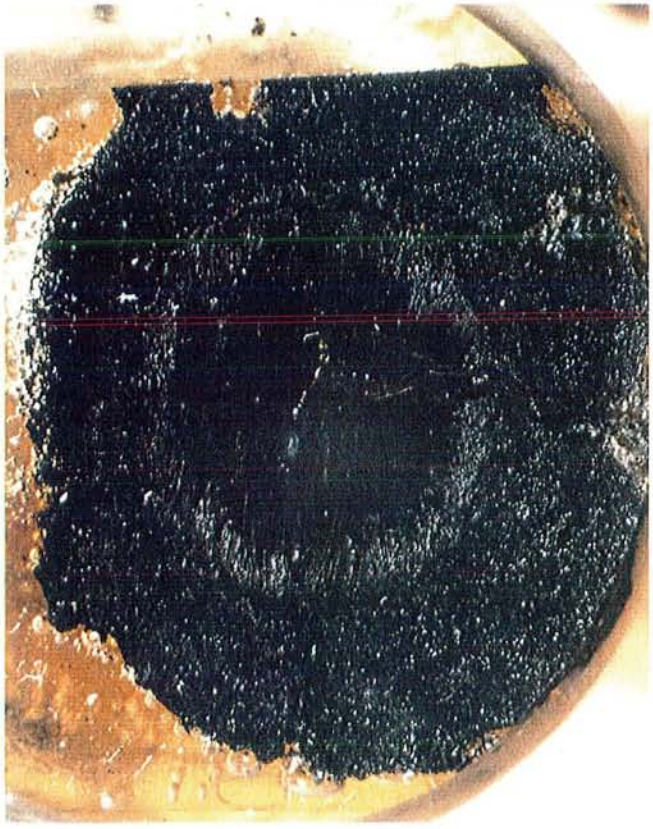
On s'aperçoit que les taux de conversion sont légèrement différents entre les deux méthodes ; obtenir les mêmes résultats aurait été chose fortuite pour plusieurs raisons :



a



b



c



d

Particules de charbon de Merlebach partiellement pyrolysées, puis enrobées, coupées et polies à 0,25 µm . Température du four = 900°C.
cliché a : grain pyrolysé à 20% de son temps total de pyrolyse - cliché b : grain pyrolysé à $t = 0{,}40.\tau$ – cliché c : grain pyrolysé à $t = 0{,}60.\tau$ – cliché d : grain pyrolysé à $t = 0{,}75.\tau$

- les valeurs des taux de conversion déterminées par pesée sont à exploiter avec une certain intervalle d'erreur, car de petits morceaux ont pû se détacher pendant la pyrolyse.

- à propos des mesures réalisées sur les photos, il faut préciser :

* que le "coeur" n'ayant pas réagi n'est pas tout à fait sphérique, et R est une valeur moyenne.

* nous avons aussi supposé que la particule ne se dilatait pas.

* la particule a-t-elle été coupée juste au centre ?; une incertitude subsiste et si ce n'est pas le cas, on sous-estime R.

V-5. Analyses en thermobalance.

Pour mesurer la dépendance des paramètres cinétiques vis-à-vis de la température, la plupart des auteurs ont réalisé des essais de pyrolyse "isothermes".

Les courbes représentant le taux de conversion en fonction de la température, et les mesures de températures réalisées au paragraphe précédent prouvent que le transfert de chaleur est bien limité par la conduction ; il existe bien un gradient de température entre la surface et le coeur du grain.

Afin de maintenir le plus possible une température isotherme dans le grain, on impose donc une élévation de température assez lente.

A titre d'exemple, on peut rappeler que la durée de la pyrolyse d'un grain de 7 mm de diamètre est d'environ de 50 secondes dans notre dispositif expérimental, alors que les essais en thermobalance ont été réalisés pour des grains similaires en 70 minutes.

Or, d'après les manipulations réalisées en thermobalance au Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole des Mines de NANCY, on s'aperçoit que la majeure partie de la dévolatilisation a lieu pendant la montée en température.

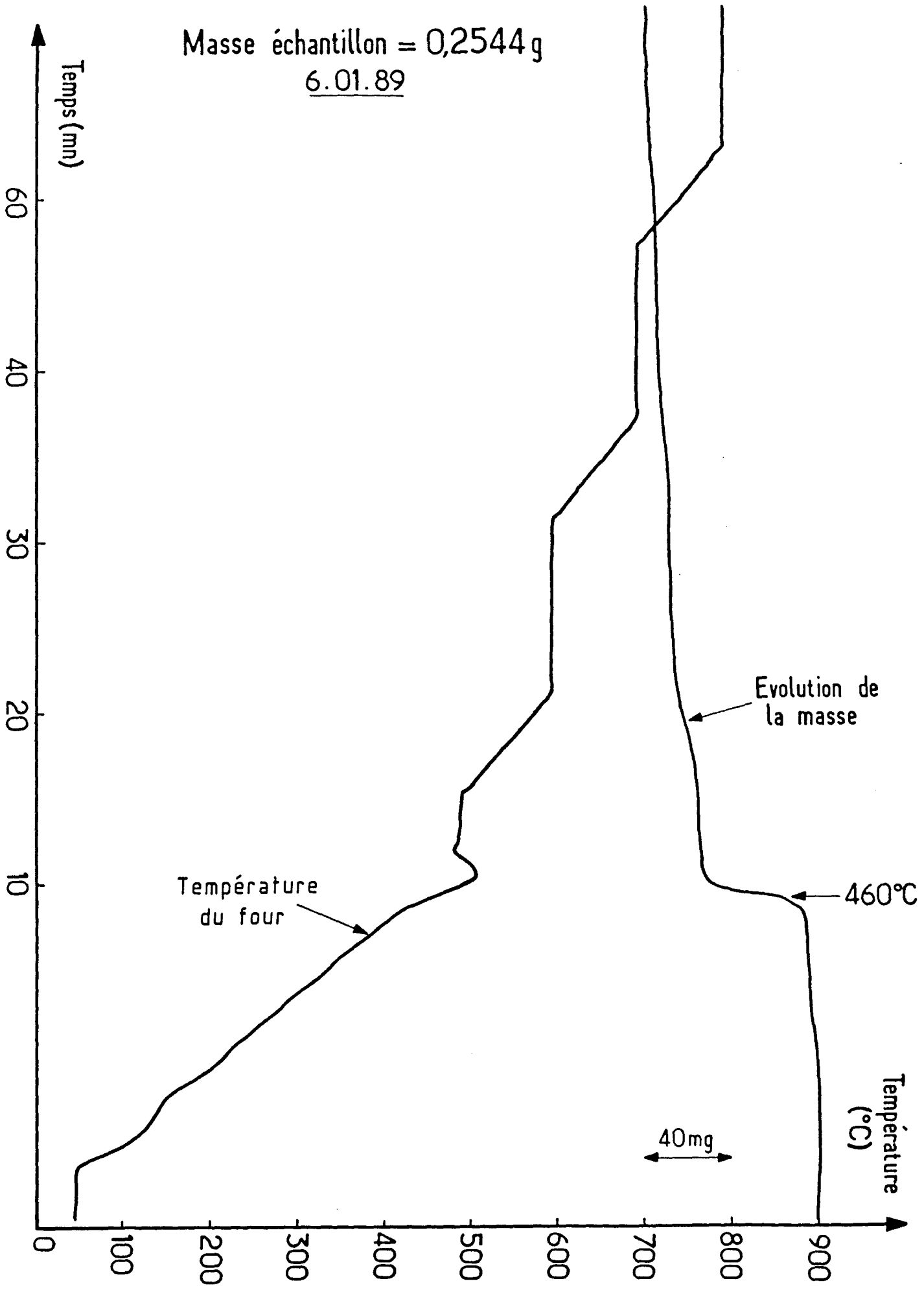


Figure 5.11 : Analyse en thermobalance d'un grain de charbon de Merlebach.

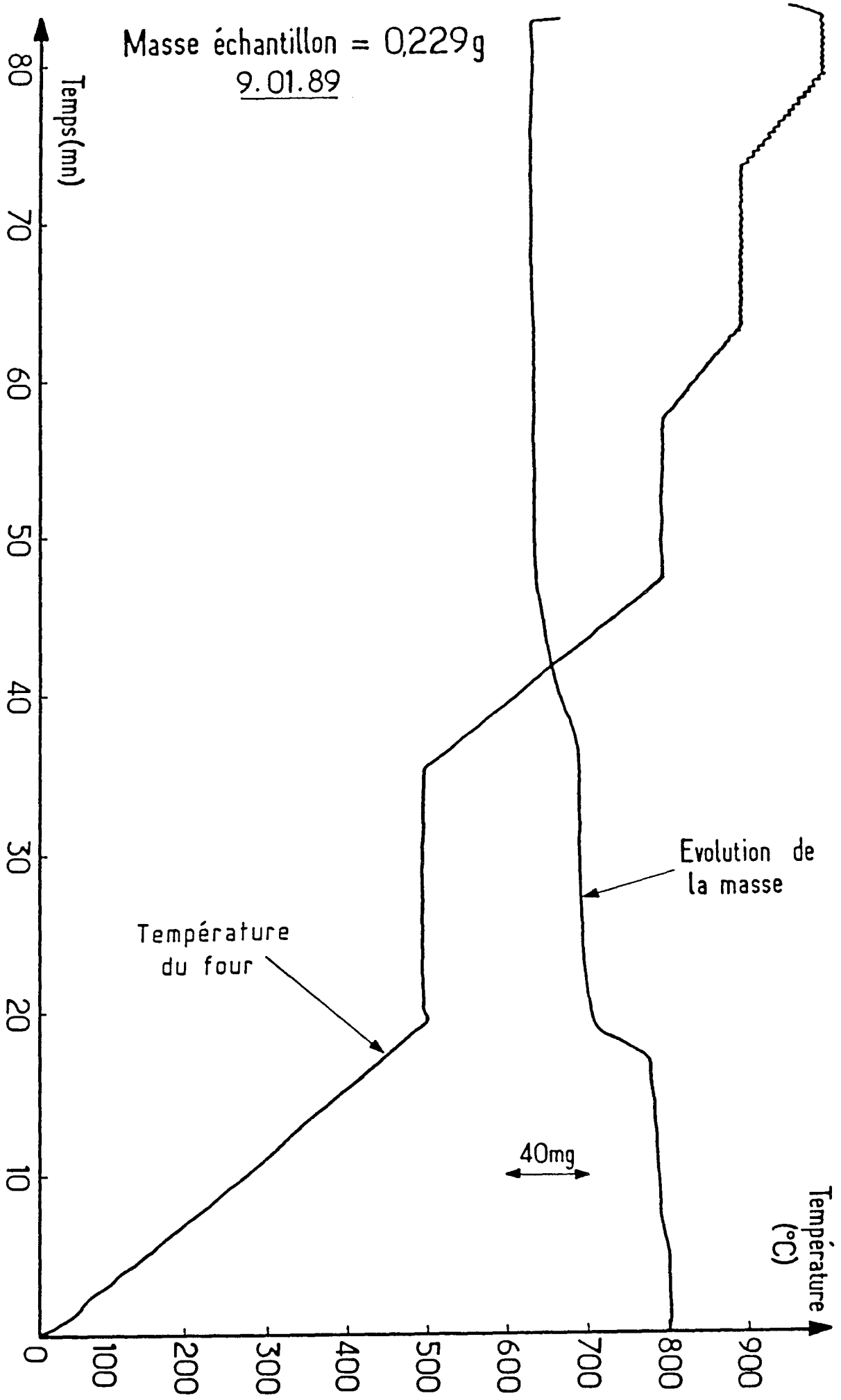


Figure 5.12 : Analyse en thermobalance d'un grain de charbon de Merlebach.

Ces essais ont été conduits de la façon suivante :

- échantillons d'environ 0,28 g de charbon de Merlebach (diamètre = 7 mm)

- débit argon 2 l/mn (TPN)

- programmation de température avec un premier palier à 500°C pendant 5 minutes et ensuite des paliers à 600, 700, 800, 900 et 1000°C afin de montrer que la dévolatilisation a bien lieu pendant la montée en température, et pour déterminer dans quelle plage de température, se produisent les phénomènes prépondérants.

Ces expériences ont révélé (fig 5.11 et 5.12) :

- une réaction très rapide du charbon utilisé à partir de 460-470°C, constatée dans tous les cas et correspondant à une perte de poids importante.

- une perte de poids très faible de 800°C à 1000°C

- la dévolatilisation est stoppée quand la température est constante après une à deux minutes.

En résumé, on peut distinguer trois zones réactionnelles :

- entre 25 et 450°C : perte de poids d'environ 1,8 % par rapport au poids initial de la particule

- entre 450 et 500°C : perte de poids d'environ 23 %

- entre 500 et 1000°C : perte de poids d'environ 10 à 12,5 %

Ces études ont été entreprises de façon à optimiser certains paramètres cinétiques de notre modèle, en particulier le paramètre $k_0.exp^{-(E/RT)}$. Avant la température de 460°C,aucun phénomène important n'est enregistré, donc le paramètre $k_0.exp^{-(E/RT)}$ sera proche de zéro, alors qu'après 460°C celui-ci prendra une valeur maximale.

V-6. Mesures de densité et de répartition des pores.

Ces analyses ont été entreprises au Laboratoire de Physico-chimie Industrielle de l'ENSIC, afin d'obtenir une meilleure précision sur la détermination du diamètre du grain et de connaître le volume poreux de ces charbons.

On a procédé à des mesures de densité apparente du solide par pycnométrie au mercure, à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Le principe en est le suivant : on détermine le volume d'une cellule vide, puis le volume laissé libre à la pénétration du mercure, quand on a introduit l'échantillon de charbon de masse connue.

A la pression atmosphérique, le mercure ne pénètre pas dans les pores de rayon inférieur à 75000 A° ; par conséquent on mesure le volume du solide et on détermine une masse volumique apparente en divisant le poids de l'échantillon par le volume apparent.

Les valeurs de densité apparente obtenues de cette manière pour les cinq variétés de charbon sont rassemblées dans le tableau 5.13.

Variété de charbon		Masse volumique (kg/m3)
MERLEBACH		1240
PERMAC (américain)	PE6	1300
WEST CLIFF (australien)	WCF4	1330
NORWICH PARK (australien)	NP12	1330
PINNACLE (américain)	PIN3	1300

Tableau 5.13 : Détermination de la masse volumique apparente des différents charbons.

Les analyses porosimétriques (porosimétrie au mercure) ont montré que le volume poreux (de 45 A° à 75000 A°) était très voisin pour les cinq charbons considérés.

Le procédé en est le suivant : un échantillon de charbon sec, pesé, est placé dans une cellule dans laquelle le vide est effectué. Toujours sous vide, on introduit le mercure (très pur) à la température ambiante et à la pression atmosphérique. L'échantillon est soumis à un dégazage à l'aide d'une pompe à vide (5.10^{-2} Torr) pendant 30 minutes.

Ensuite, l'ensemble est porté progressivement à une pression de 1700 bars.

Le mercure pénètre dans un échantillon à l'aide d'une pression comprise entre 1 et 1700 bars ; à chaque pression correspond un rayon d'accès à la porosimétrie déterminé par la relation :

$$\overline{r}_{(A°)} = \frac{75000}{P_{(bars)}} \qquad (5.7)$$

En faisant varier la pression de 1 à 1700 bars, on détermine donc un volume poreux compris entre 75000 A° et 45 A°.

L'histogramme, basé sur un modèle de pores cylindriques non connectés, nous indique le pourcentage du volume cumulé dans l'intervalle du rayon considéré.

On s'aperçoit que le volume poreux est voisin de 25 mm^3/g, ce qui correspond à un volume poreux très faible (fig 5.14); des valeurs très voisines ont été déterminées pour les quatre autres variétés.

Avec la densité apparente au mercure, et le volume poreux, on peut calculer la densité au mercure sous 1700 bars :

$$V_{p\ (45 - 75000\ A°)} = \frac{1}{\rho_{Hg\ (1\ atm)}} - \frac{1}{\rho_{Hg\ (1700\ atm)}} \qquad (5.8)$$

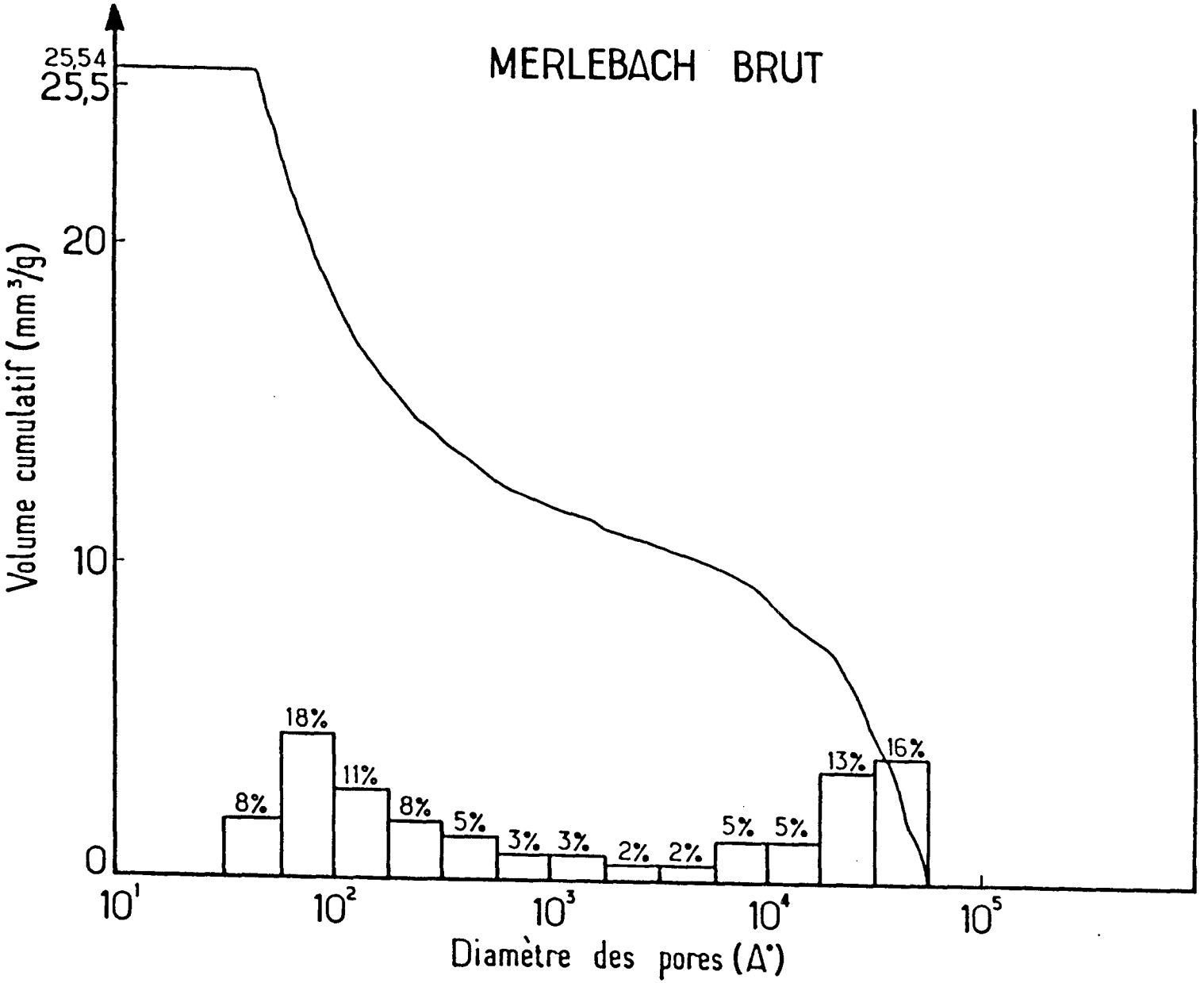


Figure 5.14 : Détermination du vulume poreux et de la répartition des pores.

Variété de charbon	Densité mercure à 1 atm	Densité mercure à 1700 atm
MERLEBACH	1,25	1,29
PERMAC PE6	1,30	1,34
WEST CLIFF WCF4	1,33	1,37
NORWICH PARKNP12	1,33	1,37
PINNACLE PIN3	1,30	1,33

Tableau 5.15 : Valeurs des densités déterminées à 1 atm et à 1700 atm.

Les masses volumiques déduites, correspondant à une porosité supérieure ou égale à r = 45 A°, sont très peu différentes de la valeur déterminée pour une porosité supérieure ou égale à 75000 A°.

L'analyse des courbes, montre une très nette évolution aux faibles rayons, vers une microporosité importante pour des pores de rayons inférieurs à 45 A° (forme exponentielle de la courbe).

Ceci correspond au calcul suivant : si l'on considère une densité à l'hélium de l'ordre de 1,8 g/cm^3 (annexe X), pour le charbon de Merlebach, le volume poreux V_p vaut :

$$V_{p\ (2< r< 45\ A°)} = \frac{1}{dHg_{\ (1700\ atm)}} - \frac{1}{dHe} \qquad (5.9)$$

$$= \frac{1}{1,29} - \frac{1}{1,8} = 0,22\ cm^3.g^{-1}$$

Cette mesure de densité par pycnométrie à l'hélium réalisée à 30°C correspond à la densité absolue du solide; le volume accessible à l'hélium est estimé à partir du nombre de moles d'hélium que l'on peut mettre dans la cellule après avoir introduit l'échantillon en supposant que tout l'hélium est à l'état gazeux (pas d'adsorption!; cette valeur de densité absolue nous permet de calculer le volume poreux pour un rayon de pores compris entre 2 et 45 A°.

Ceci reflète donc l'existence d'une microporosité, et pour des pores d'un rayon de 30 A°, on obtient une surface accessible de :

$$S \approx \frac{0{,}22.10^{4} \cdot 2}{30} = 146\ m^{2}.g^{-1} \approx 150\ m^{2}.g^{-1}$$

On peut d'autre part, observer à l'aide de ces courbes :

- une famille de pores dont le rayon est compris entre 75000 et 10000 A° correspondant à une rugosité de surface.
- et une autre classe de pores (45 A° < r < 500 A°) correspondant à une macro et microporosité, représentant 10 à 15 % de la porosité totale.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

VI. CONCLUSION

D'une manière générale, la démarche entreprise pour toute étude expérimentale comporte trois étapes successives qui sont :

- l'acquisition de données expérimentales
- la modélisation
- l'identification

1. La première étape consiste à acquérir des données expérimentales, afin d'obtenir une expression de la vitesse de réaction. Cette étude est réalisée dans un réacteur où l'on s'affranchit de toutes les influences des phénomènes de matière et de chaleur, ainsi que des conditions hydrodynamiques.

Cette première partie, indispensable, a nécessité un travail important, et beaucoup de temps, comme peuvent le prouver les nombreux résultats expérimentaux enregistrés.

2. La deuxième étape est la mise au point d'un modèle mathématique susceptible de décrire le phénomène.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons seulement abordé la modélisation, en proposant un modèle, ni trop simple, ni trop compliqué, qui sans faire l'objet de calculs longs et coûteux, pourrait décrire le phénomène réactionnel à 10 % près.

3. L'identification constitue la dernière étape. Il s'agit alors de vérifier si le modèle mathématique proposé, permet de représenter avec satisfaction l'ensemble des réactions et des résultats obtenus par l'étude expérimentale.

Cette identification, qui n'a pas été abordé dans cette thèse , fait appel à la détermination de plusieurs paramètres.

Dans le cas, où les paramètres sont nombreux, un problème délicat,

réside dans le fait que chacun d'eux, doit garder une signification physique.

Avec les moyens informatiques actuels, il est possible de déterminer avec des logiciels adaptés, la valeur de chaque paramètre; parfois, le calcul peut aboutir à des valeurs dénuées de tout fondement : par exemple obtenir une énergie d'activation négative, ou bien un coefficient de transfert de chaleur proche de zéro.

C'est pourquoi "les mesures annexes" réalisées dans le chapitre V, n'ont pas été entreprises par simple hasard, mais pour améliorer l'identification en donnant des informations permettant de déterminer les paramètres par une voie plus directe.

Le spectromètre de masse présente l'inconvénient de ne procurer des analyses que de manière qualitative; aussi avons nous envisagé d'effectuer quelques analyses par chromatographie en phase gazeuse. Les essais que nous avons entrepris se sont soldés par des résultats peu exploitables; en effet les matières volatiles issues de la pyrolyse sont essentiellement constituées de liquides et de goudrons qui condensaient dans les seringues et les prises d'échantillons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) DUMON R. - Le renouveau du charbon. MASSON 1981.

(2) Energie charbon - Revue informations Chimie. Avril 1987

(3) YAX E. - Prospectives en pyrolyse et hydropyrolyse industrielle des charbons.
Groupe lorrain de valorisation des charbons - Colloque de Metz.

(4) AUNE J.P. et DOU H.J.N. - Le charbon, voies nouvelles d'utilisation
Revue de l'I.F.P. - Juillet-Août 1979 - Vol. 34.

(5) LOISON R. - Le charbon dans la chimie.
Revue de l'Energie - N°341 - Février 1982.

(6) CHICHE P. - Propriétés du charbon - Ressources et utilisations
Revue Entropie N° 113 - 114 (1983)

(7) VAN KREVELEN D.W. - Coal - Elsevier. Amsterdam 1981.

(8) LOWRY H.R. - Chemistry of Coal Utilisation
J. Wiley and Sons - 1945.

(9) WISER W.H. - Research in Coal Technol.
Conf. 74091 - Buffalo N.Y. 1975.

(10) BASTICK M., PERROT J.M., WEBER J. - Caractères généraux de la gazéification des charbons. Revue Entropie N° 113-114 (1983)

(11) BERTAU R., ROUSSEL N. - Premiers résultats d'un travail d'investigation en matière de post-pyrolyse de gaz de cokerie brut. Communication au GRECO Pyrolyse. Forbach 1986.

(12) LOISON R., FOCH P. et BOYER A. - Le coke
Dunod 1970.

(13) L'HOMME G.A. - Les combustibles chimiques synthétiques. Publication du groupe de chimie appliquée et de génie chimique de l'Université de Liège. 198O.

(14) VERON-DELOR G. - Etude de la valorisation de semi-cokes obtenus par pyrolyse flash de charbon lorrain.
Thèse CNAM - Metz (31 Mars 1988).

(15) CYPRES R. - La dévolatilisation du charbon. Séminaire sur les combustibles de remplacement. Liège 1981.

(16) HOLLAMAN J.R. et BELL A.T. - Techniques and applications of plasma chemistry - Wiley Intuse. Publication 1974.

(17) ANDERSON L.L., HILL G.R., Mc DONALD E. H. et Mc INTOSH M.J.
Flash Heating and Plasma Pyrolysis of Coal.
Aiche Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. N° 64. 1968.

(18) JOY W.K., LADNER W.L. et PRITCHARD E.
Fuel N° 49. 26. (197O).

(19) CHANG P.W., DURAI SWAMY K., et KNELL E.W.
Coal Processing Technology VI.
Aiche CEP Technical manual N° 2O (1980).

(20) OLBERG C.L., COMPS L.P. et SILVERMAN J.
Coal conversion by Flash Hydropyrolysis and Hydrogasification.
13 th Intersociety Energy Conversion Engincering Conference.

(21) BHATT B.L. et ZIEGLER E. - Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. N° 20, 682 (1981).

(22) HOUZELOT J.L., LEBRUN-CABON A. et VILLERMAUX J.
Pyrolyse rapide du charbon dans un réacteur cyclone.
2ème Congrès national de Génie des Procédés - Toulouse 5-7 Septembre 1989.

(23) LI. H.Z. - Le réacteur cyclone. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy 22 Mars 1988.

(24) VERZARO F., LEDE J. et VILLERMAUX J. - Rev. Génie Thermique XIX N° 227 (1980).

(25) BERTHELOT P., ROLLIN A.., FRANCOIS H.., DEGLISE X., LEDE J. et VILLERMAUX J. - Rev. Phys. Appl. 15 (1980).

(26) BARNHARDT J.C. et LAURENDEAU N.M. - Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 21 (1982)

(27) ISLER D., BERTAU R., KARBOVIAC D. - Carbonisation en four tournant de coke Electrolor. Communication présentée au 8ème International Conférence of Coal Research - Tokyo Oct. 1988.

(28) WISER W.H., HILL G.R. and KERTAMUS N.J. - Kinetic Study of the Pyrolysis of a High-Volatile Bituminous Coal. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 6, 133 (1967).

(29) GRAY D., COGOLI J.G. and ESSENHIGH R. H. - Problems in Pulverized Coal and Char Combustion in Coal Gasification. Advances in Chemistry Series, N° 131, Am. Chem. Soc, Washington, D.C. (1974).

(3O) JOHNSON J.L. - Means of Relating Coal Characteristies to Chemical Engincering Data. Seminar on Characterization and Characteristies of U.S. Coals for Practical Use. Pa. State.

(31) GARDNER N., SAMVELS E. AND WILKS K. - Catalyzed Hydrogasification of Coal Chars in Coal Gasification. Advances in Chemistry Series, N° 131. Am. Chem. Soc. Washington D.C. (1974).

(32) PITT G.J. - The Kinetics of the Evolution of Volatile Products from Coal. Fuel 41, 267 (1962).

(33) JONES W.I. - The Thermal Decomposition of Coal. J. Inst. Fuel 37, 3 (1964).

(34) BELT R.J., WILSON J.S. and SEBASTIAN J.S. - Continuous Rapid Carbonisation of Pulverized Entrainment, and Reponse Surface Analysis of Data. Fuel 30; 381 (1971)

(35) COATES R.L., CHEN C.L. and POPE B.J. - Coal Devolatilisation in a Low Pressure, Low Residence Time Entrained Flow Reactor, in Coal Gasification. Advances in Chemistry Series, N°131, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1974)

(36) FELDMANN H.F., SIMONS W.H., MIMN J.A. and HITSHVE R.W. Reaction Model for Bituminous Coal Hydrogasification in a Dilute Phase. Am. Chem. Soc, Div. of Fuel Chem. Preprints, 14, N° 4, 1 (197O).

(37) CORNU A. and MASSOT R. - Compilation of Mass Spectral Data. Second Edition vol 1,2. Heyden and Son. J.C.M. Publications (1975)

(38) "Théorie de la cokéfaction. Comportement du coke à l'échauffement". Document du Centre de Pyrolyse de Mariénau.

(39) POT F., PRUDHON G.- Combustibles solides. Charbon. Economies et ressources. Caractéristiques. Propriétés. Analyse. Techniques de l'ingénieur (1986)

(40) MIDOUX N. - Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Technique et Documentation. Lavoisier.

(41) LE GOFF P. et ZOULALIAN A. - Diffusion de matière et de chaleur dans les solides réactifs poreux.
Techniques de l'ingénieur, J 1210, J 1211. Paris (1975)

(42) BADZIOCH S. and HAWKSLEY P.G.W. - Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particules. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 9,521 (197O).

(43) ANTHONY D.B. and HOWARD J.B. - Coal Devolatilization and Hydrogasification. Aiche J. 22, 625 (1976).

(44) WISER W.H. - A Kinetic Comparaison of Coal Pyrolysis and Coal Dissolution. Fuel, 47, 475 (1968).

(45) MERRICK D. - Mathematical models of the thermal decomposition of coal. 1. The evolution of volatile matter
Fuel - 62, 534 (1983).

(46) VARGAS J.M., PERLMUTTER D.D. - Interpretation of Coal Pyrolysis Kinetics.
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 25, 49, (1986).

(47) AGARWAL P.K., GENETTI W.E., LEE Y.Y.
Model for devolatilization of coal particles in fluidized bed.

(48) WIDEGGER - GAISSMAIER A.E., AGARWAL P.K., AGNEW J.B. - Gaseous Volatile Species Evolution from large Pre-dried and Wet Bowmans Coal Particules.
Department of Chem. Eng. University of Adelaïde (1988).

(49) AGARWAL P.K., GENETTI W.E., LEE Y.Y. - Compled Drying and Devolatilization of Wet Coal in Fluidized Beds.
Chemical Engineering Science, Vol. 41 N° 9 (1986).

(50) STILES H.N. and KANDIYOTI R. - Secondary reactions of flash pyrolysis tars measured in a fluidized bed pyrolisis reactor with some novel design features.
Fuel, vol. 68, P 275-282, 1989.

(51) SZEKELLY J., EVANS J.W. and SOHN H.Y. - Gas solid Reactions.
Academic Press (1976).

(52) LEVENSPIEL O. - Chemical Reaction Engineering. J. Wiley and Sons, Inc. (1972).

(53) LEVENSPIEL O. - The Chemical réactor omnibook. OSV Book Stores (1979).

(54) VILLERMAUX J. - Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation (Lavoisier) 1982.

(55) KOCH V., JUNTGEN H., and PETERS W. - Nicht - Isotherme Reaktions kinetic der Kohlen pyrolyse. Teil III : Zum Reaktionsablanf bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten.
Brennstoff Chem. 5O, 369 (1969).

(56) GAVALAS, WILKS - Intraparticle Mass Transfer in Coal Pyrolysis. AICHE J., Vol. 26 N° 2, P. 2O1, Mars 198O.

(57) GAVALAS G.R. - Coal Pyrolysis.
Ed. Elsevier (1982).

(58) SIMONS - Coal Pyrolysis II. Species Transport Theory,
Combustion and Flame, vol. 55, p. 181, 1984.

(59) PHUOC, DURBETAKI - Heat and Mass Transfer Analysis of a Coal Particle Undergoing Pyrolysis,
Int. Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 3O N° 11, P. 2331, 1987.

(60) JAMES, MILLS - Analysis of Coal Particle Pyrolysis
Letters in Heat and Mass Transfer, Vol.3, P.1, 1976.

ANNEXES

ANNEXE I

Caractéristiques établies par le laboratoire des charbons du Centre de Pyrolyse de Mariénau.

ORIGINE DES CHARBONS	CENDRES (%)	M. V.		I. G. (AFNOR)
		SEC (%)	PUR (%)	
MERLEBACH	5,2	36,1	38,1	4

ANALYSES ELEMENTAIRES:		CHARBON MERLEBACH
CARBONE	%	79,66
HYDROGENE	%	5,02
OXYGENE	%	8,15
SOUFRE	%	0,6
AZOTE	%	0,98
CHLORE	%	0,36
CENDRES	%	5,2
TOTAL ANALYSES	%	99,97

Caractéristiques de laboratoire des charbons.

Origine des charbons	Stock	Cendres (%)	M.V		I.G	Dilat. ARNU		Dilat. CHEV.		Plastomètre ASTM				Pétrographie			
			sec (%)	pur (%)	ARNOR	Contr. (%)	Dilat. (%)	Contr. (%)	Gonf. (%)	Fluid. max.. (ddpm)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	PRV (%)	Comp. macérale		
															V (%)	E (%)	I (%)
PINNACLE	PIN 3	5,1	16,6	17,5	8	17	37	23	76	112	437	480	501	1,55	78,6	0	21,4
NORWICH PARK	NP 12	9,3	17,6	19,4	9	20	43	20	81	28	435	476	501	1,55	80,2	0	19,8
WEST CLIFF	WCF 4	9,9	21,7	24,1	7	20	28	22	37	871	397	463	492	1,2	55,2	0,4	44,4
PERMAC	PE 6	6,5	27,9	29,8	8,5	25	188	28	165	12053	370	445	492	1,03	77,8	3,3	11,3

ANNEXE II

ANNEXE III

T = 700°C		T = 800°C	
Diamètre particule (mm)	Temps de réaction (s)	Diamètre particule (mm)	Temps de réaction (s)
* 3,1	43	2,7	14
3,1	26,5	2,7	16
* 3,25	29	3,1	24
* 3,4	28,5	3,4	26
* 3,6	68	3,77	28,5
3,75	35	4,25	38
4,25	62	4,35	38
4,7	48	4,95	45
* 4,85	75	6	53
5,9	72	6,4	61
6,1	78	6,5	67,5
7,2	115	7,5	70
7,25	139	7,9	82
7,4	97	8,8	108,5
8,2	142	10	120
8,9	162	10	123
9	146	10,45	127
10,6	181	11	147
10,9	212	11,6	151
13,6	291	13,2	194
16,2	441	13,5	208
		13,5	216
		14,8	232
		14,85	241
		15,2	266
* pyrolyse effectuée avec plusieurs grains		18,5	325
		18,6	336,5
		19,7	372,5

Temps de dévolatilisation obtenu en fonction du diamètre des grains et de la température - charbon utilisé : Merlebach.

ANNEXE IV

T = 900°C		T = 1000°C	
Diamàtre particule (mm)	Temps de réaction (s)	Diamètre particule (mm)	Temps de réaction (s)
3,15	15,5	3	13
3,2	16,5	3	16
3,9	20,5	3,4	19,5
4,95	29	3,7	18
5,06	31	3,95	19
5,2	28	5,15	21
5,95	35	6,25	30
6,4	37,5	7	27
6,5	36,5	8,05	50
7,45	55	8,8	60,5
8,75	73	8,85	63
10,2	99	9,7	54,2
11,1	102	10,5	77
12,6	127	12,2	84
14,2	150	12,2	96
14,9	162	13,1	107
15,3	163	14,5	128
17,9	212,5	16,6	163
19	263	18,25	198
		18,95	191,5
		20	209

T = 1050°C	
Diamètre particule (mm)	temps de réaction (s)
2,95	10
3,07	12
3,3	13,5
4,05	15,5
5,35	19
6,25	29
7,85	35,5
9,6	51
10,4	59
12,5	88
13,7	93
15,5	122
17,45	137
19,7	174

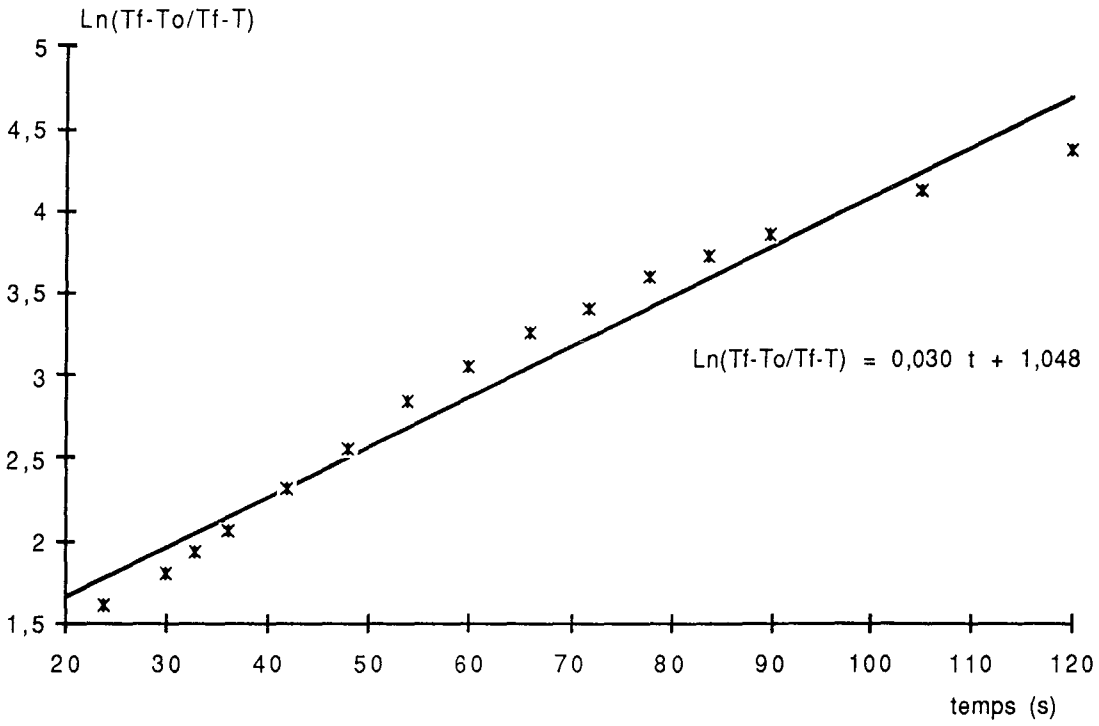
Temps de dévolatilisation obtenu en fonction du diamètre du grain et de la température
charbon utilisé : Merlebach.

ANNEXE V

NORWICH PARK (australien)		PINNACLE (américain)		WEST CLIFF (australien)		PERMAC (américain)	
dp (mm)	t (s)	dp (mm)	t (s)	dp (mm)	t (s)	dp (mm)	t (s)
2,35	10,5	2,95	15	2,8	13	2,35	10
2,4	9,5	3,4	19	3,9	21	2,55	9
2,65	12,5	4,5	28	4,5	27,5	2,8	12,5
3,4	18	4,6	29	4,65	29,5	2,8	13,5
3,6	18,5	5,55	37,5	5,6	38,5	3,95	22
3,85	19	6,05	39	6,5	46	5,45	34,5
5,65	38	6,5	45,5	7,5	55	6,65	45
5,9	39,5	7	53,5	8,6	70,5	6,9	40
6,45	48,5	7,2	63	9	90,5	6,95	44,5
7	54	7,75	56	9,8	91,5	7,85	59,5
7,85	64,5	8,1	55	10,7	93,5	9,1	67
8,95	86,5	8,6	68,5	12,6	136,5	10,7	107,5
9,1	80,5	10	79	12,6	141	12	108
9,65	93	10,1	86	14,15	194	12,4	117,5
10,75	101	10,9	118	15,9	223,5	12,5	118
11,4	105	12,3	105	17,15	252	14,25	152
12	129	13,4	105	20	368	14,45	146,5
13,2	139	15,35	178			16,05	172,5
13,25	161,5	17,4	210			18,3	224
15,35	181					20,15	261
16,35	214						
17,15	214						
20,1	317,5						

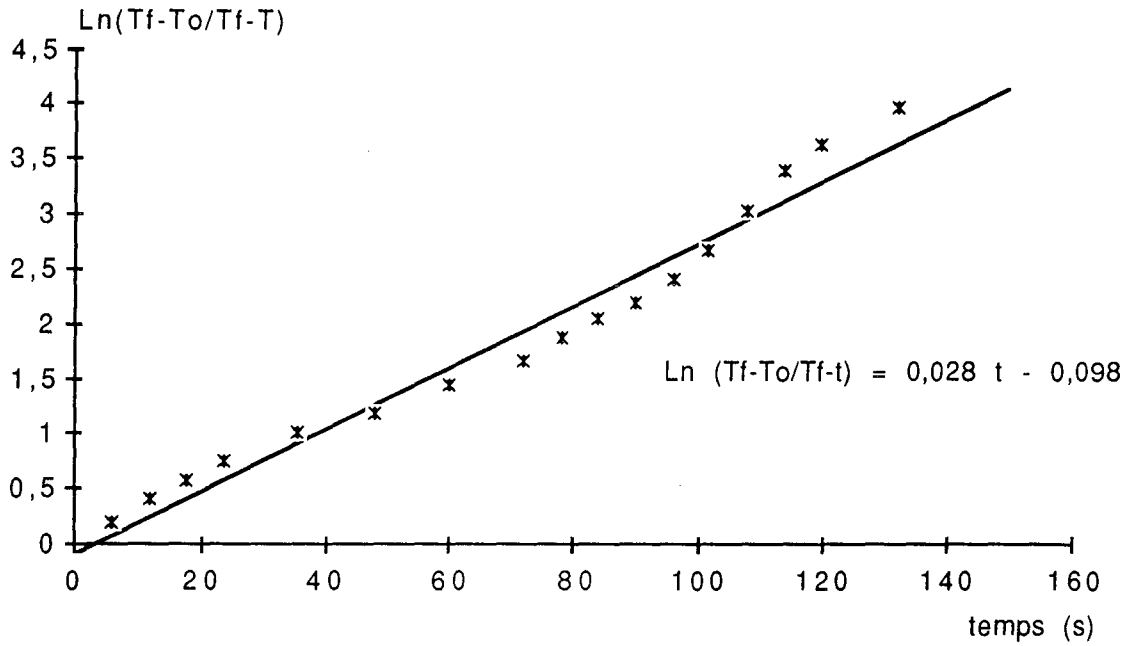
Temps de dévolatilisation en foction du diamàtre des grains et de la nature du charbon - T = 900°C.

ANNEXE VI



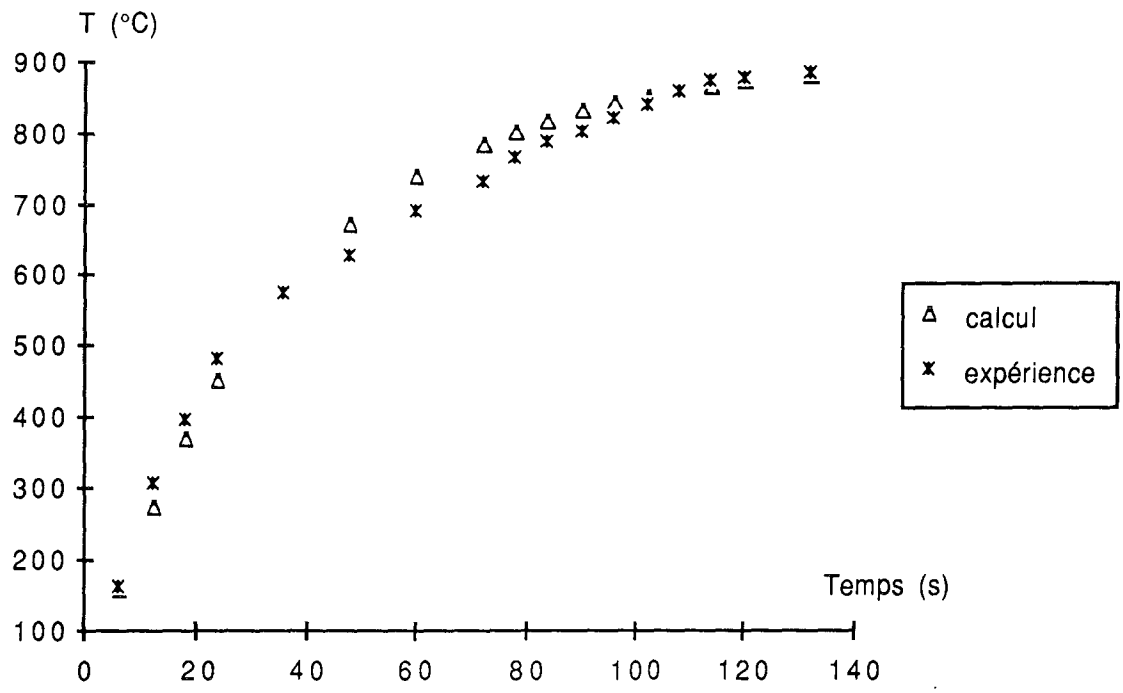
Détermination du coefficient h (W/ m^2.K) en mesurant la température de surface de la particule par lunette infra-rouge - particule de coke, d_p = 17,6 mm

ANNEXE VII



Détermination du coefficient h (W/ m^2.K) en mesurant la température de surface de la particule à l'aide d'un thermocouple - charbon de Merlebach, d_p = 17,3 mm

ANNEXE VIII



Températures de surface de la particule de charbon de Merlebach - d_p = 17,3 mm

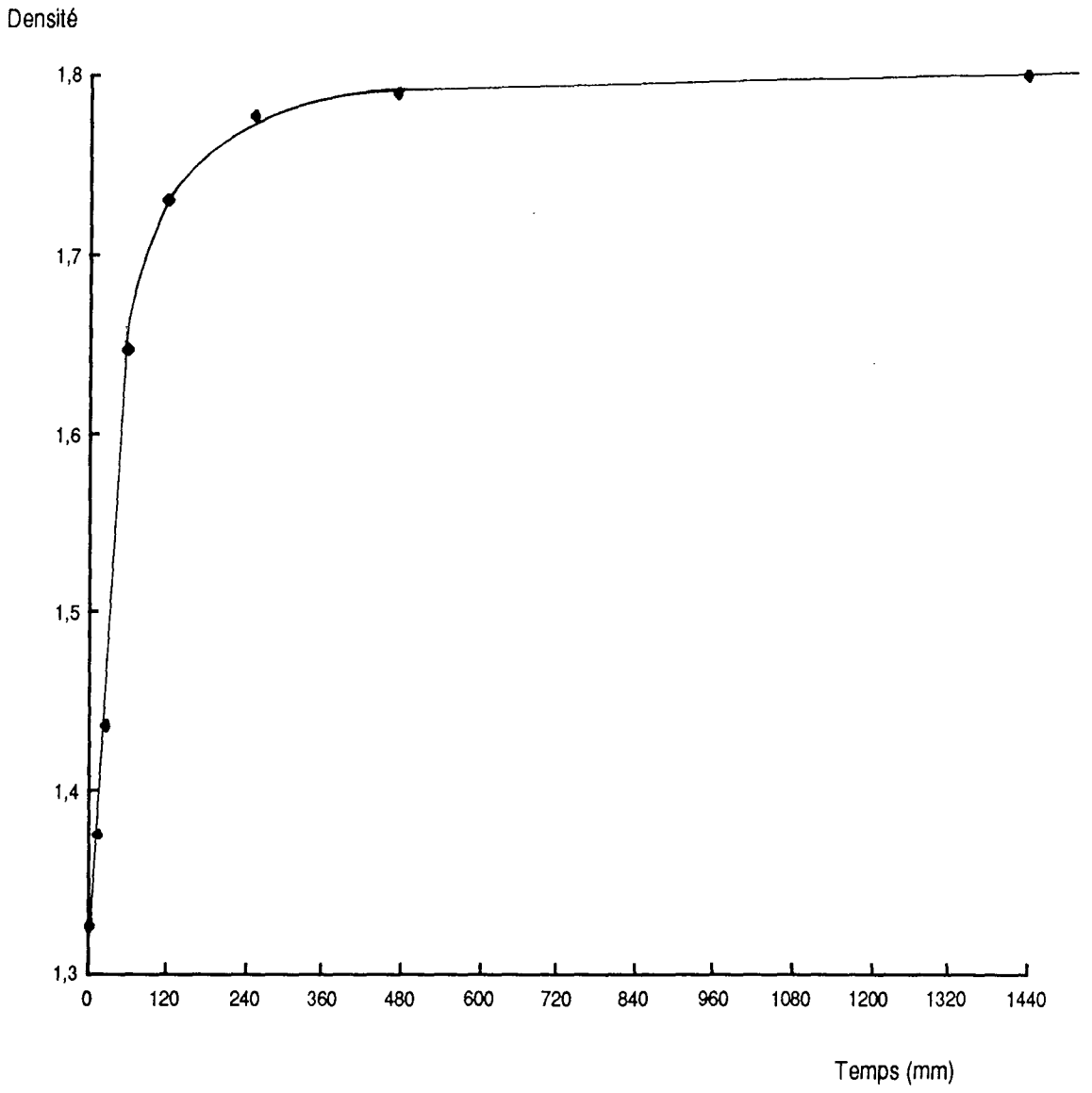
ANNEXE IX

BATONNETS			SPHERES		
Masse (mg)	Temps de réaction (s)	Vol / Surf	Masse (mg)	Temps de réaction (s)	Vol / Surf
20	15	0,505	20,6	15,5	0,525
54,5	21	0,549	21,3	16,5	0,533
58,4	19	0,538	91,2	28	0,866
59,6	22	0,568	136,6	35	0,992
174,2	38	0,868	269,9	55	1,242
196,7	41	0,846	437,2	73	1,458
357,8	46	1	689,1	99	1,7
344,5	44,5	1,024	1292,3	127	2,1
989,4	85,5	1,486	1874,1	150	2,367
1155,1	81	1,574	2329,2	163	2,55
1142,2	69	1,512	4469,8	263	3,167
2590,9	145	2,076	2154,8	162	2,483
1639,8	109	1,787	895,2	102	1,85
2882	125	1,986	38,5	20,5	0,65
3880,6	196,5	2,413	78,7	29	0,825
1647,3	96,5	1,723	179,5	36,5	1,083
5100,1	211,5	2,576	84,4	31	0,843
1164,2	81,5	1,425	172	37,5	1,067
398,4	46,5	1,011	3723,5	212,5	2,983



Comparaison du temps de dévolatilisation entre grains sphériques et bâtonnets.

ANNEXE X



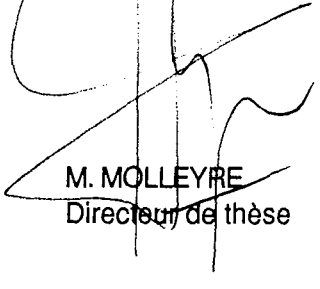
Détermination de la densité absolue du charbon de Merlebach par pycnométrie à l'hélium à 30°C.

Mémoire d'Ingénieur CNAM

Patrick HILAIRE

" Lu et approuvé "

Nancy le 12 avril 1990



M. MOLLEYRE
Directeur de thèse

NOTATIONS ET SYMBOLES

B_{iT} : critère de Biot thermique
C : concentration molaire, (mole.m^{-3})
C_p : chaleur spécifique à pression constante, (J.K^{-1}.kg^{-1})
D : diamètre du réacteur, (m)
D_e : diffusion effective, (m^2.s^{-1})
d : densité
d_p : diamètre de la particule, (m)
E : énergie d'activation, (J.mole^{-1})
E_o : énergie d'activation moyenne, (J.mole^{-1})
e : charge de l'électron, (e.v)
f(E) : fonction de distribution des énergies d'activation
G : débit massique spécifique, (kg.m^{-2}.s^{-1})
G(s) : fonction de transfert, transformée de Laplace
H : enthalpie, (J.)
h : coefficient de transfert de chaleur externe, (W.m^{-2}.K^{-1})
k : constante cinétique, (s^{-1} ou mole.m^{-2}.s^{-1})
k_D : conductance de transfert de matière externe, (m.s^{-1})
m : masse, (kg)
M : masse molaire, (kg.mole^{-1})
M.V. : matières volatiles
N, N_A : densité de flux de matière, (mole.m^{-2}.s^{-1})
Nu : critère de Nusselt, (-)
n : nombre de moles, (mole)
P : pression, (Pa, bar)
Pr : critère de Prandtl, (-)
Q : débit volumique, (m^3.s^{-1})
R : rayon de la particule, (m)
R : constante des gaz parfaits, (J.mole^{-1}.K^{-1})
R_o : rayon initial de la particule, (m)
Re : critère de Reynolds, (-)
r : distance radiale, (m)
r : vitesse de réaction, (mole.m^3.s^{-1})
S : surface, (m^2)
T : température, (K)
T_p, T_s, T_g : températures de paroi, de surface, du gaz, (K)
t : temps, (s)
U_m : vitesse moyenne, (m.s^{-1})
V : taux de matières volatiles dégagées à l'instant t, rapporté à la masse initiale de charbon, (-)
V° : taux de matières volatiles produites après un temps infiniment long, rapporté à la masse initiale de charbon, (-)
V_p : volume des particules, (m^3)
V_p : volume poreux, (mm^3.g^{-1})
X : taux de conversion
Y : transformée de Laplace de y (t)
y : intensité du signal de sortie

symboles grecs

α : coefficient préexposentiel de la loi puissance
β : coefficient exposentiel de la loi puissance
β : critère de thermicité
γ : critère d'activation
ε : émissivité, (-)
Φ : flux de chaleur, (W.m^{-2})
λ : conductivité thermique, (W.m^{-2}.s^{-1})
μ : viscosité dynamique, (kg.m^{-1}.s^{-1})
ν : coefficient stoechiométrique
ρ : masse volumique, (kg.m^{-3})
σ : constante de Stephan-Boltzmann, (W.m^{-2}.K^{-4})
σ : écart type (pour une distribution gaussienne de l'énergie d'activation), (J.mole^{-1})
τ : temps de dévolatilisation total de la particule, (s).
τ_c : temps de dévolatilisation en régime chimique, (s).
τ_i : temps de dévolatilisation en régime de diffusion interne,(s)
τ_D : temps de dévolatilisation en régime de diffusion externe,(s)

Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon.

Mémoire d'ingénieur CNAM. Nancy 1989.

Afin de comprendre et d'interpréter le fonctionnement du four tournant, ou du réacteur cyclone, il faut connaître, en plus de l'hydrodynamique du gaz et du solide, la cinétique de décomposition pyrolytique en fonction de la température et de l'environnement de la particule.

C'est ainsi qu'un montage expérimental a été construit, afin de suivre la cinétique de décomposition d'une particule de charbon, grâce à l'analyse en continu, par spectrométrie de masse, des gaz issus de la pyrolyse.

Les paramètres de l'étude sont :

- la température
- le diamètre des particules
- la nature du charbon
- le facteur de forme.

Mots clés

Solides consommables - Charbon - Hydropyrolyse - Semi-coke Réacteur cyclone - Pyrolyse flash - Modèle cinétique

Keywords

Non catalytic gaz/solid reaction - Coal - Hydropyrolysis Semi-coke - Cyclone reactor - Flash-pyrolysis - Kinetic model