



Commission des Communautés européennes

recherche technique charbon

**Compte rendu de la table ronde
« Valorisation chimique/physique du charbon »**



Rapport

EUR 12066 FR

Commission des Communautés européennes

recherche technique charbon

Compte rendu de la table ronde « Valorisation chimique/physique du charbon »

M. Steller, R. Cypres, C. Braekman-Danheux,
A. Progneaux, P. Englebert, B. Bettens, C. Hermans,
J. V. Weber, R. Bertau, J. A. Sharp, B. Souffrey,
W. Klose, G. Nowack, R. Jolly, N. J. Hodges,
M. K. Marsh, D. J. A. McCaffrey

Contrat n° 7220--zz/022

Direction générale
Énergie

Publié par
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
Direction générale
Télécommunications, industries de l'information et innovation
L-2920 Luxembourg

AVERTISSEMENT

Ni la Commission des Communautés européennes, ni aucune personne agissant au nom de la Commission n'est responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations ci-après.

Une fiche bibliographique figure à la fin de l'ouvrage.

Luxembourg : Office des publications officielles des Communautés européennes, 1989

ISBN 92-825-9484-X

N° de catalogue : CD-NA-12066-FR-C

© CECA-CEE-CEEA, Bruxelles • Luxembourg, 1989

Printed in Belgium

SUMMARY

The papers presented at the round-table meeting of 21 December 1988 cover work on the behaviour of individual coal constituents in hydrogenation, the hydrolysis of low-temperature coal tar fractions and the behaviour of organically-bound sulphur during coal pyrolysis. Two papers describe the behaviour of pitch binders in coking and in the production of carbon electrodes respectively, and a third deals with the analysis of pitch. Two further papers on carbonization are concerned with the development of a mathematical model of the coking process and the influence of zinc chloride additions. The final report discusses the behaviour of certain coal mineral matter components during combustion.



**TABLE DES MATIERES
INHALT
CONTENTS**

	<u>pp.</u>
Einfluss der Maceralvergesellschaftungen auf das Hydrier- verhalten von Steinkohlen M. STELLER (Bergbau-Forschung GmbH)	1
Hydrogénopyrolyse sous pression d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température R. CYPRES, C. BRAEKMAN-DANHEUX, A. PROGNEAUX, P. ENGLEBERT (Université Libre de Bruxelles)	33
Comportement pyrolytique du soufre hétérocyclique R. CYPRES, B. BETTENS, C. HERMANS (Université Libre de Bruxelles)	59
Corrélations entre propriétés physicochimiques des adjuvants et des cokes de copyrolyse J.V. WEBER (Université de Metz) R. BERTAU (Centre de Pyrolyse de Marlenau)	83
Binders for carbon products : a review of some recent developments J.A. SHARP (Tar Industries Services)	107
Technique de séparation et d'analyse des brais : l'extrographie B. SOUFFREY (Centre de Pyrolyse de Marlenau)	127
2 D - Verkokungsmodell : berücksichtigung der gas - Dampf - Strömung W. KLOSE, G. NOWACK (Universität Kassel)	149
L'ajout d'un sel métallique volatil à un charbon peu cokéfiant Influence le bilan-matière de la carbonisation R. JOLLY, R. BERTAU (Centre de Pyrolyse de Marlenau)	181
The Behaviour of salt minerals in coals during fluidised bed combustion N.J. HODGES, M.K. MARSH, D.J.A. McCAFFREY (British Coal Corporation)	203



EINFLUSS DER MACERALVERGESELLSCHAFTUNGEN AUF

HYDRIERVERHALTEN VON STEINKOHLN

M. STELLER

Bergbau-Forschung GmbH, ESSEN

Es wird der Einfluß der Verwachsungen der Macerale miteinander auf das Hydrierverhalten von 2 Flözkohlen aus dem Ruhrgebiet untersucht. Von beiden Kohlen wurden Maceralkonzentrate hergestellt. Für jede Kohle wurden die Maceralkonzentrate so zusammengemischt, daß die Zusammensetzung nach Maceralen der Ursprungskohle entsprach. Die Ausgangskohlen, Maceralkonzentrate und die Mischung der Maceralkonzentrate wurden unter gleichen Bedingungen hydriert. Das Ausgangsmaterial und die Rückstände wurden kohlenpetrographisch und chemisch charakterisiert. Aus der Zusammensetzung der Hydrierrückstände und der Konversionsprodukte konnten Erkenntnisse über die Reaktivität der Macerale selbst, aber auch über die Reaktivität ihrer Vergesellschaftungen ermittelt werden. Trotz gleicher Maceralzusammensetzung bzw. Gesamtreflexionsverteilung der original und künstlich zusammengesetzten Kohlen sind Unterschiede im Anteil und in der Zusammensetzung der Rückstände zu erkennen. Während bei der niedriger flüchtigen Kohle 2 die Vergesellschaftung der Macerale (Mikrolithotypen) einen großen Einfluß auf die Umwandlung der Macerale zu haben scheint, ist dies bei der höher flüchtigen Kohle 1 entgegengesetzt. Es scheint, als ob die "Freilegung" der Macerale bei dieser Kohle sich positiv auf die Hydrierbarkeit auswirkte. Die Vitrinite und Exinite erweisen sich erwartungsgemäß als sehr reaktiv. Sie liefern die höchsten Ausbeuten an flüssigen und gasförmigen Produkten. Die Inertinite nehmen nur untergeordnet an der Hydrierung teil.

Einleitung

In diesem Beitrag wurde der Einfluß der Maceralvergesellschaftungen (Mikrolithotypen) auf das Hydrierverhalten von Kohlen untersucht. Dazu wurden zwei Flözkohlen aus dem Ruhrgebiet ausgewählt. Von beiden wurden die Maceralkonzentrate hergestellt. Für jede Kohle wurden die Maceralkonzentrate so zusammengemischt, daß die Mischung in ihrer Zusammensetzung nach Maceralen der Ursprungskohle entsprach. Ausgangskohlen, Maceralkonzentrate und die Mischung der Maceralkonzentrate d.h. die "künstlichen" Kohlen wurden unter gleichen Bedingungen hydriert. Die Charakterisierung des Ausgangsmaterials wurde kohlenpetrographisch und chemisch / mit Hilfe der Elementaranalyse / durchgeführt. Aus den Unterschieden im Gehalt an Vol.-% und in der petrographischen Zusammensetzung der Hydrierrückstände der "original" Kohlen und "künstlich" zusammengesetzten Kohlen sowie der Maceralkonzentrate wurden Erkenntnisse über die Reaktivität der Macerale bzw. über die Reaktivität ihrer Vergesellschaftungen /Mikrolithotypen/ ermittelt. Die Ergebnisse der petrographischen bzw. der Elementaranalysen sind in der Tabelle 1 aufgelistet. Die Kohlen haben den gleichen Gehalt /in Vol.-%/ an Vitrit. In der Kohle 1 ist er vorwiegend im Trimacerit mit dem Exinit und Inertinit vergesellschaftet, in der Kohle 2 dagegen liegt er überwiegend als monomaceralischer Vitrit vor.

Maceralkonzentrate

Um differenzierte Aussagen über das Verhalten der Macerale bei den Versuchen zu machen, mußten Hydrierversuche an Maceralkonzentraten durchgeführt werden. Die Maceralkonzentrate wurden durch physikalische Trennung aus den Ausgangskohlen gewonnen. Die Trennung selbst erfolgte mit einer Zentrifuge in inerter Atmosphäre. Die Dichte der Trennflüssigkeit wurde mit einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Xylol eingestellt. Die Reinheitsgrade der gewonnenen Konzentrate wurden petrographisch bestimmt, Tabelle 2.

Bei den Exinitkonzentraten wurden keine befriedigenden Er-

gebnisse erzielt. Eine noch höhere Ausbeute an Konzentrat könnte eventuell erzielt werden, wenn durch weitere Zerkleinerung die Mikrolithotypen weiter aufgeschlossen würden. Damit würde aber auch die mikroskopische Untersuchung der Macerale als Kontrolle für den Reinheitsgrad der Konzentrate erschwert bzw. unsicher werden. Deshalb wurde auf eine weitere Zerkleinerung verzichtet. Die chemische Charakterisierung der Konzentrate mit Hilfe der Elementaranalyse ergab erwartungsgemäß den höchsten C- und den niedrigsten H-Gehalt bei den Inertinitkonzentraten beider Kohlen.

"Künstliche" Kohlen

Unter Berücksichtigung der mittleren Dichten und der Reinheitsgrade der einzelnen Maceralkonzentrate wurden "künstliche" Kohlen, die die gleiche Maceralkonzentration wie die Originalkohlen aufweisen, zusammengemischt. Vergleicht man die Zusammensetzung nach Maceralgruppen Tab. 3 und die Gesamtreflektogramme (Fig. 1 u. 2) der Ausgangskohlen mit den künstlichen Kohlen, so stellt man fest, daß die petrographische Zusammensetzung der beiden Proben gleich ist. Die Gesamtreflektogramme wurden mit dem Bildanalysesystem TAS von Leitz aufgenommen (Riepe und Steller, 1983).

Hydrierversuche

Die hydrierende Verflüssigung im Labormaßstab wurde mit Hilfe der sogenannten Hydroxylyse im 50 ml Autoklaven simuliert. Die Hydrierbedingungen wurden entsprechend den Erfahrungen gewählt, die man mit dieser Apparatur an der RWTH Aachen gemacht hat /Hagemann, 1983, 1984/. Alle Versuche wurden ohne Lösungsmittel und ohne Katalysatoren, aber bei konstanten Bedingungen mit einem Druck von 100 bar H_2 , einer Temperatur von 400 °C und einer Verweilzeit von 7 h durchgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurde die Menge der gasförmigen, flüssigen und festen Produkte der Ausgangskohlen und künstlich zusammengesetzten Kohlen sowie der einzelnen Maceralkonzentrate (Tabelle 4) bestimmt.

Rückstände

Der feste Rückstand besteht aus organischen Bestandteilen,

die durch Umsetzung der Kohle entstanden sind und aus anorganischer Mineralsubstanz.

Die Zusammensetzung der organischen Komponente wurde mikroskopisch ermittelt. Die Klassifizierung der organischen Komponenten im Rückstand erfolgte über die Morphologie, die Korngröße, die Reflexion und die optische Anisotropie - nach Wakeley et al. 1979, Diessel 1979 sowie nach einem Entwurf der ICCP 1986. Von allen Rückständen wurden die Gesamtreflektogramme aufgenommen.

Ergebnisse

An den flüssigen Produkten wurden organisch-geochemische Untersuchungen durchgeführt. Die Menge der flüssigen Phase setzt sich zusammen aus den Anteilen von Kondensat und Extrakt (Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan). Je nach Menge der Ausbeuten werden die flüssigen Hydrierprodukte säulen- oder dünnschicht-chromatographisch in ihre Einzelfraktionen getrennt. Mit organischen Lösungsmitteln verschiedener Polarität wurden die einzelnen Fraktionen eluiert:

gesättigte Kohlenwasserstoffe	- n-Hexan
Aromaten	- Dichlormethan
Heterokomponenten	- Methanol

Nicht eluierbare Harze und Asphaltene verblieben in der Säule. Die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurde gaschromatographisch analysiert. Aus den Gaschromatogrammen wurden folgende Parameter berechnet: Carbon Preference Index (CPI nach Bray & Evans, Welte) und Pristan/Phytan-Verhältnis. Die Ergebnisse der Kohlenwasserstoff-Gruppentrennung sind in der Abb. 7 dargestellt.

Durch die Auftrennung der flüssigen Phase in Extrakt und Kondensat zeigt sich, daß bei allen Proben der mengenmäßig größere Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen in den Kondensaten zu finden ist, wobei die niedriger inkohlte Kohle 1, vor allem ihr Exinitkonzentrat, mehr Ausbeute liefert als die höher inkohlte Kohle 2.

Ein anderes Bild zeigt die Verteilung der Fraktionen in den Extrakten, die die größten Ausbeuten an Harzen + Asphalten und freigesetzten Heterokomponenten liefern. Die höchste Ausbeute an Harzen + Asphaltene findet sich in der höher inkohlten Kohle 2, bzw. dem Exinitkonzentrat dieser Kohle.

Die Inertinitkonzentrate, mit den niedrigsten Ausbeuten an flüssigen Produkten, lassen keine deutlichen Unterschiede in der Verteilung der Fraktionen erkennen.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Auftrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. die CPI-Werte sind zusammen mit den Pristan/Phytan-Verhältnissen in der Tab. 6 aufgeführt. Mit Ausnahme der Inertinitkonzentrate, die etwas höhere Werte aufweisen, liegen die CPI-Werte bei allen Proben um 1. Dies gilt sowohl für Extrakte, als auch für die Kondensate. Die aus den Gaschromatogrammen errechneten Verhältnisse von Pristan zu Phytan, zeigen (mit Ausnahme der Inertinitkonzentrate) in der niedriger inkohlten Kohle 1, eine Abnahme der Quotienten in den Maceralkonzentraten gegenüber der Originalkohle. Bei der höher inkohlten Kohle 2 ist dieser Trend nur im Extrakt zu erkennen.

Anhand mikroskopischer Untersuchungen kann festgestellt werden, daß trotz gleicher Maceralzusammensetzung (Tab. 1 und 3) bzw. Gesamtreflexionsverteilung, Fig. 1 und 2, der original und künstlich zusammengesetzten Kohlen Unterschiede in der Zusammensetzung der Rückstände zu erkennen sind. In den Rückständen aus der Kohle 2 bilden dichte Vitroplastkörner mit eingeschlossenen Inertinitteilchen und Mineralen, sowie "ausgelaugte" Kornagglomerate den Hauptanteil. Der höhere Anteil (Vol.-%) der letzten bei der Original-Kohle 2 sowie ein niedriger Anteil an fein- bis mittelkörnigen Anisotropiebereichen, weisen auf eine bessere Hydrierbarkeit der Original-Kohle im Vergleich zur künstlichen Kohle hin. Die Vergesellschaftung der Macerale miteinander (Vitrinertit, Trimacerit) bei dieser Kohle

haben einen Einfluß auf die Hydrierbarkeit. Die Reaktionsfreundlichkeit der Original-Kohle 2 wird weiterhin bestätigt, wenn man die Umwandlung der Kohle in flüssige und gasförmige Produkte betrachtet (siehe Tabelle 4). Sie weist das höchste Ausbringen an flüssigen und gasförmigen Produkten auf. Wenn man die Gesamtreflexionsverteilung der Rückstände der Original-Kohle 2 und die der künstlichen Kohle-2 vergleicht (Abb. 4), so fällt auf, daß der Kurvenverlauf ähnlich ist; die Maxima sind jedoch etwas verschoben, was wiederum auf bessere Reaktionsfreundlichkeit der Original-Kohle hinweist. Die Reflexionsmittelwerte der beiden Gesamtverteilungen sind praktisch gleich und betragen 1.80 bzw. 1.82 % Rr.

Die Zusammensetzung der Rückstände der Kohle 1 deutet dagegen auf eine bessere Hydrierbarkeit der künstlich zusammengesetzten Kohle. Es kann festgehalten werden, daß das Vorherrschen von Vitroplast auf günstige, aber noch unvollständige Bedingungen für die Verflüssigung hinweist. Diese können z.B. durch ein größeres Angebot an Wasserstoff verbessert werden. Auf der anderen Seite ist die Bildung von überwiegend anisotropen Bereichen (Semikoks) mit dem Vorherrschen von Verkokungsreaktionen verbunden (z.B. zu hohe Temp.), die eine verminderte Ausbeute an flüssigen Produkten zur Folge hat, Tabelle 4. Während bei der Kohle 2 die Verwachsungsverhältnisse der Macerale untereinander einen Einfluß auf die Umwandlung zu haben scheint, ist dies bei der Kohle 1 vollkommen entgegengesetzt: Es scheint so als ob sich hier die "Freilegung" der Macerale positiv auf die Reaktivität ausgewirkt hat.

Wenn man die Gesamtreflexionsverteilung der Rückstände der Original-Kohle 1 und künstlichen Kohle 1 vergleicht, fällt auf, daß beide fast gleiche Maxima aufweisen, die Verteilung der künstlichen Kohle weicht jedoch in höheren Reflexionsbereichen ab, Abb. 3. Der Rückstand hat mehr Bestandteile mit höheren Reflexionswerten als der der Original-Kohle 1, woraus man eine bessere Reaktionsfähigkeit

der künstlichen Kohle ableiten kann. Die Rückstände der Vitrit- und Exinitkonzentrate beider Kohlen bestehen beim Vitrit-Konzentrat hauptsächlich aus Vitroplast-Körnern, und bei dem Exinit-Konzentrat ausschließlich aus Vitroplastkörnern, die teilweise anisotrope Mesophasen-Kugeln bzw. Mesophasen-Keime enthalten. Während sich bei den Konzentraten der Kohle 2 vorwiegend Mesophasen verschiedener Größe im Vitroplast bilden, werden die Vitroplaste der Konzentrate der Kohle 1 gleich zu fein- und mittelkörnigen Anisotropiebereichen umgewandelt. Wenn man annimmt (wie Shibaoka 1982), daß sich Mesophasen bei günstigen Bedingungen zu Asphaltenen konvertieren lassen und Halbkoks nicht mehr verflüssigt werden kann, so ist das ein zusätzlicher Hinweis darauf, daß die Maceralkonzentrate der Kohle 2 sich hydrierfreundlicher verhalten als die der Kohle 1. Wenn man die Umwandlung in flüssige und gasförmige Produkte betrachtet, so stellt man fest, daß bei vorgegebenen Bedingungen die Exinitkonzentrate die höchsten Ausbeuten an flüssigen und gasförmigen Produkten liefern. Erwartungsgemäß bildet die höher flüchtige Kohle 1 sowie die wasserstoffreichen Exinitkonzentrate die größten Mengen an Gasprodukten. Beim Vergleich der Gesamtreflexionsverteilungen der Rückstände aus den Maceralkonzentrationen, Abb. 5 und 6, fällt auf, daß der Verlauf der Vitrit- und Exinitverteilung beider Kohlen ähnlich ist. Erwartungsgemäß weicht die Reflexionsverteilung der Inertinitkonzentrate in höheren Reflexionsbereichen ab. Anhand der mikroskopischen Erscheinungsweise der Rückstände, sind mit der Umwandlung der Macerale zwei Vorgänge verbunden. Den ersten Vorgang, der in Fotos der Tafel 1 zu sehen ist, kann man kurz folgendermaßen charakterisieren:

- Verdichtung ganzer Kohlenkörner,
- Erweichen der reaktiven Macerale und die Neubildung von isotropem Vitroplast, auch Coagulant genannt. Hierbei kann massiver Vitroplast, manchmal mit Blasen Hohlräumen identifiziert werden. Ähnliche Bestandteile wurden von

Senftle und Davis (1982) bei der Hydrierung der Vitritkonzentrate gefunden

- bei günstigen Bedingungen, Bildung der isotropen Kornagglomerate (granular residue) durch immer stärkere "Auslaugung" des Korns, Tafel 1/5
- bei ungünstigen Bedingungen, Bildung von fein- bis mittelkörnigen Anisotropiebereichen, die schließlich zu Semikoks führen, Tafel 1/6

Der zweite Vorgang, Tafel 2, der fast ausschließlich in Rückständen der Maceralkonzentrate zu beobachten ist, fängt an mit einer

- Verdichtung der Kohlenkörner,
- Erweichen der reaktiven Macerale und Bildung des Vitroplasts
- Bildung von Mesophasenkugeln (Tafel 2/2,3), die bei ungünstigen Bedingungen zu Mesophasenkoks zusammenlaufen, Tafel 2/6.

Bilder der Tafel 3 und 4 zeigen Vorgänge, die mit der Umwandlung der Exinit- und Vitritkonzentrate verbunden sind; der Tafel 5 die Bestandteile der Rückstände der Inertinitkonzentrate. Die Inertinite beider Kohlen verhalten sich sehr resistent. Deutliche Veränderungen wie Erweichung, Porenbildung, Auflösung, Reaktionssäume an Kornrändern und Rissen werden kaum oder selten beobachtet, Tafel 5. Wiederum zeigt sich das Inertinitkonzentrat der Kohle 2 "reaktiver" als das der Kohle 1. Es wurden 9 Vol.-% mittelkörnige Anisotropiebereiche und 9 Vol.-% Inertinit-Halbkoks ermittelt. Die bessere Reaktionsfähigkeit des Inertinitkonzentrates der Kohle 2 kann anhand der Ausbeute an flüssigen und gasförmigen Produkten, Tabelle 4, bestätigt werden.

Unter den o.g. Bedingungen erweisen sich die Macerale der Vitrit- bzw. Exinitgruppe als sehr reaktiv, denn sie liefern die höchsten Ausbeuten an flüssigen und gasförmigen Produkten. Nicht nur der Anteil an reaktiven Bestandteilen ist von Bedeutung, sondern auch in welcher

Weise die reaktiven Bestandteile in der Kohle vergesellschaftet sind. Trotz höheren Anteils an Vitrinit und Exinit in Kohle 1 ist die Umwandlung der Macerale in Kohle 2 größer:

- die Vitritreiche bzw. Vitrinertit und Trimaceritreiche Kohle 2 verhält sich reaktiver als die Trimaceritreiche Kohle 1
- in der künstlich zusammengesetzten Kohle 2 bilden sich während des Prozesses mehr fein- bis mittelkörnige Anisotropiebereiche (Halbkoks)
- der Vergleich der Rückstände der Exinit- und Vitrinitkonzentrate beider Kohlen ergibt einen höheren Anteil an Mesophasen bei der Kohle 2, dagegen enthält die Kohle 1 mehr fein- bis mittelkörnige Anisotropiebereiche (Halbkoks)

Wenn angenommen wird, daß die Mesophasen bei günstigen Bedingungen zu Asphalteneen konvertieren können und der Halbkoks nicht mehr verflüssigt werden kann, so sind die Bedingungen für die Kohle 2 als noch unvollkommen, dagegen für die Kohle 1 schon zu kritisch anzusehen. An den Versuchen unter den genannten Bedingungen waren vor allem verkokungsartige Vorgänge beteiligt.

Diese ersten Ergebnisse von Hydrierversuchen an zwei Steinkohlen bedürfen allerdings weiterer Untersuchungen an mehreren Kohlen unterschiedlicher Zusammensetzung, bevor man diese Ergebnisse verallgemeinern kann.

Literaturzitate

- a. Hagemann, H.W.
"Pyrolyseversuche an Torfen und Braunkohlen"
Kohlenpetr. Arbeitsgemeinschaft 8.3.1983, Essen, 30 pp.
- b. Diessel, C.F.K. und R.E. Guyot
"The application of coal petrography to hydrogenation research"
Progr. Rep. No. 3 Australian Coal Ind. Research Lb.,
48pp., 1978
- c. ICCP International Committee of Coal Petrology
"Classification of hydrogenation residues"
Proposal 39th Meeting, Commission 3, Doncaster, 15 pp.
- d. Shibaoka, M.
"Mesophase formation and the degree of hydrogenation of coal"
Fuel 61, 1982, 303-305
- e. Senftle, J.T. and A. Davis
"Relationship between coal constitution, thermoplastic properties and liquefaction behaviour of coals and vitri-
nite concentrates from the lower Kittanning seam"
Final Rep. Contract No. DE-AC-220 300 I 3, 1982, 223 p.
- f. Riepe, W. and M. Steller
"Characterization of coal and coal blends by automatic image analysis"
Fuel 63, 1984, 313-317
- g. Wakeley, L., Davis, A., Mitchell, G., Walker, P. and Jenkins, R., 1979
"The nature of solids accumulated during solvent refining of coal"
Fuel 58, 1979, 379-385

TABLE 1
 Characteristics of original coals

Original coal	Coal 1	Coal 2
Rr % vitrinite in oil	0.81	1.12
<u>Petrography (Vol.-%)</u>		
Vitrinite	62	61
Exinite	20	7
Inertinite	17	27
Minerals	1	5
Vitrinite	23	40
Clarite	9	5
Vitrinertite	8	14
Trimacerite	49	25
Durite	5	8
Inertite	4	4
Carbominerite	2	1
Minerals	-	3
Volatile matter (% daf)	38,8	30,3
<u>Ultimate analysis (% daf)</u>		
Carbon	83,7	88,7
Hydrogen	4,91	5,27
Nitrogen	1,65	2,04
Oxygen	10,4	5,6

TABLE 2

Characteristics of maceral concentrates

Maceral concentrate	Coal 1			Coal 2		
	Vitrinite	Exinite	Inertinite	Vitrinite	Exinite	Inertinite
Rr % in oil	9,78	0,30	2,00	1,09	0,62	1,90
<u>Maceral groups (Vol.-% mmf)</u>						
Vitrinite	90	30	6	85	24	13
Exinite	6	68	1	5	59	1
Inertinite	4	2	93	10	17	86
Volatile matter (% daf)	35,3	47,4	27,4	30,7	29,9	19,9
<u>Ultimate analysis (% daf)</u>						
Carbon	84,2	83,5	84,7	87,8	88,5	89,3
Hydrogen	5,66	6,84	3,39	5,44	6,09	3,93
Nitrogen	1,56	1,42	0,91	1,77	1,61	0,85
Oxygen	8,2	7,9	11,7	4,4	3,8	7,3
Mean density (g cm ⁻³)	1,35	1,20	1,42	1,39	1,22	1,46

TABLE 3

Characteristics of imitated coals

Imitated coal	Coal 1	Coal 2
Rr % vitrinite in oil	0,79	1,09
Vitrinite Vol.-% mmf	67	63
Exinite " "	16	4
Inertinite " "	17	33

TABLE 4
Conversion products in %

	Coal 1		Coal 2	
	liquid	gaseous solid	liquid	gaseous solid
Original coal	41	26 33	51	14 35
Imitated coal	47	21 32	37	12 51
Vitrinite concentrate	33	23 44	47	13 40
Exinite concentrate	46	28 26	51	17 32
Inertinite concentrate	8	9 83	13	10 77

TABLE 5

Petrographic composition of the residues from the original and imitated coals

Components	Residue of coal 1		Residue of coal 2	
	original Vol.-%	imitated Vol.-%	original Vol.-%	imitated Vol.-%
Unaltered or slightly altered inertinite	6	1	15	13
Grains with primary vitroplast underground	73	12	18	44
Granular residue	13	87	62	39
Mesophase	4	-	5	4
Semicoke	4	-	-	-
Anisotropic grains with small and medium size mosaic	62	17	36	54
Isotropic grains	38	83	64	46

Table: 6

	EXTRACTS			CONDENSATES		
	CPI Index	Pristan/ Phytan	Saturated Aromatics hyd.-carb.	CPI Index	Pristan/ Phytan	Saturated Aromatics hyd.-carb.
<u>Coal 1</u>						
Original	1.04	3.92	1.7	1.03	4.08	14.5
Exinite	1.04	5.98	3.3	1.05	3.78	29.5
Vitrinite	1.03	2.78	2.4	1.05	2.98	23.3
Inertinite	1.13	4.95	0.9	1.16	10.56	5.7
<u>Coal 2</u>						
Original	0.98	3.56	1.5	1.00	3.56	7.1
Exinite	1.00	1.91	3.1	1.00	5.58	8.8
Vitrinite	1.03	2.78	1.7	1.01	3.10	7.1
Inertinite	1.03	2.53	0.2	1.06	3.16	6.4
BF	Composition of liquid phase					

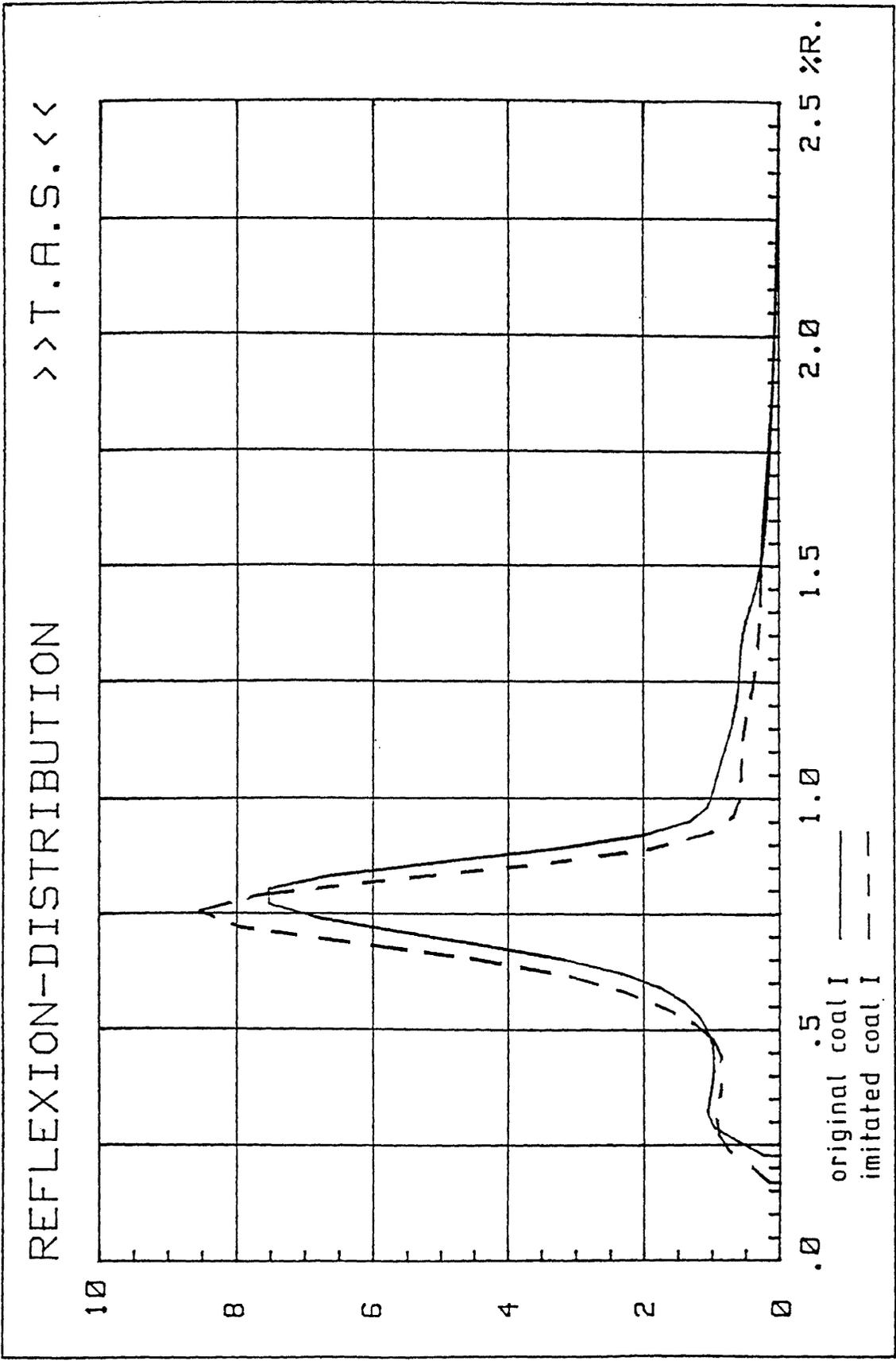


Abbildung 1

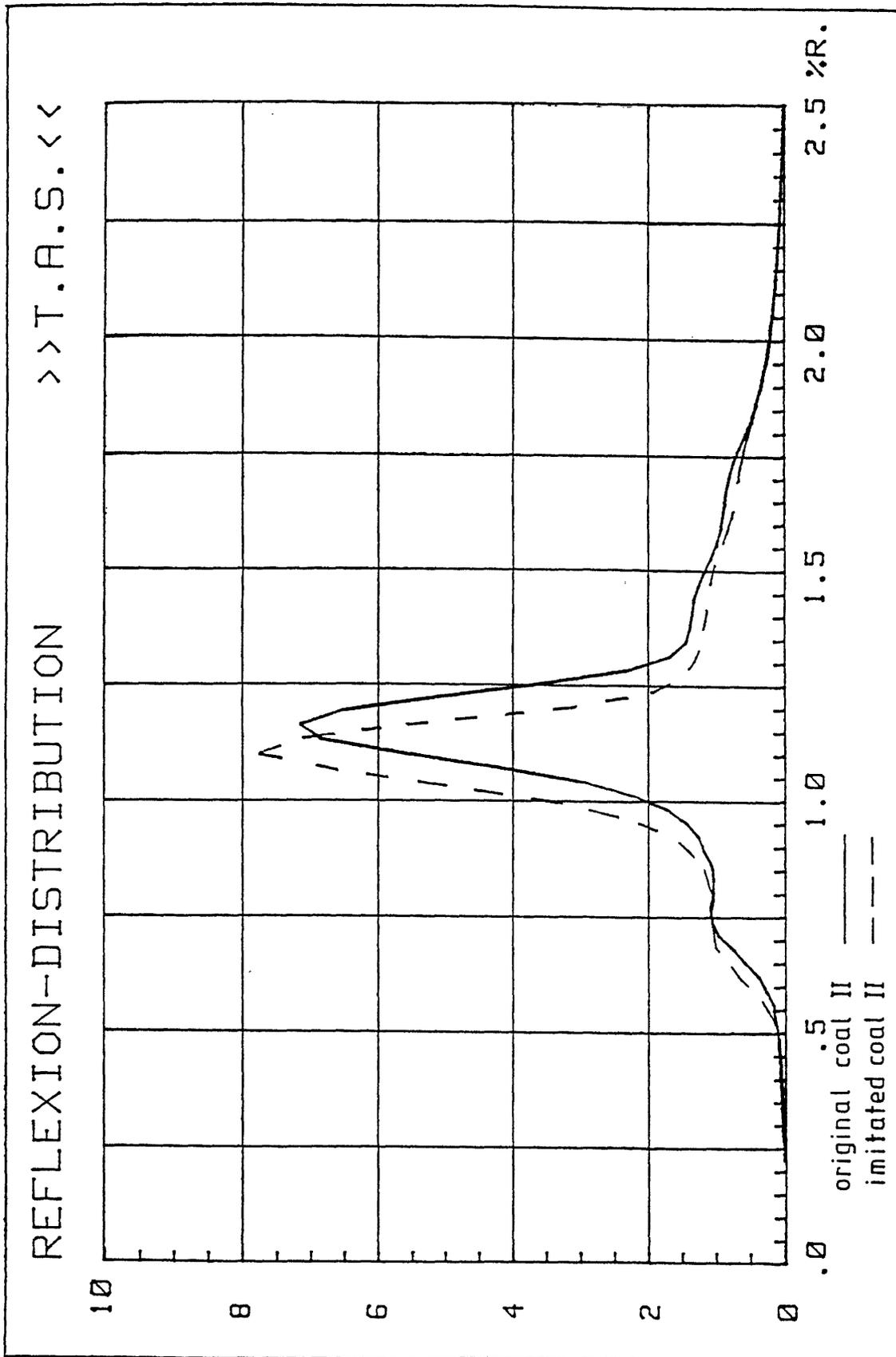


Abbildung 2

REFLEXION-DISTRIBUTION >>T.A.S.<<

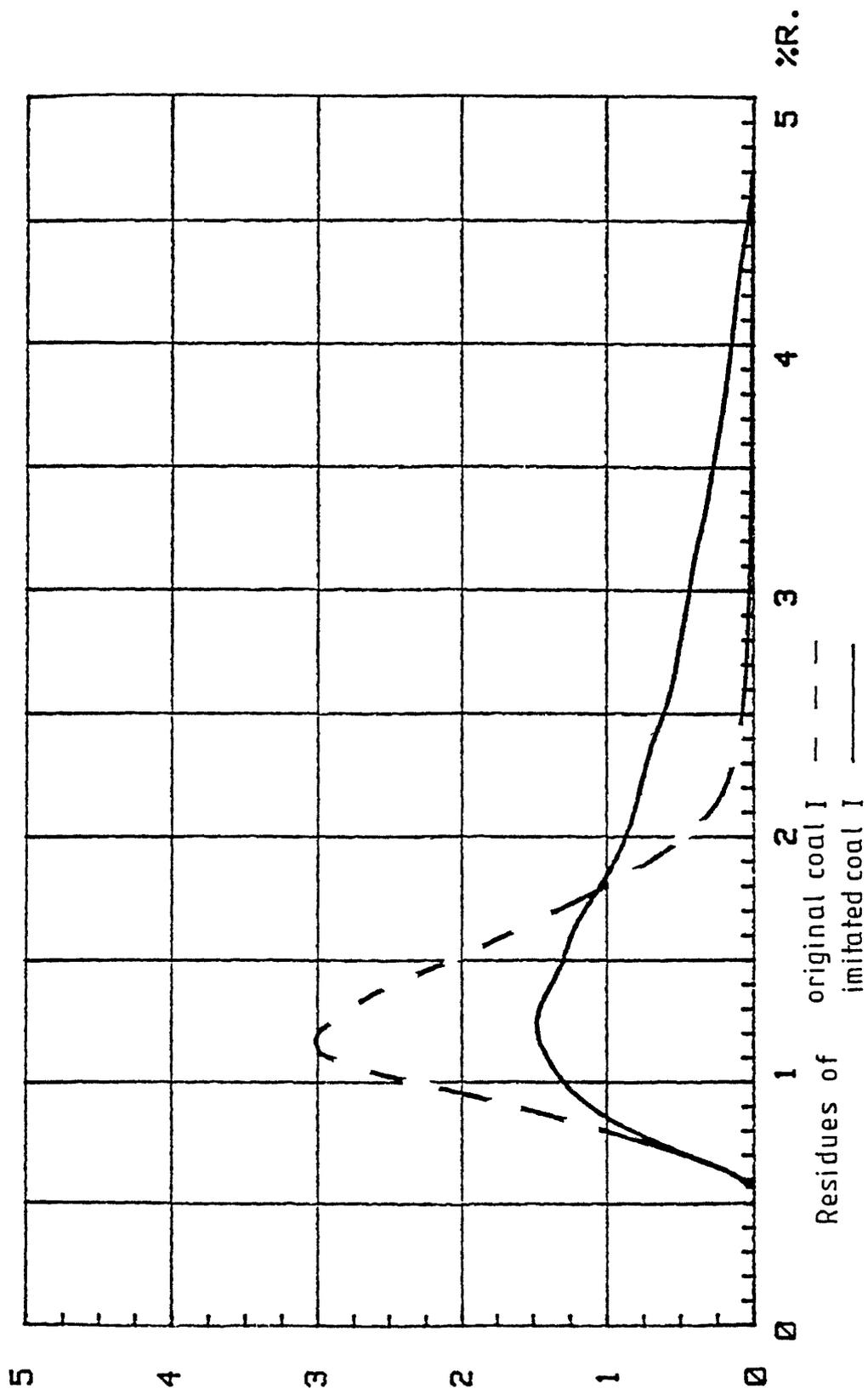


Abbildung 3

REFLEXION-DISTRIBUTION >>T.A.S.<<

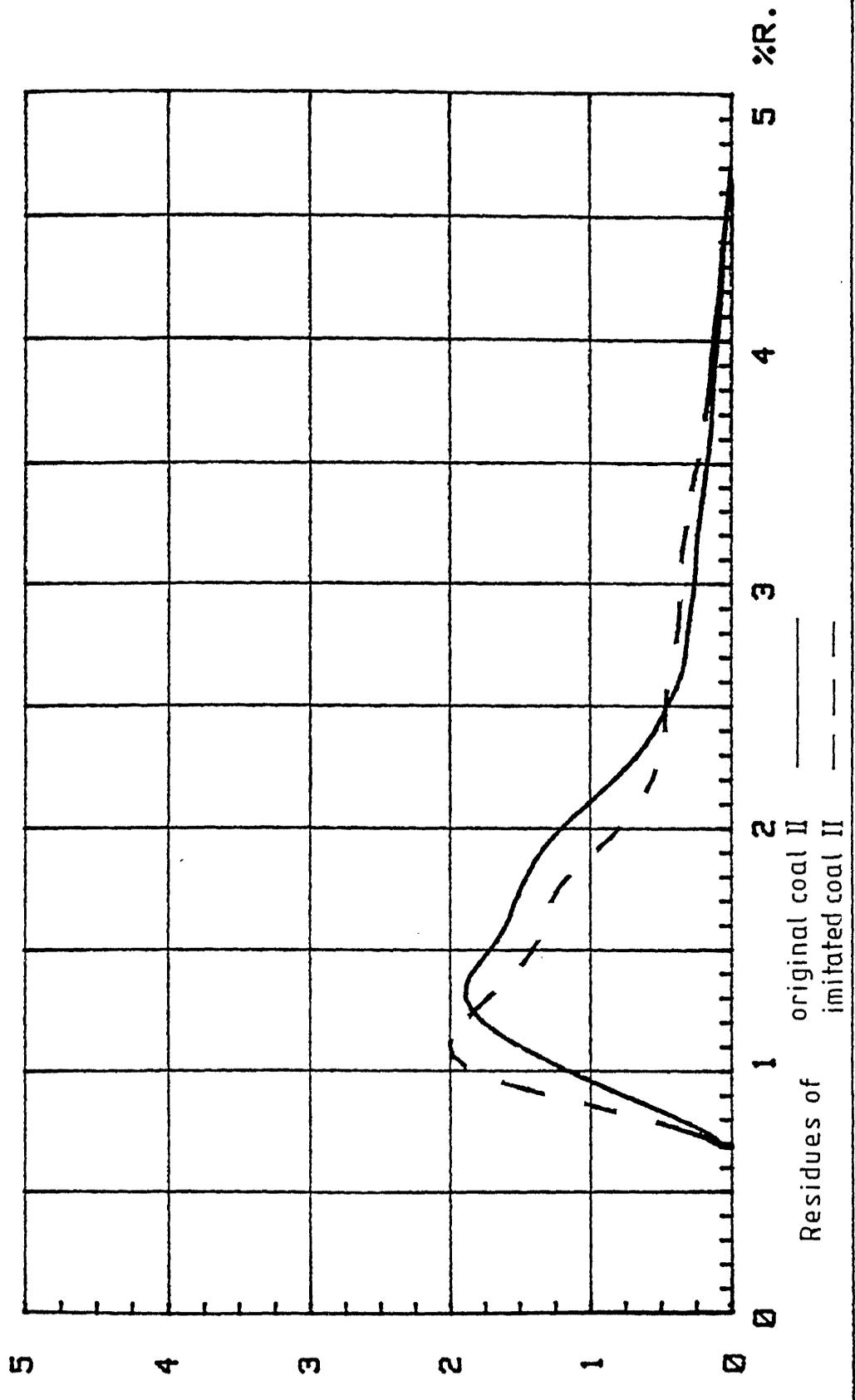


Abbildung 4

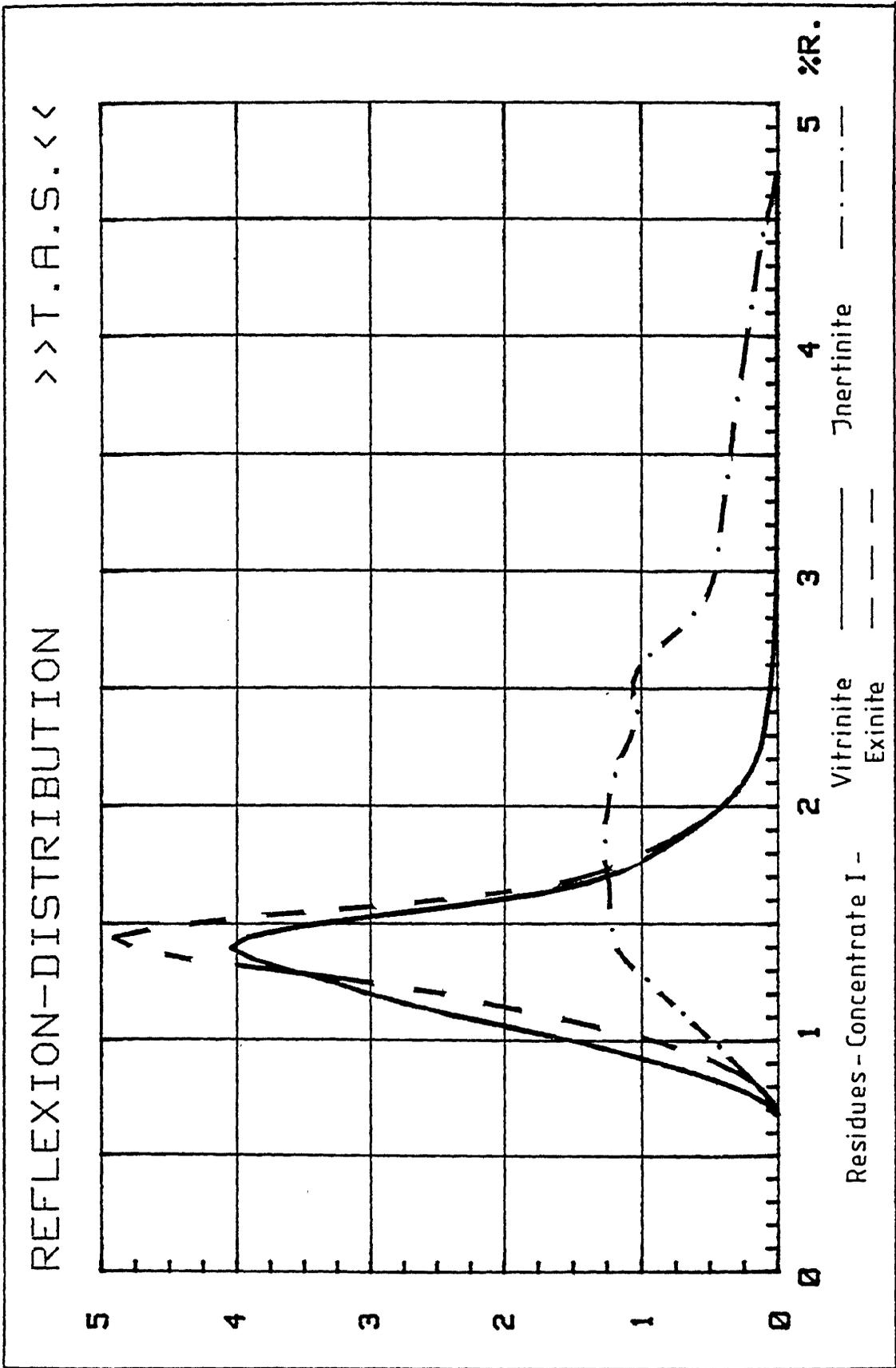


Abbildung 5

>>T.A.S.<<

REFLEXION-DISTRIBUTION

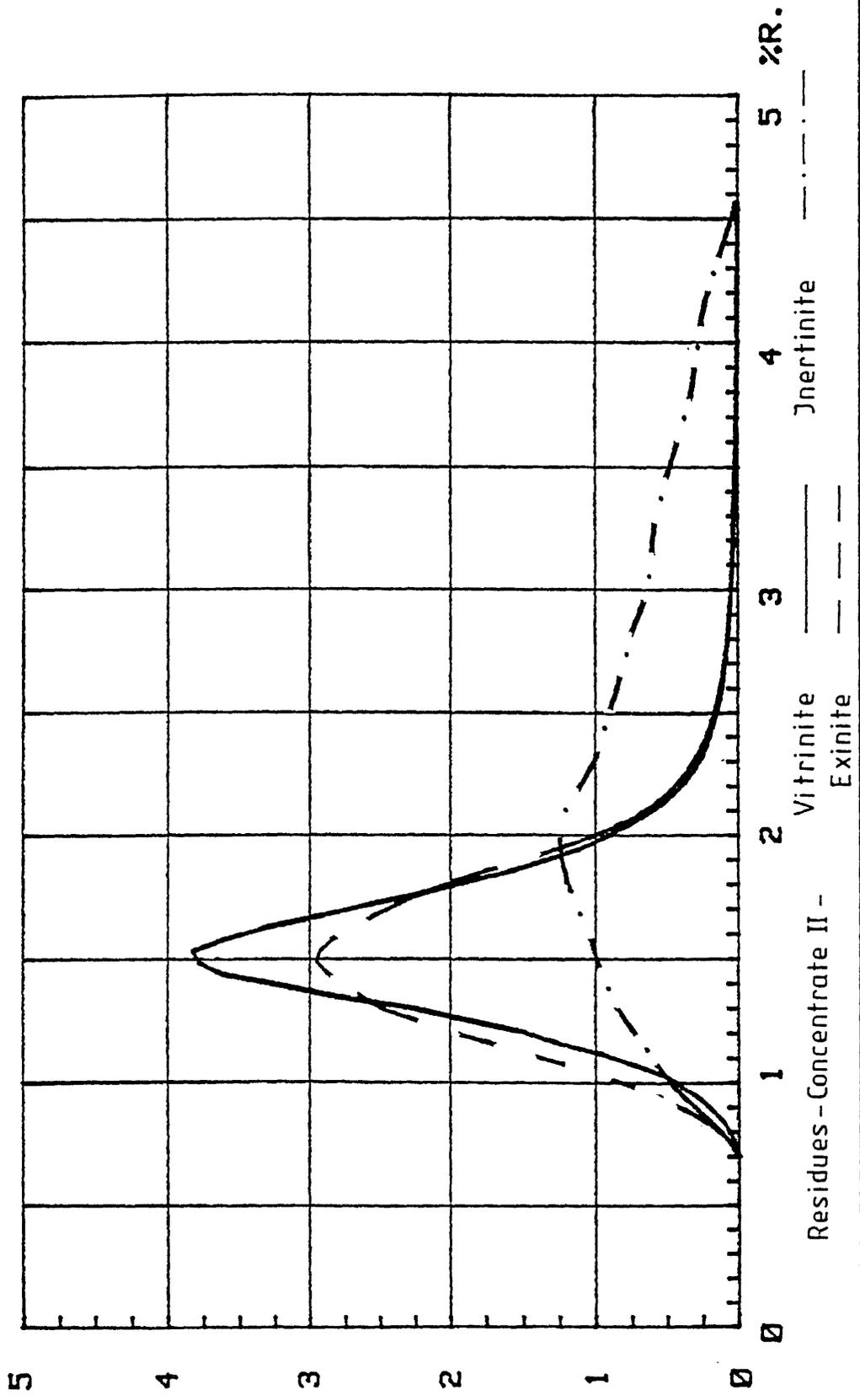
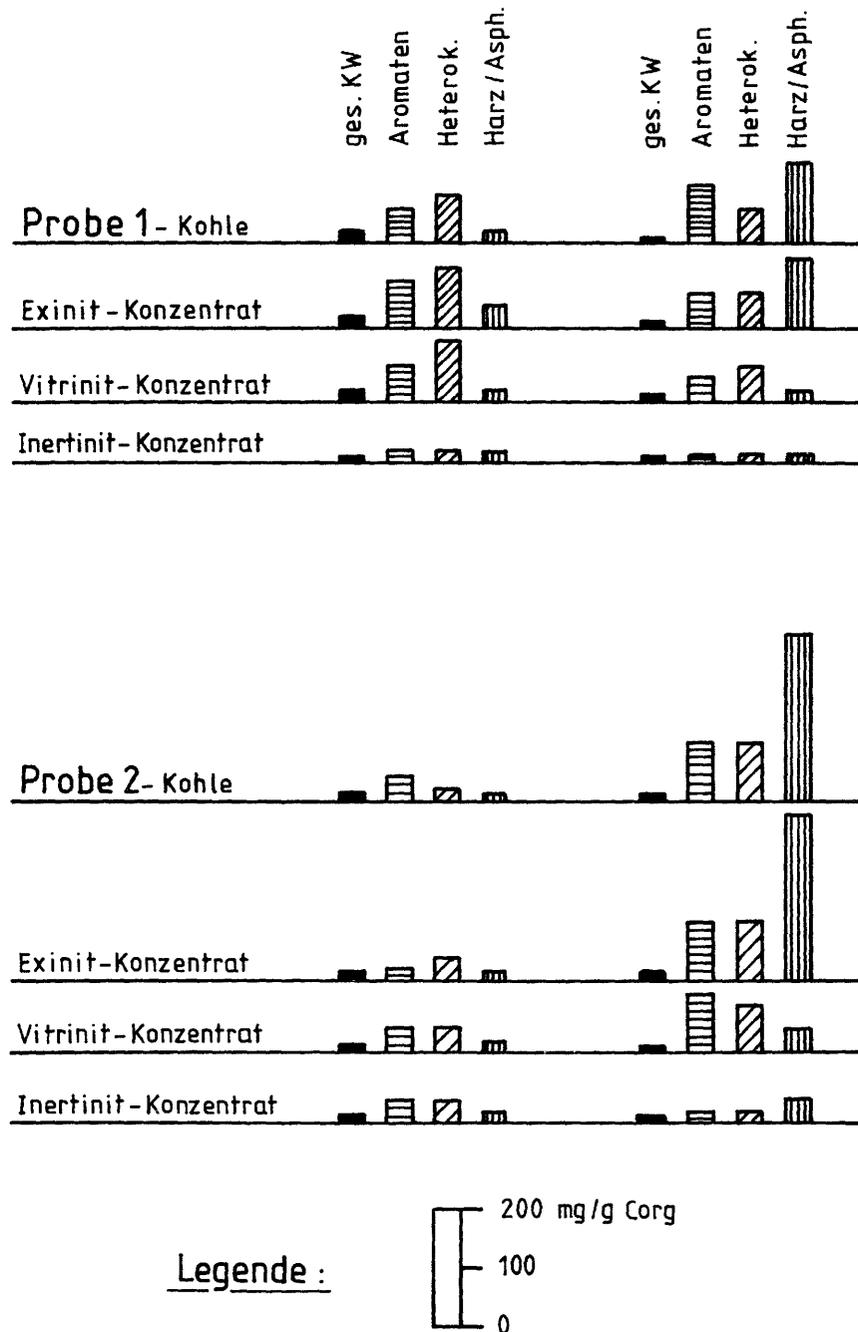


Abbildung 6

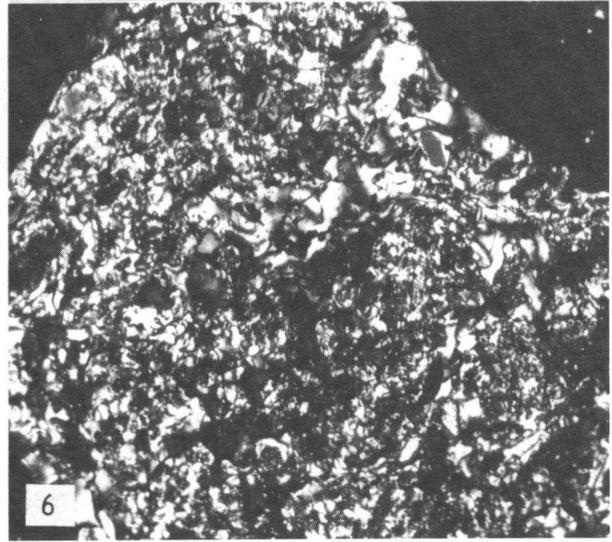
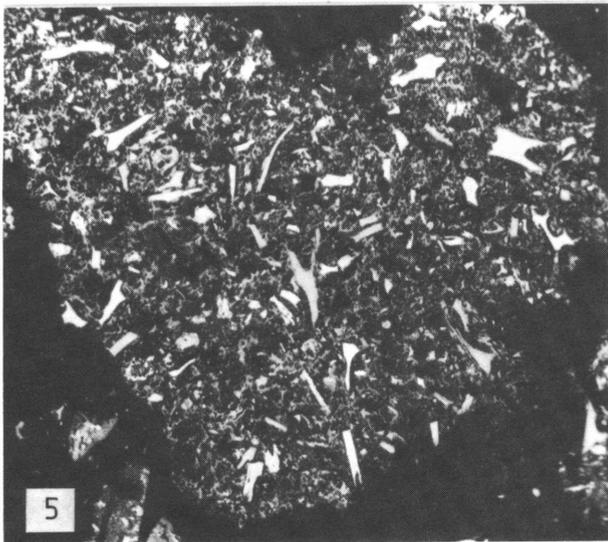
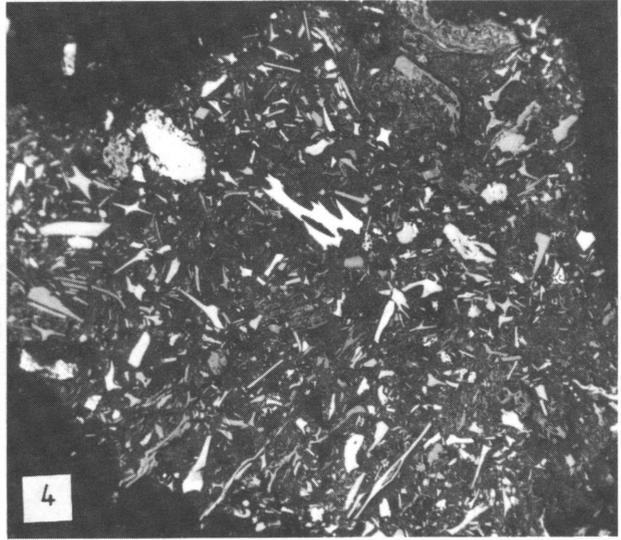
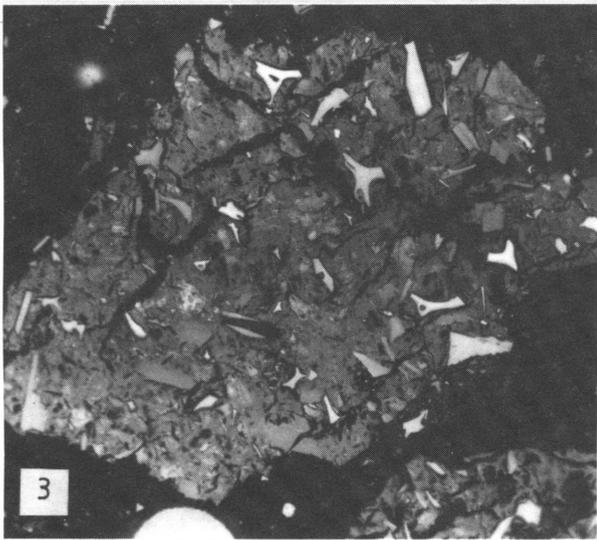
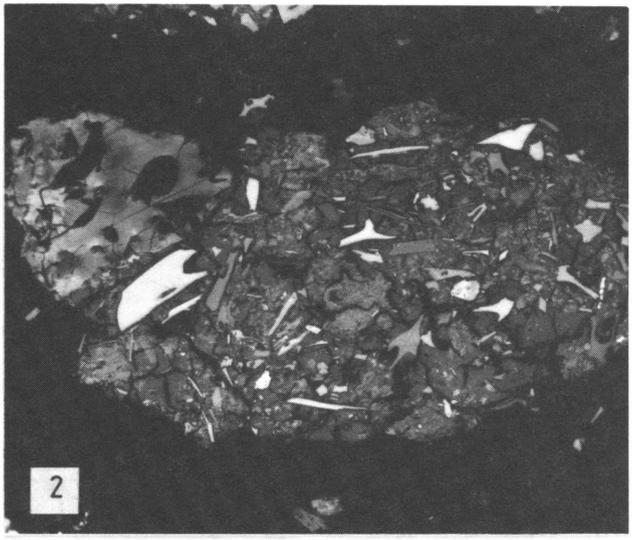
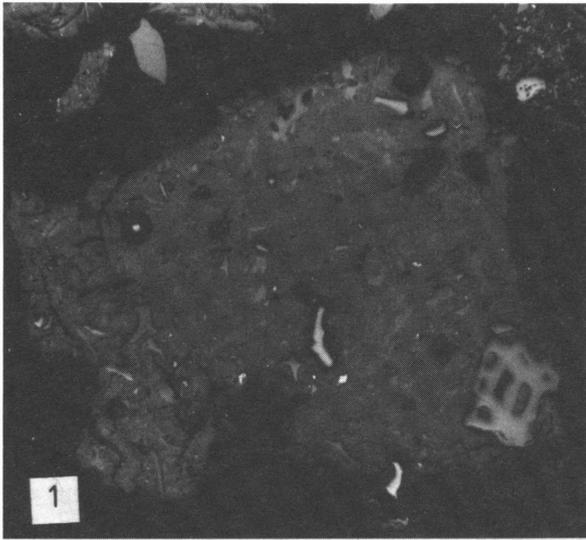
Abbildung:7

Kondensate Extrakte
(in mg/g Corg)

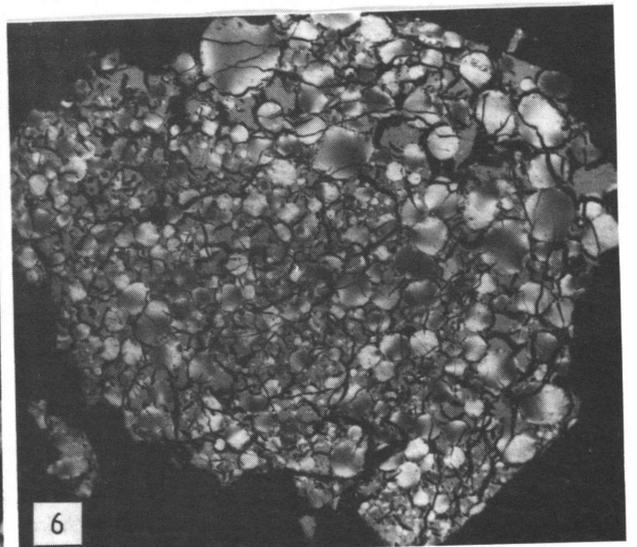
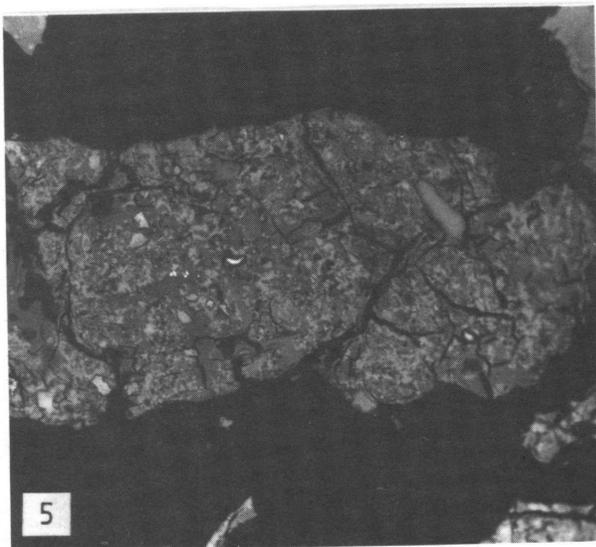
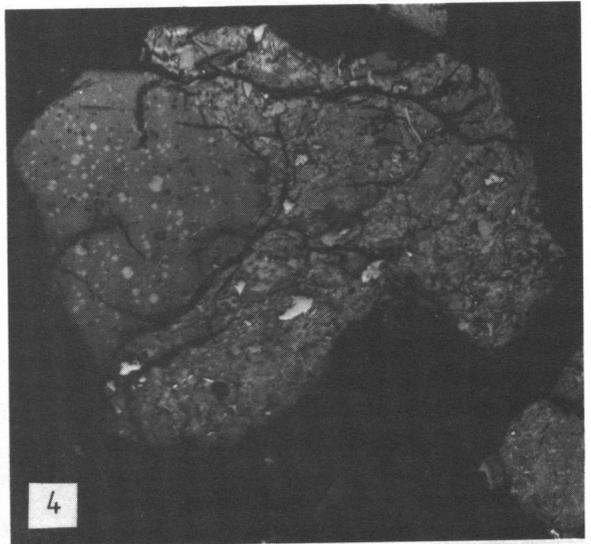
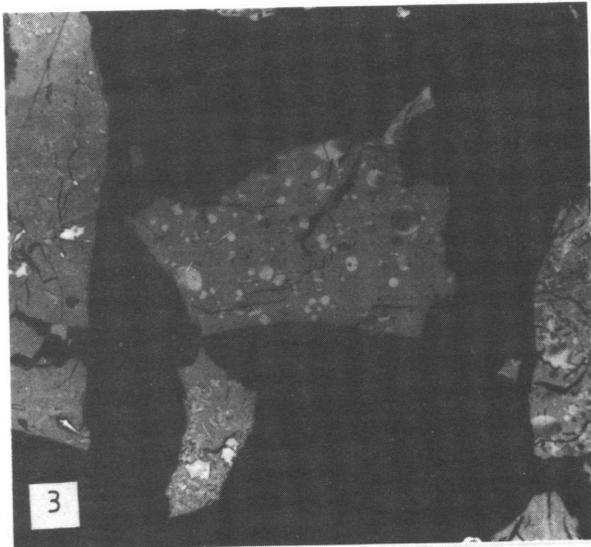
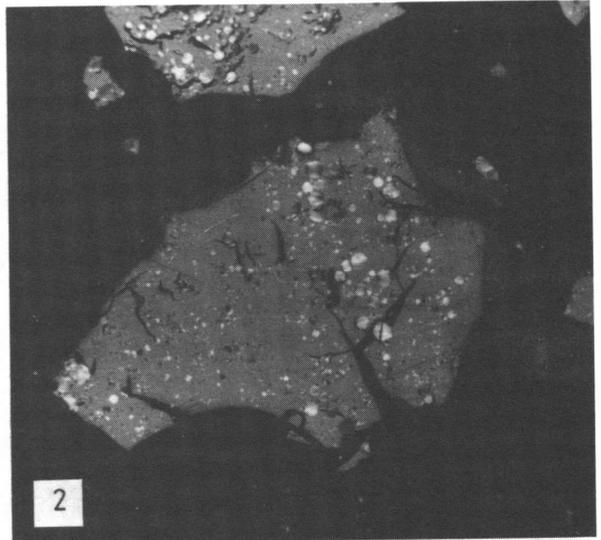
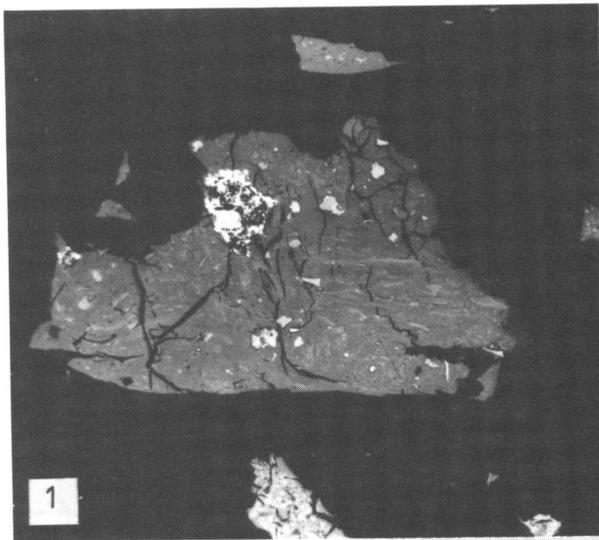


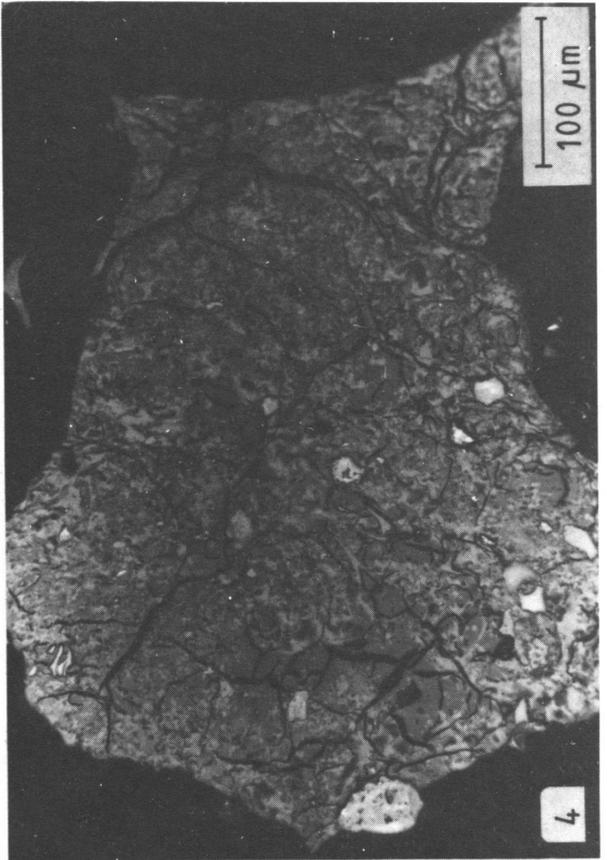
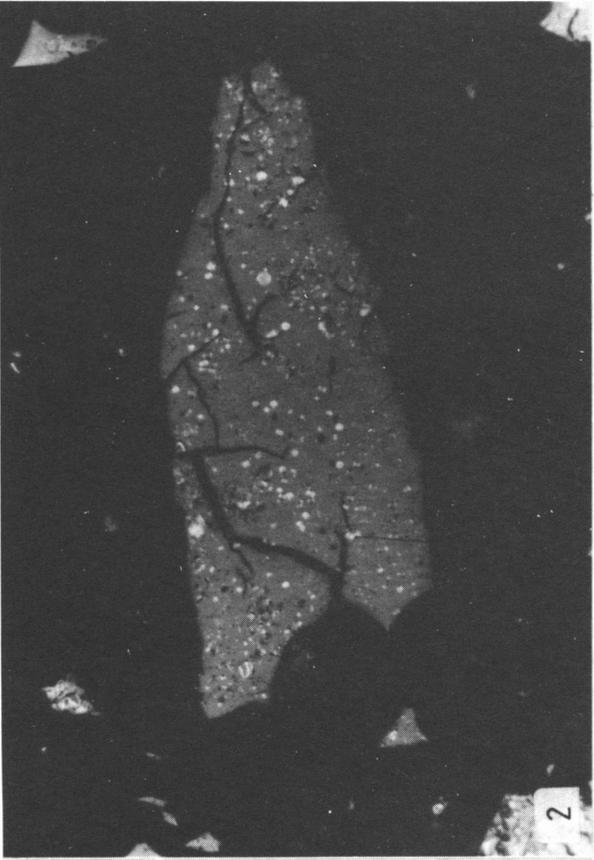
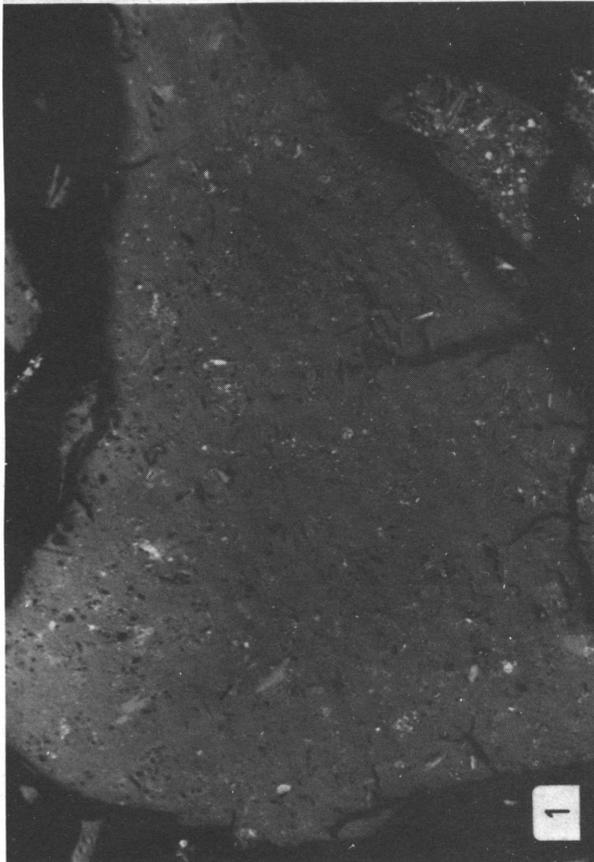
Zusammensetzung der flüssigen Phase
(Kondensate und Extrakte)

Tafel 1

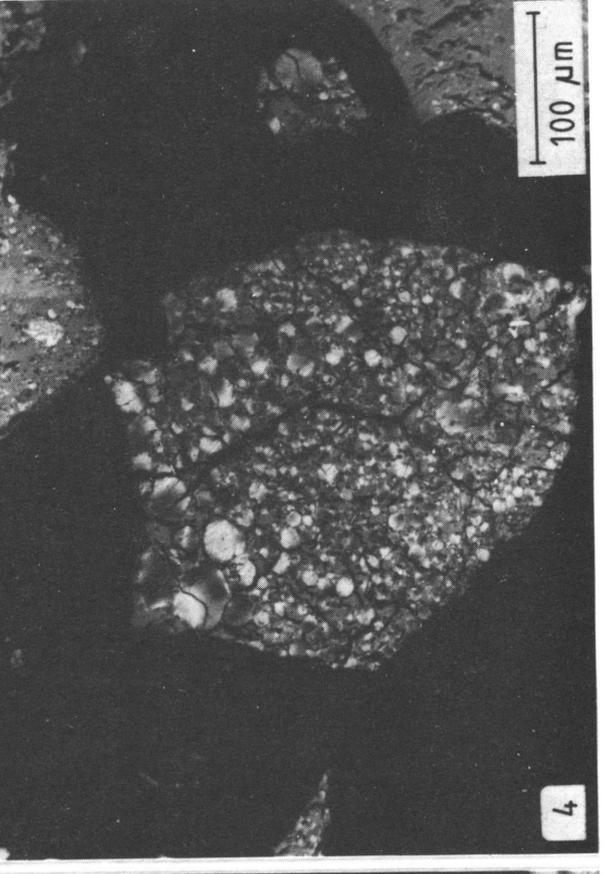
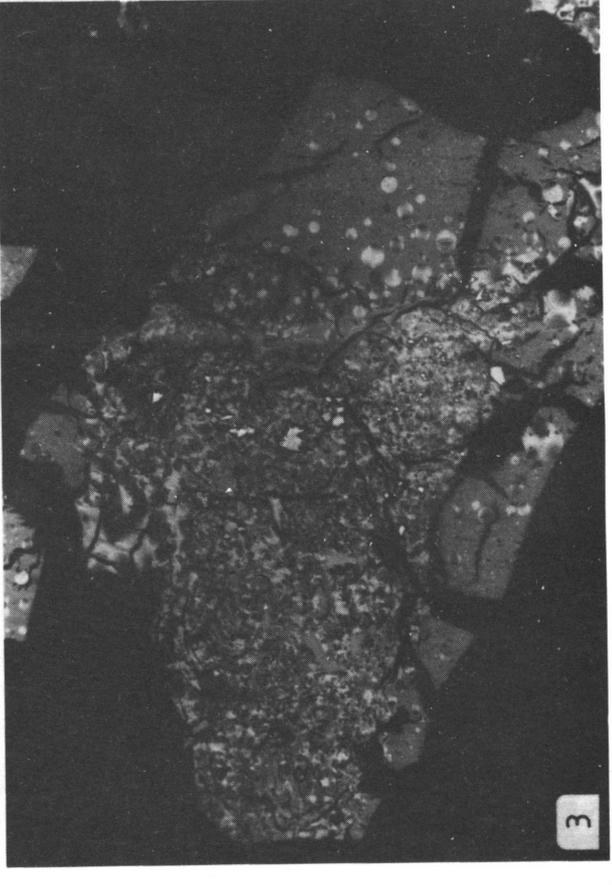
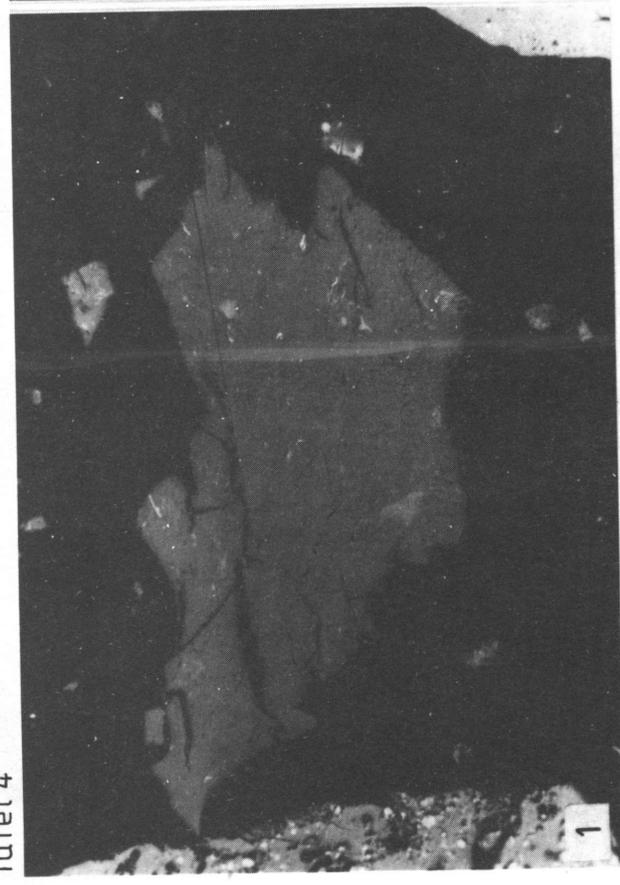


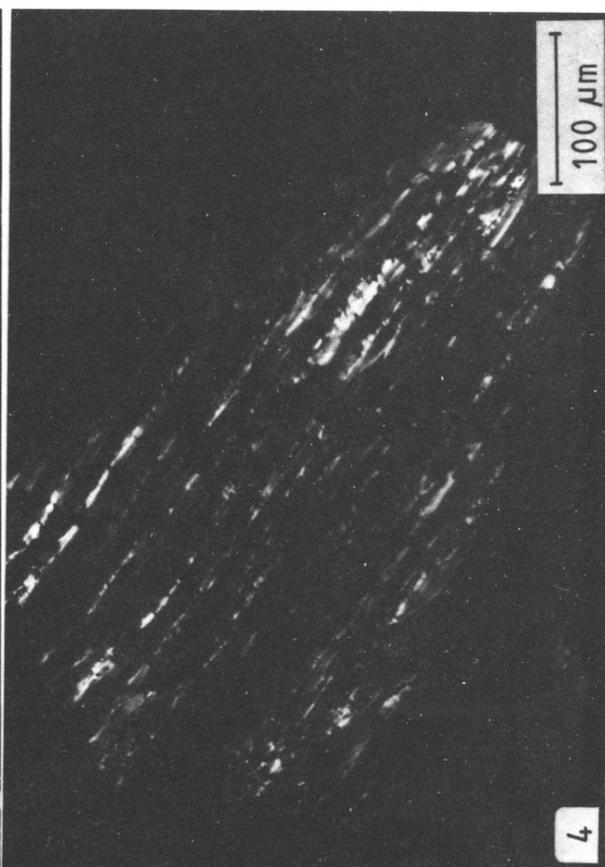
Tafel 2





Tafel 4





HYDROGENOPYROLYSE SOUS PRESSION D'UNE FRACTION PHENOLIQUE
D'UN GOUDRON DE BASSE TEMPERATURE

R. CYPRES, C. BRAEKMAN-DANHEUX, A. PROGNEAUX, P. ENGLEBERT

Université Libre de Bruxelles
Service de Chimie Générale et Carbochimie
Avenue F.D. Roosevelt, 50
B - 1050 Bruxelles

RESUME.

L'hydrogénocraquage d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température a été étudié en fonction de la pression, de la température et du temps de séjour dans le but de déterminer les rendements en hydrocarbures aromatiques légers (B.T.X.) et en phénol et crésols (P.C.) dans les conditions de l'hydrogénopyrolyse du charbon. Les résultats confirment ceux obtenus sur substances modèles et montrent que le craquage de la fraction phénolique produit plus de 35 % en P.C. à 800°C, 1 MPa et 1,2 s de temps de séjour et près de 30 % en B.T.X. à 800°C, 1 MPa et 2,5 s de temps de séjour.

Nous avons également mis en évidence l'ordre d'importance relative des paramètres étudiés.

1. INTRODUCTION.

Les travaux de R. CYPRES et S. FURFARI (1) sur la pyrolyse d'un charbon à 32,8 % en matières volatiles sous une pression d'hydrogène de 3 MPa, pour un temps de séjour de 60 s et entre 480 et 850°C ont montré que l'augmentation de la température de pyrolyse permet d'obtenir un meilleur rendement de dévolatilisation mais abaisse, à partir de 700°C, le rendement en phénols.

De là résulte la nécessité de procéder au postcraquage direct, et donc sous pression d'hydrogène, de l'huile formée à basse température si l'on veut optimiser les rendements en hydrocarbures aromatiques légers (B.T.X.) et en phénol et crésols (P.C.). Il est particulièrement important sous pression d'H₂ de ne pas déshydroxyler les phénols légers, d'une part pour leur valeur commerciale élevée et d'autre part parce que la déshydroxylation consomme de l'hydrogène en pure perte pour former de l'eau.

L'étude de l'hydrogénocraquage sous pression du 2,4-xyléno1 (2), choisi comme substance modèle représentative de la fraction phénolique de l'huile formée au cours de l'hydrogénopyrolyse du charbon, a montré qu'il était possible d'obtenir un rendement molaire en P.C. de plus de 40 %.

Les travaux de SENSEMAN (3) sur le craquage d'une fraction phénolique d'un point d'ébullition supérieur à 207°C ont été effectués sous azote entre 600 et 800°C et pour des vitesses de chargement de 3,33 à 12,5 ml/min. A 650°C et 3,33 ml/min de vitesse de chargement, il obtient 25 % de phénols de plus bas point d'ébullition.

JONES et NEUWORTH (4) ont étudié la conversion de différentes fractions phénoliques en présence de vapeur d'eau entre 775 et 850°C, entre 0,05 et 0,15 s de temps de séjour et différents rapports vapeur d'eau / fraction phénolique. Les meilleurs rendements en phénols de point d'ébullition inférieur à 230°C sont obtenus vers 775°C, à 0,08 s de temps de séjour et un rapport vapeur / fraction phénolique de 2,4.

R. CYPRES et C. BRAEKMAN-DANHEUX (5) ont effectué le craquage thermique à pression atmosphérique d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température pour un temps de séjour dans le réacteur de 2 s à des températures entre 700 et 800°C. Ils ont montré qu'au cours du craquage d'un mélange complexe de phénols, l'évolution thermique des différents constitu-

ants du mélange est conforme aux résultats obtenus précédemment pour les corps purs. Le rendement en crésols est maximum vers 750°C. A 700°C, les 2/3 des phénols lourds disparaissent en donnant naissance à des xylénols qui eux-mêmes diminuent au profit des crésols au-delà de cette température.

Le but de ce travail est de déterminer si les résultats obtenus sous pression d'hydrogène sur substances modèles peuvent être appliqués à une fraction phénolique d'un goudron de basse température provenant de H.G.D.-C.D.F. chimie et de trouver les conditions de postcraquage direct de l'huile formée lors de l'hydrogénopyrolyse du charbon, considérant les produits à obtenir. Pour cette opération, la pression, la température de craquage et le temps de séjour peuvent être choisis soit pour maximiser la production de phénols légers soit au contraire pour convertir tous les phénols en aromatiques légers.

Le postcraquage direct confère une bonne flexibilité au procédé d'hydrogénopyrolyse pour adapter la composition chimique des produits condensables aux conditions commerciales optimales du marché.

PARTIE EXPERIMENTALE.

L'installation utilisée pour le craquage de la fraction phénolique d'un goudron de basse température a été décrite dans un précédent article (2). Elle peut fonctionner à des pressions de 0,1 à 10 MPa et pour des températures allant jusqu'à 900°C.

La composition de la phase liquide est déterminée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire SP 2100 de 60 m de long maintenue à 40°C pendant 25 min et ensuite chauffée jusqu'à 250°C à 2°C min⁻¹. Un grand nombre de phénols ont pu être séparés. La phase gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de charbon actif de 4 m de long maintenue à 180°C.

La composition massique de la fraction phénolique de départ est donnée dans le tableau 1.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- température de craquage : de 750 à 850°C
- pression totale : de 0,2 à 2 MPa
- temps de séjour : de 0,5 à 2,5 s.

RESULTATS.

1. Influence de l'hydrogène :

L'influence de l'hydrogène a été mise en évidence en comparant les résultats des craquages de la fraction phénolique sous une pression de 1 MPa d'hydrogène et d'azote. La température choisie pour ces craquages est de 800°C et le temps de séjour de 0,5 s.

Le tableau 2 montre que les rendements massiques des constituants de la phase liquide ainsi que les taux de décomposition des phénols présents dans la fraction de départ sont plus faibles sous azote que sous hydrogène.

L'importance du rôle joué par l'hydrogène sur le craquage sous pression apparaît lorsqu'on compare la somme des rendements en B.T.X. sous H₂ et N₂ respectivement de 12,4 % et 2,1 % et la somme des rendements en P.C. : 31,9 % sous H₂ et 16,6 % sous N₂.

2. Influence de la température :

Le craquage de la fraction phénolique a été étudié entre 750 et 850°C sous une pression d'hydrogène de 1 MPa. Le temps de séjour a été maintenu constant (0,5 s) ainsi que le titre en fraction phénolique (0,2).

Les rendements pondéraux de craquage montre une diminution de la phase liquide liée à une augmentation de la phase gazeuse, la phase solide restant très peu abondante. Les figures 1 à 4 montrent l'évolution des rendements massiques des constituants principaux de la phase liquide. Le m-, p-crésol passe par un maximum à 800°C. Il en est de même pour l'o-crésol, mais celui-ci est produit en quantité beaucoup plus faible. Le phénol augmente linéairement entre 775 et 825°C température à laquelle il se stabilise. Le toluène suit la même évolution en restant à des valeurs de rendement toujours inférieures à celles du phénol. Le benzène croît, et ce d'autant plus rapidement que la température augmente. Le m, p-xylène passe par un maximum à 800°C. Les figures 2 et 3 montrent que les différents phénols lourds présents dans la fraction de départ disparaissent et certains complètement avant 850°C comme le 4-isopropylphénol. Les taux de décomposition de ces phénols sont repris au tableau 3 où l'on constate que les 2,3-, 3,5-xylénols craquent moins que les 2,4-, 2,5-xylénols qui eux-mêmes se décomposent moins que les triméthylphénols, confirmant les ordres de stabilité

mentionnés dans la littérature (6, 7). Le rendement en P.C. est porté à la figure 1. Il passe par un maximum à 825°C et diminue ensuite rapidement. La quantité de B.T.X. augmente constamment jusqu'à 850°C (figure 4). La figure 5 donne les rendements massiques des constituants de la phase gazeuse. Les principaux gaz produits sont le méthane et le monoxyde de carbone qui augmentent tous les deux avec la température.

3. Influence de la pression :

Le craquage sous pression d'hydrogène de la fraction phénolique a été étudié en fonction de la pression entre 0,2 et 2 MPa à 825, 800, 775 et 750°C. Le temps de séjour est maintenu constant (0,5 s) ainsi que le titre de la fraction phénolique (0,2).

Les rendements pondéraux de craquage en liquide, gaz et solide varient très peu avec la pression quelle que soit la température. Le tableau 4 reprend les rendements massiques des constituants de la fraction liquide. On constate que l'influence de la pression est plus marquée aux températures plus basses. En effet, les B.T.X. passent de 14,6 à 15,3 % à 825°C, de 9,1 à 15,1 % à 800°C, de 5,4 à 13,8 % à 775°C et de 3,7 à 7,8 % à 750°C entre 0,2 et 2 MPa. Les P.C., quant à eux, augmentent de 11 % à 825°C, de 23 % à 800°C, de 53 % à 775°C et de 50 % à 750°C. L'analyse des gaz (tableau 5) montre que le monoxyde de carbone et l'éthylène diminuent avec l'augmentation de pression, le méthane et l'éthane augmentent et le dioxyde de carbone reste toujours très faible.

La pression et la température influencent les rendements massiques de craquage sous pression d'hydrogène dans le même sens (mis à part pour le CO et le C₂H₄). Il faut toutefois remarquer que la pression a été décuplée alors qu'une variation de température de seulement 75°C donne, par exemple à 1 MPa de pression, un rendement en B.T.X. 4 fois supérieur et une augmentation de 53 % du rendement en P.C. Les courbes d'isocraquage de la fraction phénolique sont portées à la figure 6 en fonction de la température et de la pression. Il apparaît clairement que le rôle de la température est plus important que celui de la pression dans le domaine investigué.

4. Influence du temps de séjour :

Le craquage sous une pression d' H_2 de 1 MPa et à une température de 800°C de la fraction phénolique a été étudié en fonction du temps de séjour à 0,5; 1,2 et 2,5 s.

Les rendements pondéraux de craquage montrent une diminution de la phase liquide liée à une augmentation de la phase gazeuse entre 0,5 et 1,2 s. Au-delà de ce temps de séjour, les rendements pondéraux sont constants. Les tableaux 6 et 7 donnent les rendements massiques des constituants des phases liquide et gazeuse. On observe une augmentation du rendement massique en benzène, en toluène et en phénol surtout marquée entre 0,5 et 1,2 s. Le m-, p-xylène passe par un maximum tandis que l'o-crésol et le m-p-crésol diminuent. La somme de B.T.X. augmente et la somme de P.C. passe par un maximum. Pour la phase gazeuse, on constate une augmentation du méthane et du monoxyde de carbone également plus marquée entre 0,5 et 1,2 s.

L'effet de la variation du temps de séjour est différent de celui de la variation de température sur le craquage de la fraction phénolique, comme le montre l'exemple suivant:

- entre 800 et 825°C à 1 MPa et 0,5 s la différence de taux de craquage (pour tous les constituants présents dans la fraction de départ) est de 12,2 % et la différence de rendements massiques en produits légers (B.T.X. et P.C.) est de 5,2 %;
- entre 0,5 et 1,2 s de temps de séjour à 800°C et 1 MPa la différence de taux de craquage est de 17 % pour une différence en produits légers de 15,8 %,

Ce qui signifie que l'augmentation de craquage de la fraction phénolique liée à une augmentation de température donne autant de produits légers que de lourds, tandis que dans le cas du temps de séjour, on obtient principalement des légers.

CONCLUSIONS.

L'étude du craquage thermique sous pression d'hydrogène de la fraction phénolique d'un goudron de basse température confirme les résultats obtenus sur substances modèles et montre qu'il est possible d'obtenir des rendements massiques importants en phénol et crésols : plus de 35 % à 800°C, 1 MPa et 1,2 s de temps de séjour, ainsi qu'en hydrocarbures aromatiques monocycliques (B.T.X.) : près de 30 % à 800°C, 1 MPa et 2,5 s de temps de séjour.

L'application pratique de ces résultats dans le cadre de l'hydrogénopyrolyse du charbon est le postcraquage direct sous pression d'hydrogène des matières volatiles. Un choix approprié de la température et du temps de séjour permettront de valoriser les goudrons de basse température et donc d'obtenir des rendements importants en B.T.X. et en P.C.

On a pu mettre en évidence l'ordre d'importance relative des paramètres étudiés. Le temps de séjour influence fortement le taux de décomposition des phénols présents dans la fraction de départ, de même que la température. Cependant, l'augmentation du temps de séjour (dans le domaine étudié) provoque une augmentation du rendement en produits légers (B.T.X. + P.C.), tandis que la température a pour effet d'accroître autant les lourds que les légers. La pression semble avoir moins d'influence, dans le domaine étudié, sur les rendements massiques obtenus.

REMERCIEMENTS.

Nos recherches font partie du programme "Valorisation physique et chimique du charbon" de la Commission des Communautés Européennes, Direction Charbon. Les auteurs remercient la C.C.E. pour l'aide financière qu'elle leur accorde.

Ils remercient également H.G.D.-C.D.F. Chimie pour leur avoir procuré la fraction phénolique de goudron.

REFERENCES.

- (1) R. CYPRES and S. FURFARI, "Fixed-bed pyrolysis of coal under hydrogen pressure at low heating rates", *Fuel* (1981), 60, 768-778.
- (2) R. CYPRES, C. BRAEKMAN-DANHEUX and A. PROGNEAUX, "Hydropyrolysis of 2,4-xyleneol under pressure", *Fuel* (1986), 65, 1300-1304.
- (3) P. SENSEMAN, "Cracking of high-boiling coal tar acids", *Ind. Eng. Chem.* (1930), 22 (1), 81-83.
- (4) B.W. JONES and M.B. NEUWORTH, "Thermal cracking of alkyl phenols. Conversion of high boiling phenols", *Ind. Eng. Chem.* (1953), 45, 2704-2705.

- (5) R. CYPRES and C. BRAEKMAN-DANHEUX, "Craquage thermique à pression atmosphérique d'une fraction phénolique d'un goudron de basse température", Ann. Mines Belg. (1969), 7-8, 813-818.
- (6) G.J. WELLS and R. LONG, "Thermal dealkylation-hydrocracking of alkyl phenols", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1962), 1 (1), 73.
- (7) B.W. JONES and M.B. NEUWORTH, "Thermal cracking of alkyl phenols. Mechanism of dealkylation", Ind. Eng. Chem. (1952), 44 (12), 2872-2876.

Tableau 1 : Composition massique de la fraction phénolique de départ (% pds).

phénol	0,2
o-crésol	0,2
m- + p-crésols	6,2
2,4- + 2,5-xylénols	15,4
2,6-xylénol	0,3
2,3- + 3,5-xylénols	54,4
+ m- + p-éthylphénols	
3,4-xylénol	
2,4,6-triméthylphénol	7,7
2,3,5-triméthylphénol	3,9
3,4,5-triméthylphénol	1,3
4-isopropylphénol	10,3
o-éthylphénol	0,2

Tableau 2 : Comparaison des rendements massiques des constituants de la phase liquide (g/100 g injectés) et comparaison des taux de craquage des phénols présents dans la fraction de départ pour des craquages sous H₂ et N₂ (T = 800°C, P = 1 MPa, t = 0,5 s).

	Rendements		taux de craquage	
	H ₂	N ₂		
benzène	3,0	0,7		
toluène	5,2	1,0		
o-xylène	0,3	0,0		
m- + p-xylènes	3,7	0,4		
éthylbenzène	0,2	0,0		
phénol	7,5	1,6		
o-crésol	2,1	1,1		
m- + p-crésols	22,3	13,9		
2,4- + 2,5-xylénols	3,7	8,5	75,6	44,5
2,6-xylénol	0,2	0,7		
2,3- + 3,5-xylénols	21,4	38,6	60,6	29,0
+ m- + p-éthylphénols				
3,4-xylénol +	2,2	4,5	72,0	41,9
2,4,6-triméthylphénol				
2,3,5-triméthylphénol	0,4	0,9	89,9	75,7
3,4,5-triméthylphénol	0,6	0,7	55,3	42,2
o-éthylphénol	0,11	0,1	50,0	50,0
4-isopropylphénol	0,3	0,8	97,1	91,8
eau	2,6	0,8		
Total B.T.X.	12,4	2,1		
Total P.C.	31,9	16,6		

Tableau 3 : Taux de craquage des phénols présents dans la fraction de départ en fonction de la température (P = 1 MPa, t = 0,5 s).

T (°C)	750	775	800	825	850
2,4- + 2,5-xylénols	42,8	43,5	75,6	90,2	96,3
3,5- + 2,3-xylénols	21,4	36,1	60,6	77,3	89,0
3,4-xylénol + 2,4.6-triméthylphénol	43,1	55,7	72,0	87,5	86,2
2,3,5-triméthylphénol	65,5	71,2	89,9	95,5	96,6
3,4,5-triméthylphénol	45,5	62,1	55,3	66,7	75,0
4-isopropylphénol	87,1	91,1	97,1	≅ 100	≅ 100

Tableau 4 : Rendements massiques des constituants de la phase liquide (g/100 g injectés) en fonction de la température et de la pression (t = 0,5 s).

T (°C)	750				775			
	0,2	0,5	1,0	2,0	0,2	0,5	1,0	2,0
P (MPa)								
benzène	0,6	0,5	0,7	1,0	0,9	1,1	1,4	2,5
toluène	1,0	1,1	1,4	2,5	1,8	2,1	2,5	5,2
éthylbenzène	0,3	0,3	0,1	0,6	0,3	0,3	0,3	0,8
m- + p-xylènes	1,6	1,8	1,7	3,4	2,2	2,6	2,6	4,5
o-xylène	0,3	0,2	<<	0,4	0,3	0,3	0,2	0,8
phénol	2,1	2,4	3,1	5,3	2,8	3,6	4,4	8,1
o-crésol	1,5	1,5	1,4	2,0	1,7	1,8	1,9	2,2
m- + p-crésols	14,8	15,5	16,9	20,2	16,9	19,2	20,8	22,5
2,6-xyléno1	0,4	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,2
2,4- + 2,5-xylénols	9,5	9,9	8,8	6,9	8,0	7,5	8,7	4,6
2,3- + 3,5-xylénols	41,7	44,1	42,7	34,1	36,1	34,7	34,7	24,5
+ m- + p-éthylphénols								
3,4-xyléno1	5,1	5,1	4,4	3,3	4,3	3,8	3,4	2,1
2,4,6-triméthylphénol	1,4	1,2		0,6	1,7	1,4		0,5
4-isopropylphénol	0,6	0,9	1,3	0,8	0,2	0,3	0,9	0,3
eau	0,7	0,9	1,5	2,0	1,0	1,4	1,4	2,2
Non déterminés	11,0	8,3	8,2	6,7	11,2	10,0	6,5	5,8
Total B.T.X.	3,7	3,9	4,0	7,8	5,4	6,4	7,1	13,8
Total P.C.	18,4	19,4	21,4	27,5	21,5	24,6	27,2	32,8

Tableau 4 : Rendements massiques des constituants de la phase liquide (g/100 g injectés) en fonction de la température et de la pression (t = 0,5 s). (suite)

T (°C)	800				825			
	0,2	0,5	1,0	2,0	0,2	0,5	1,0	2,0
P (MPa)								
benzène	2,0	2,5	3,0	3,7	4,6	4,9	5,0	5,1
toluène	3,8	4,7	5,2	6,3	6,8	6,7	7,9	7,0
éthylbenzène	0,2	0,3	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1
m- + p-xylènes	3,0	3,6	3,8	4,3	2,9	2,9	3,6	3,2
o-xylène	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,1	0,2	0,0
phénol	4,8	6,4	7,5	9,6	8,2	8,5	10,6	10,3
o-crésol	1,9	2,1	2,1	2,0	1,3	1,4	1,5	1,6
m- + p-crésols	20,5	22,2	22,3	22,0	19,3	19,8	20,7	20,3
2,6-xyléno1	0,6	0,5	0,3	0,2	0,7	0,6	0,3	0,4
2,4- + 2,5-xylénols	4,8	4,4	3,8	3,3	1,9	2,0	1,5	2,1
2,3- + 3,5-xylénols	26,4	25,4	21,4	18,6	16,3	16,0	12,3	14,4
+ m- + p-éthylphénols								
3,4-xyléno1	2,7	2,3	2,2	1,7	0,6	0,8	1,0	1,0
2,4,6-triméthylphéno1	1,6	1,3		0,7	1,1	0,9	0,7	0,7
4-isopropylphéno1	0,2	0,7	0,3	0,3		0,1	0,0	0,1
eau	1,4	2,2	2,6	2,2	4,0	6,9	2,0	5,8
non déterminés	11,6	9,6	11,2	8,4	11,5	11,8	12,0	10,6
Total B.T.X.	9,3	11,3	12,4	15,2	14,6	14,7	16,7	15,3
Total P.C.	27,2	30,6	31,9	33,6	28,8	29,6	32,7	32,1

Tableau 5 : Rendements massiques des constituants de la phase gazeuse (g/100 g injectés) en fonction de la température et de la pression (t = 0,5 s).

T (°C)	750				775			
P (MPa)	0,2	0,5	1	2	0,2	0,5	1	2
CO	1,2	0,6	<<	0,6	1,7	1,6	0,7	1,0
CH ₄	2,8	2,8	2,7	4,4	3,9	4,3	4,2	6,4
CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
C ₂ H ₄	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	0,3	0,2	0,1
C ₂ H ₆	0,3	0,4	0,4	0,8	0,4	0,5	0,7	1,1
T (°C)	800				825			
P (MPa)	0,2	0,5	1	2	0,2	0,5	1	2
CO	2,5	2,9	1,5	1,3	6,5	5,6	3,5	2,8
CH ₄	5,2	6,3	6,5	7,9	8,8	10,0	9,4	9,9
CO ₂	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
C ₂ H ₄	0,6	0,5	0,2	0,2	0,7	0,5	0,4	0,3
C ₂ H ₆	0,5	0,7	1,0	1,4	0,7	1,0	1,2	1,4

Tableau 6 : Rendements massiques des constituants de la phase liquide (g/100 g injectés) en fonction du temps de séjour (T = 800°C, P = 1 MPa).

t (s)	0,5	1,2	2,5
benzène	3,0	7,7	12,0
toluène	5,2	10,4	12,2
éthylbenzène	0,2	0,3	0,2
m- + p-xylènes	3,8	4,8	4,0
o-xylène	0,3	0,3	0,2
phénol	7,5	14,8	17,5
o-crésol	2,1	1,5	0,9
m- + p-crésols	22,3	20,1	16,1
2,6-xyléno1	0,2	0,2	0,1
2,4- + 2,5-xylénols	3,8	1,1	0,5
2,3- + 3,5-xylénols	21,4	9,2	5,1
+ m- + p-éthylphénols			
3,4-xyléno1	2,2	0,5	0,9
2,4,6-triméthylphénol		0,4	0,3
4-isopropylphénol	0,3	0,0	0,0
2,3,5-triméthylphénol	0,4	0,1	0,0
3,4,5-triméthylphénol	0,6	0,2	0,3
Total B.T.X.	12,4	23,6	28,7
Total P.C.	31,9	36,5	34,5

Tableau 7 : Rendements massiques des constituants de la phase gazeuse (g/100 g injectés) en fonction du temps de séjour (T = 800°C, P = 1 MPa).

t (s)	0,5	1,2	2,5
CO	1,5	3,1	3,3
CH ₄	6,5	10,9	11,1
CO ₂	0,1	0,1	0,1
C ₂ H ₄	0,2	0,3	0,2
C ₂ H ₆	1,0	2,3	2,2

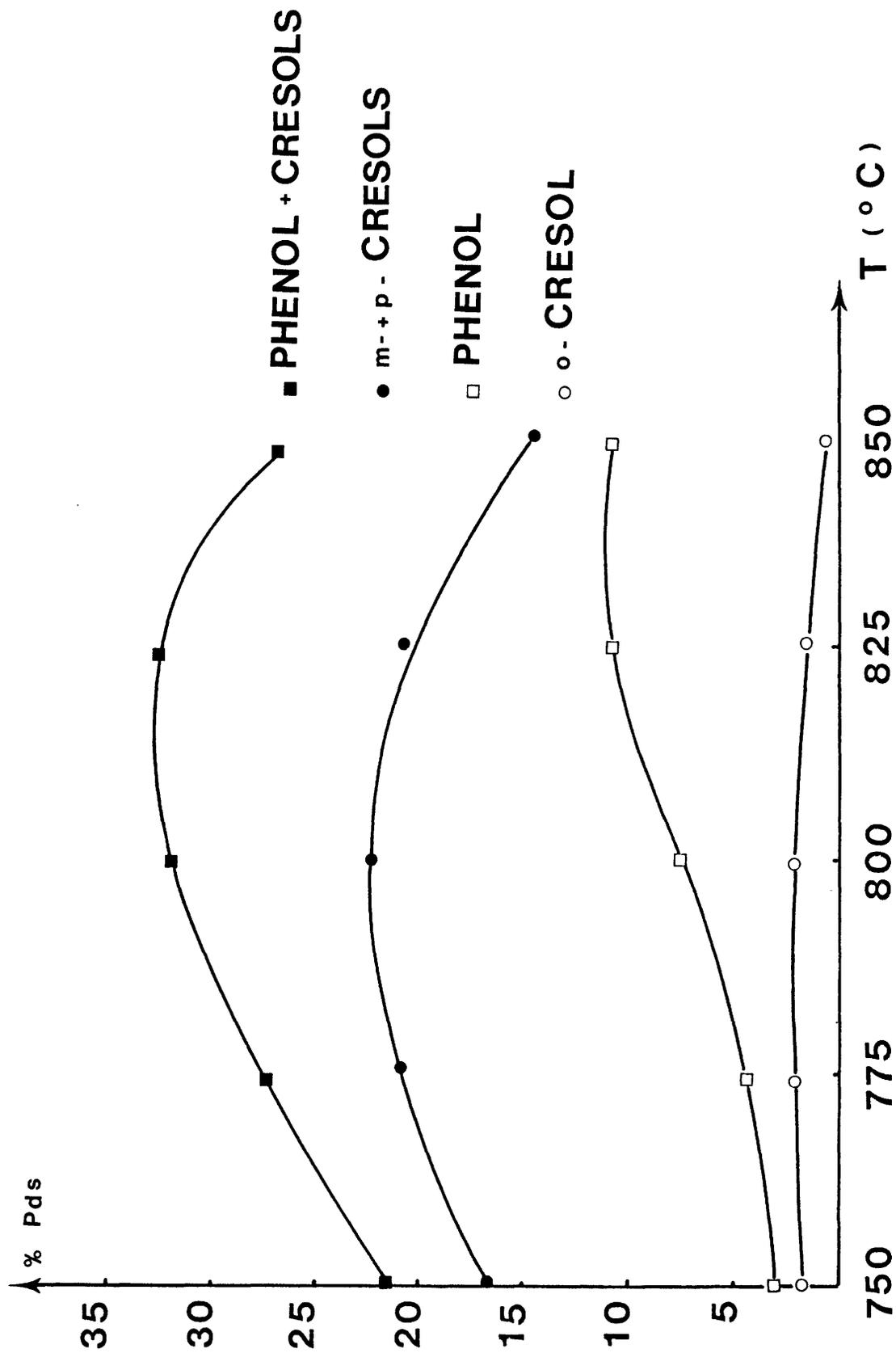


Figure 1 : Rendements massiques en phénol et crésols en fonction de la température
(P=1MPa, t=0,5s)

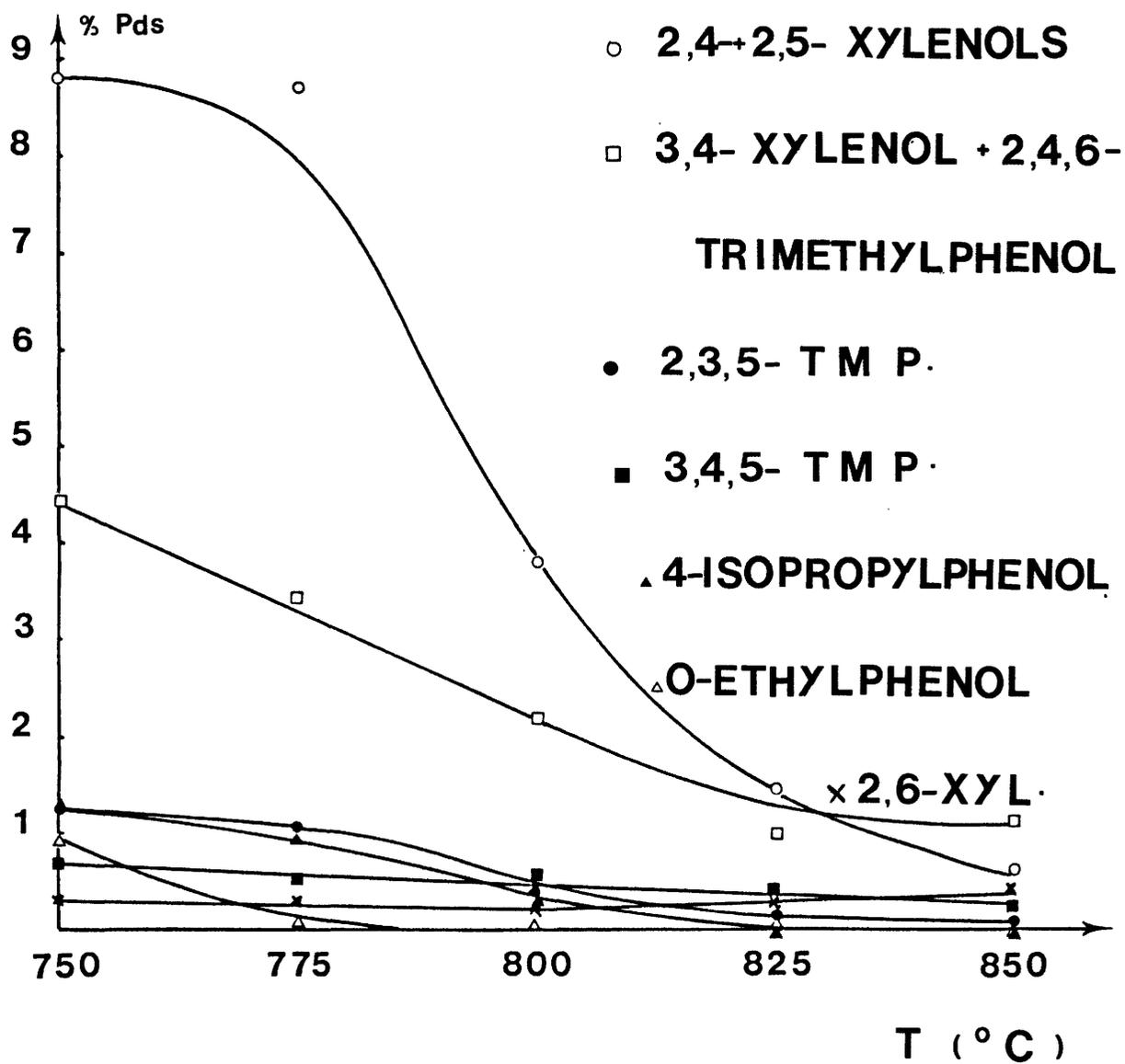


Figure 2 : Rendements massiques en phénols lourds en fonction de la température (P=1MPa, t=0,5s)

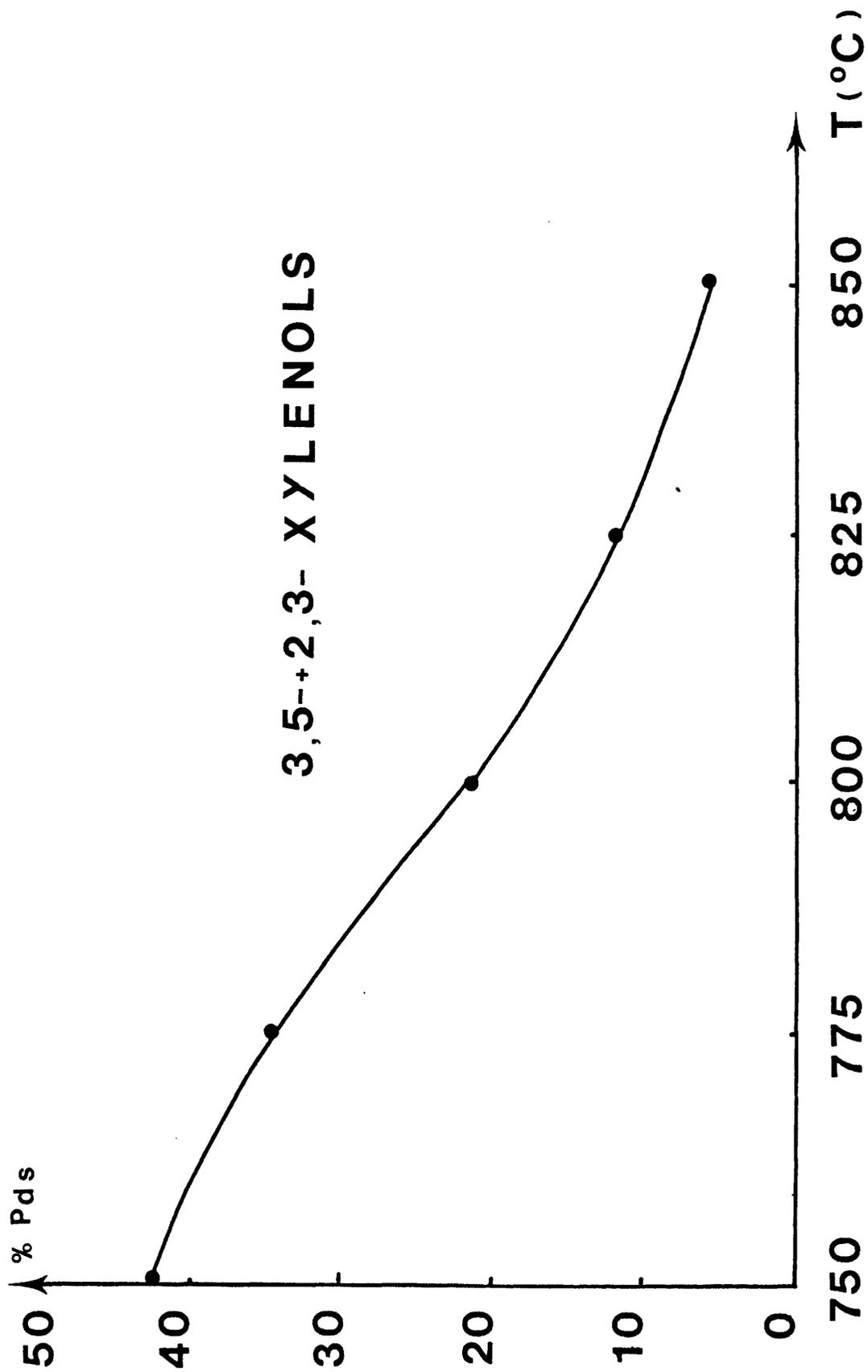


Figure 3 : Rendement massique en 3,5-+2,3-xylnols en fonction de la température
 (P=1MPa, t=0,5s)

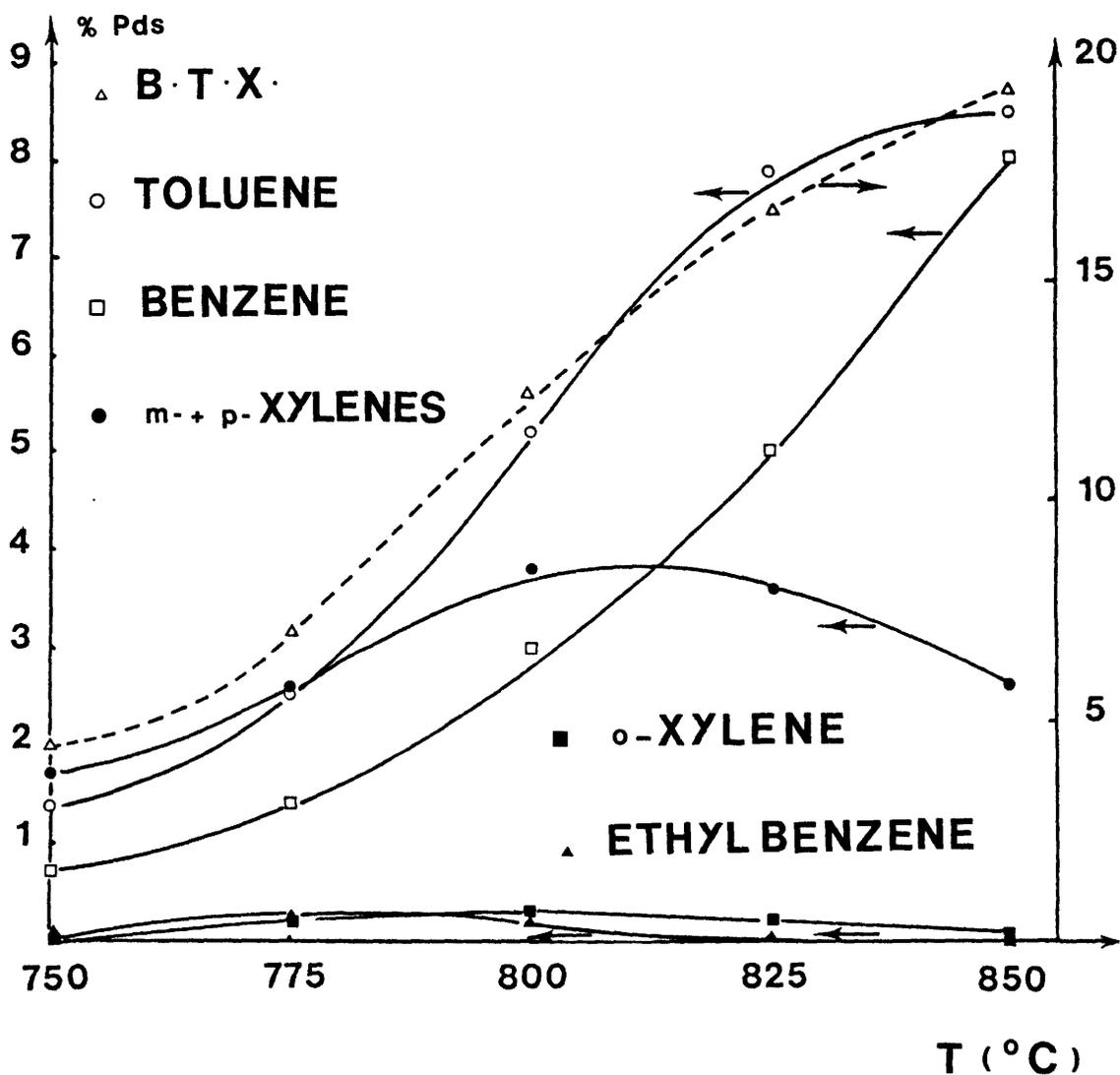


Figure 4 : Rendements massiques en hydrocarbures aromatiques légers en fonction de la température (P=1MPa, t=0,5s)

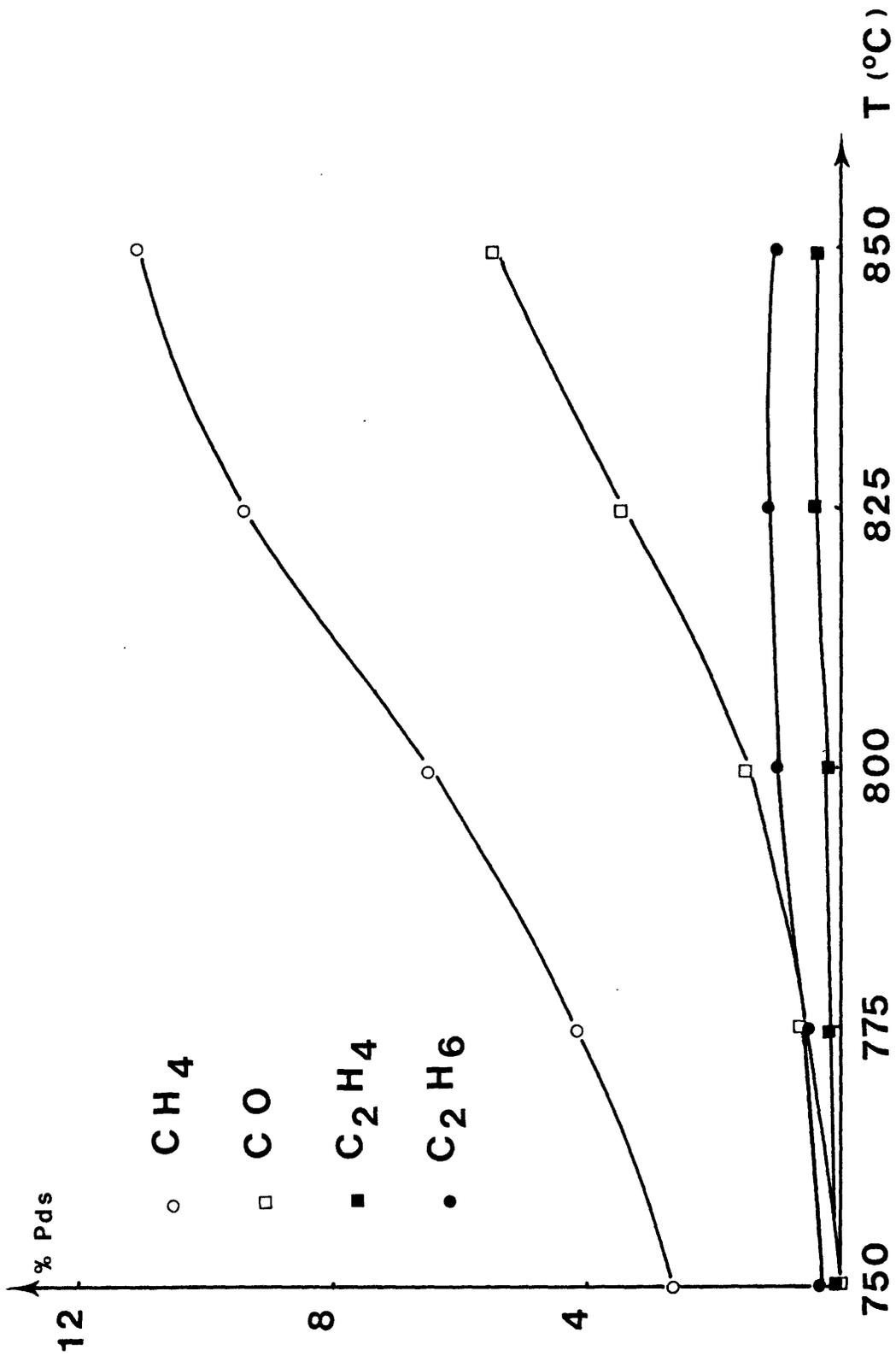


Figure 5 : Rendements massiques des constituants de la phase gazeuse en fonction de la température (P=1MPa, t=0,5s)

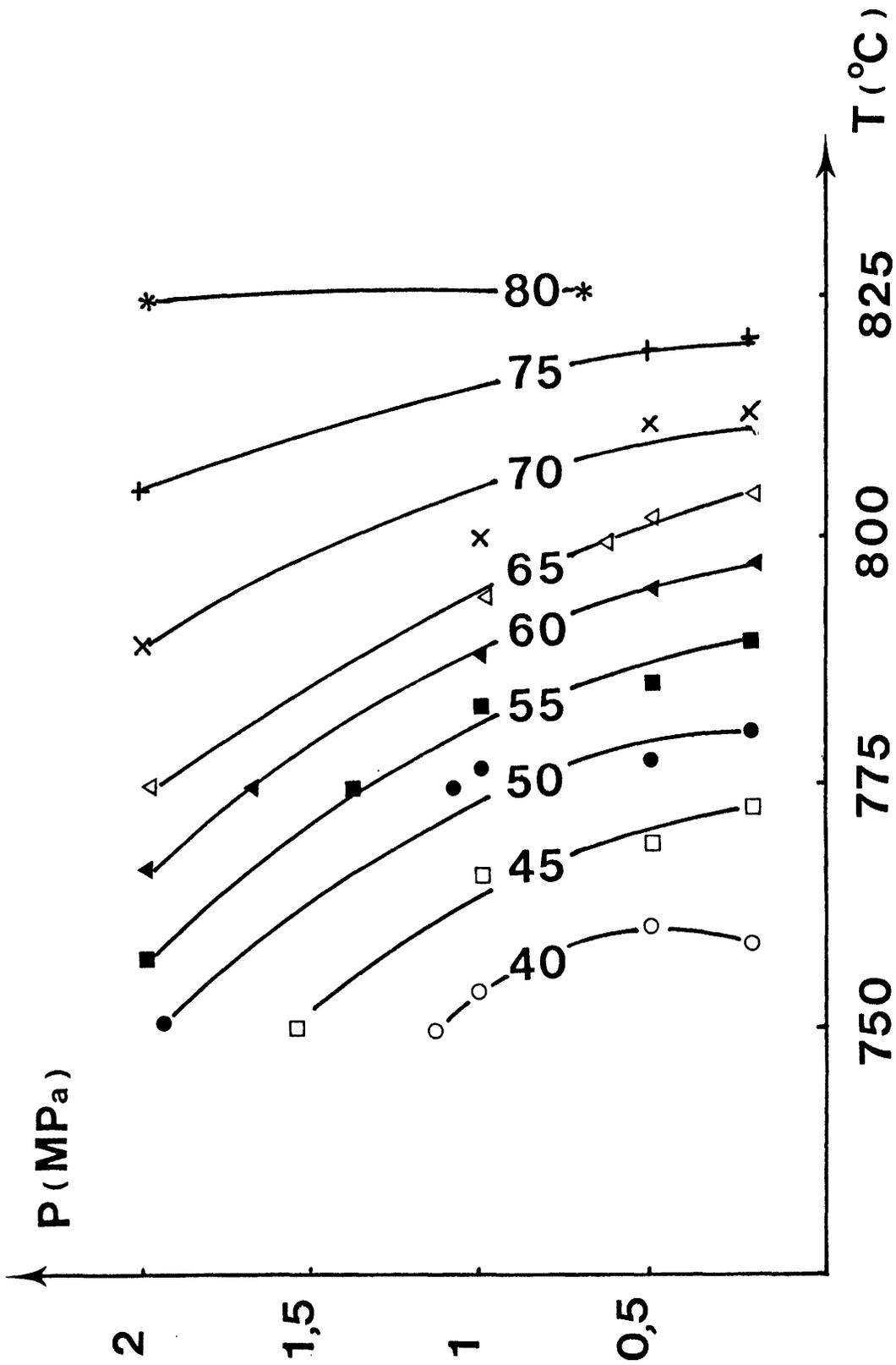


Figure 6 : Courbes d'isocraquage (%) de la fraction phénolique en fonction de la température et de la pression ($t=0,5s$)

COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DU SOUFRE HETEROCYCLIQUE

R. CYPRES, B. BETTENS, C. HERMANS

Université Libre de Bruxelles
Service de Chimie Générale et Carbochimie
Avenue F.D. Roosevelt, 50
B - 1050 Bruxelles



RESUME.

Le comportement thermique du benzo[b]thiophène et du dibenzothiophène a été étudié afin de comprendre la rétention du soufre dans le coke et ceci sous différentes températures, pressions et également en fonction du gaz vecteur.

Nous proposons un schéma de dégradation thermique pour ces deux composés dont les étapes principales sont les suivantes:

-une scission primaire de la liaison soufre-carbone benzénique. La présence d'hydrogène a pour conséquence de favoriser cette scission primaire et d'augmenter le taux de craquage du benzo[b]thiophène, mais n'a que peu d'effet dans le cas du dibenzothiophène.

-l'élimination du soufre s'effectue sous forme d'H₂S, de CS₂, de thiophène, de composés soufrés lourds ou encore par l'intégration du soufre dans la phase solide. Le mode de départ du soufre est influencé principalement par le rapport entre les pressions du gaz vecteur et du produit étudié.

-les intermédiaires non soufrés obtenus après le départ du soufre sont engagés dans la plupart des réactions menant aux composés observés dans nos pyrolyses. Le gaz vecteur réactif, l'hydrogène, a pour effet de détruire ces intermédiaires empêchant ainsi la formation de ces produits.

-pour les deux molécules, un second mécanisme primaire qui intervient pour environ 1% de dégradation de la molécule de départ doit être envisagé pour expliquer la formation de certains composés observés au cours de nos craquages. L'hydrogène favorise dans les deux cas la seconde scission primaire.

I) INTRODUCTION.

La pollution par le soufre est un problème important qui freine l'extention de l'usage de charbons sulfureux comme combustibles. Lors de sa combustion, la répartition du soufre entre les gaz, les goudrons et le solide interdit l'emploi de charbon sulfureux dans la cokerie sidérurgique. La rétention de soufre dans le coke est généralement attribuée à la présence de composés organiques soufrés hétérocycliques. C'est pourquoi on a étudié le comportement thermique de ces composés au cours de la pyrolyse à pression atmosphérique et sous hydrogène.

Beaucoup de travaux ont été consacrés au soufre inorganique du charbon et la connaissance du comportement de celui-ci commence à être bien établie. En ce qui concerne le soufre organique (qui représente entre un tiers et la moitié du soufre total), il en va tout autrement. Diverses études, menées au départ de substances modèles, apparaissent souvent contradictoires et les différents paramètres (température, pression, temps de contact,...) pouvant influencer le mode d'élimination du soufre ont rarement été envisagés de manière approfondie. Pour tenter de combler cette lacune, notre laboratoire a inclu dans son programme l'étude du comportement thermique des composés hétérocycliques soufrés. Les paramètres étudiés sont la température, la nature du gaz vecteur (N_2 ou H_2), la pression totale et le rapport des pressions partielles. De nombreux travaux ayant montré nettement l'équivalence des effets dus à la température et ceux dus au temps de contact, nous nous sommes permis de négliger ce dernier facteur.

Comme molécules modèles, nous avons opté pour les composés hétérocycliques thiophéniques, présents dans les goudrons de pyrolyse et également repris dans les représentations de la macromolécule de charbon.

Nous avons déjà rendu compte des premiers résultats lors de tables rondes précédentes^{1,2}. On y étudiait la pyrolyse du benzothiophène en fonction de la température, du gaz vecteur (N_2 ou H_2) et de la pression totale.

L'exploitation des résultats se base essentiellement sur les informations apportées par la technique des traceurs: la molécule est marquée en position spécifique par le ^{14}C radioactif et les produits de la pyrolyse sont analysés par radiochromatographie.

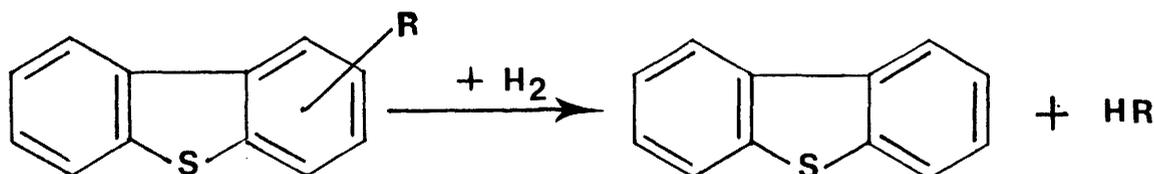
Nous présentons aujourd'hui les mécanismes réactionnels de dégradation thermique des benzo- et dibenzothiophène et nous discuterons l'influence des divers paramètres (pressions partielles, pression totale, nature du gaz porteur, et température).

II) ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES MECANISMES PYROLYTIQUES DES COMPOSES THIOPHENIQUES.

a) Les composés alkylthiophéniques.

Les pyrolyses effectuées sous gaz inerte^{3,4} montrent que les composés alkylthiophéniques sont moins stables que leurs équivalents non alkylés.

Giraud et Bestougeff⁵ observent, qu'à basse température, la dégradation se limite à une désalkylation selon:

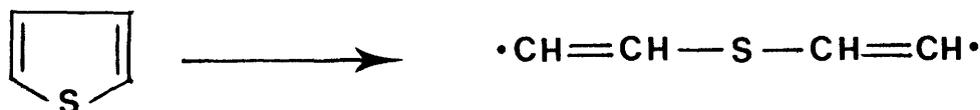


b) Rupture du cycle thiophénique.

Tous les travaux proposant un mécanisme impliquant une rupture de ce cycle^{3,4,6} sont unanimes: la scission primaire consiste en une rupture de la liaison soufre-carbone.

Notre propre étude ne fait que confirmer ce mécanisme.

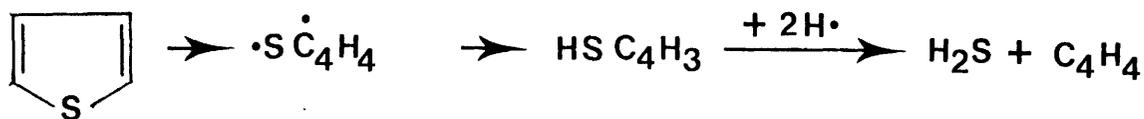
Seul un autre type de scission, se produisant entre les carbones 3 et 4 du thiophène a été proposé⁴. Celle-ci serait d'importance mineure:



c) Formation de composés légers tels que H₂S et CS₂.

Les données fournies par la littérature à ce sujet sont contradictoires^{3,4,6 à 10}: certains auteurs ne détectent ni la présence d'H₂S ni de CS₂ tandis que d'autres en observent soit en traces, soit en fortes concentrations.

Le mécanisme de formation de l'H₂S le plus souvent proposé consiste en une scission primaire soufre-carbone, suivie soit d'un déplacement d'hydrogène intramoléculaire, soit de réaction avec un radical H· présent dans le milieu. Dans les deux cas on assiste à la formation de thiol. Celui-ci subit ensuite une attaque par un radical H· provoquant ainsi l'élimination de l'H₂S:



d) Formation des composés soufrés lourds.

La formation de dimères du produit de départ a souvent été observée^{4,8,11} mais elle serait fortement dépendante des conditions expérimentales:



D'autres produits lourds soufrés tels que le benzonaphtothiophène sont renseignés. Ils sont formés par des réactions d'addition ou de condensation.

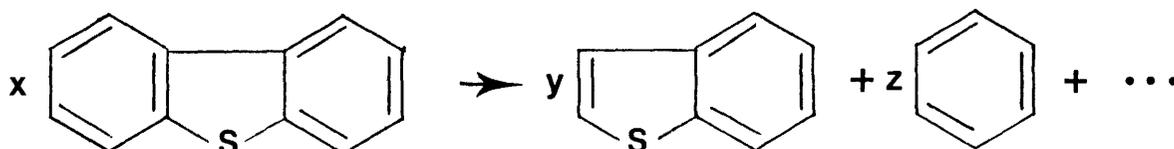
e) Incorporation du soufre dans la phase solide.

Certains auteurs observent que le soufre est incorporé dans la phase solide^{6,9,12,13}, sa quantité peut être importante et dépend des conditions expérimentales ainsi que de la nature des composés pyrolysés. Il convient de noter que si certains auteurs s'avancent à proposer des interprétations concernant l'incorporation du soufre dans la phase solide, ni la nature de la liaison soufre-carbone dans la phase solide, ni le mode de départ du soufre vers cette phase ne sont connus à nos jours.

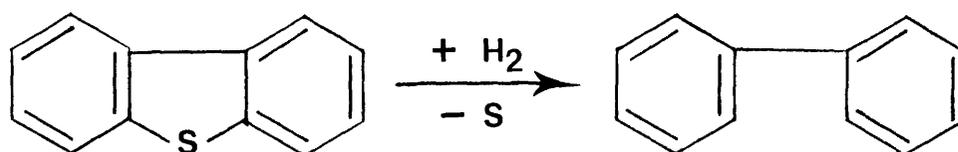
f) Influence de l'hydrogène sur la pyrolyse.

Les travaux concernant ce point sont relativement rares^{5,14,15}. Rien ne montre, dans ces études, que l'hydrogène augmente le taux de craquage.

Giraud et Bestougeff⁵ proposent que la pyrolyse de benzothiophène et de dibenzothiophène fournisse des molécules aromatiques de taille plus petite:



Gräber et Hüttinger¹⁵, quant à eux, proposent un mécanisme dans lequel on assisterait d'abord au départ du soufre et à la formation de biphényle:



III) Interprétation des résultats obtenus par notre étude.

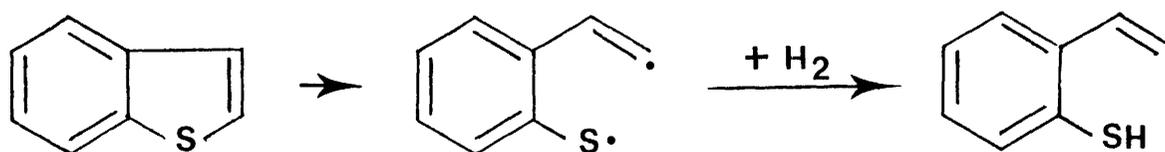
Les résultats présentés (tableau 1 et 2) proviennent d'une trentaine de pyrolyse du benzothiophène et du dibenzothiophène (dont 4 ont été effectuées à partir de benzothiophène marqué au ¹⁴C). La discussion des résultats est ici limitée aux composés soufrés.

L'interprétation donnée est basée sur les résultats obtenus lors des pyrolyses sous gaz inerte. L'influence des différents facteurs (pression, température, nature du gaz vecteur,...) sur les mécanismes proposés est analysée par après.

a) Rupture primaire.

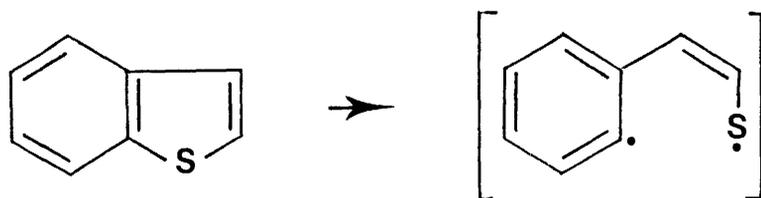
La rupture primaire, dans le cas de la pyrolyse du benzothiophène ou du dibenzothiophène, est une scission de la liaison soufre-carbone (en accord avec la littérature). En effet, toute autre scission carbone-carbone entraînerait soit une phase gazeuse importante, soit une formation abondante de benzène qu'on ne retrouve pas expérimentalement. Pour le benzothiophène, la scission soufre-carbone peut avoir lieu à deux endroits différents:

- soit entre le soufre et le carbone de l'hétérocycle qui donne, après stabilisation par de l'hydrogène, du C₂ thiophénol:

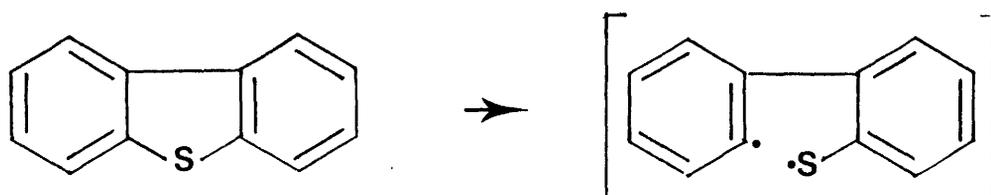


Cette rupture est proposée lors des pyrolyses du benzothiophène sous catalyseurs par Furinsky^{16,17}. Cependant, dans notre cas, nous rejetons ce mécanisme comme scission principale, car les produits majeurs obtenus lors des pyrolyses de thiophénols sont le benzène, le dibenzothiophène,...et ces composés ne sont pas des composés majeurs obtenus lors de nos pyrolyses sous gaz inerte du benzothiophène. Cependant, le schéma ci-dessus pourrait intervenir comme mécanisme secondaire.

- soit entre le soufre et le carbone benzénique donnant un intermédiaire en C₈ soufré:

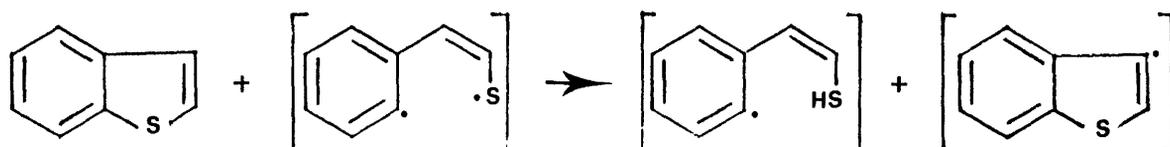


Pour le dibenzothiophène, la scission soufre-carbone benzénique fournit également un intermédiaire soufré en C₁₂:

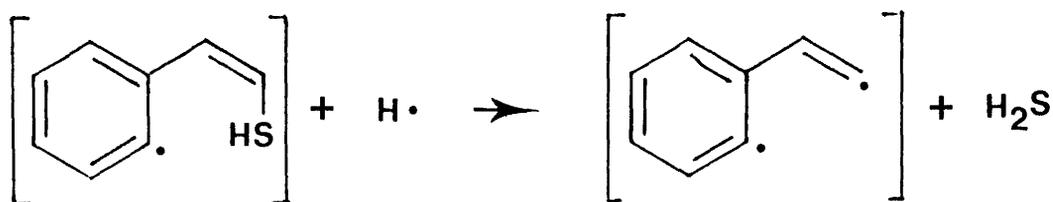


b) Formation de H₂S.

Dans la littérature la formation de H₂S est décrite via la réaction d'un thiol avec un radical H \cdot . Cette hypothèse est incompatible avec certains de nos résultats comme par exemple la complète disparition de H₂S lorsqu'on passe de 0,1 à 0,2 MPa sous H₂ (à P_{BT} constante). L'étude en fonction de la pression partielle de benzothiophène (à P_{Tot.} constante), sous N₂ (tableau 3), montre clairement que la formation d'H₂S dépend du rapport des pressions partielles du gaz vecteur et de celle du benzothiophène. Nous proposons donc le mécanisme suivant qui fait intervenir l'intermédiaire en C₈ soufré et une molécule de benzothiophène:



suivi d'une attaque du thiol par un radical H \cdot :



Ces deux intermédiaires en C₈ (soufré ou non) sont à la base de la plupart des mécanismes proposés pour la pyrolyse du benzothiophène.

Pour la formation de H₂S lors de la pyrolyse du dibenzothiophène, un mécanisme similaire peut être envisagé mais l'étude en

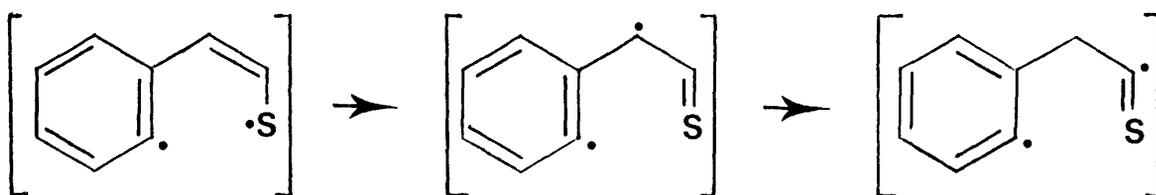
fonction de la pression partielle du dibenzothiophène n'ayant pas été menée, nous ne pouvons confirmer cette hypothèse.

Notre schéma de formation de l'H₂S explique les contradictions trouvées dans la littérature. En effet, les différents auteurs ne mentionnent en général pas les pressions partielles des composés thiophéniques, ce qui nous interdit toute comparaison directe avec nos propres résultats.

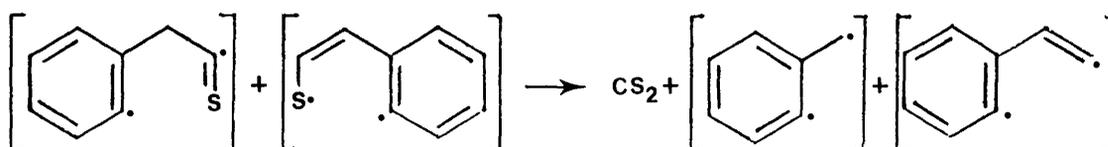
c) Formation du CS₂.

A l'aide des pyrolyses effectuées à partir de benzothiophène marqué au ¹⁴C, nous avons déterminé le mécanisme de formation du CS₂ dont les étapes sont:

- le déplacement intramoléculaire d'hydrogène au niveau de l'intermédiaire en C₈ soufré donnant une thiocétone:



- la réaction avec un second biradical soufré en C₈ donnant ainsi le CS₂ et des intermédiaires en C₈ et C₇:



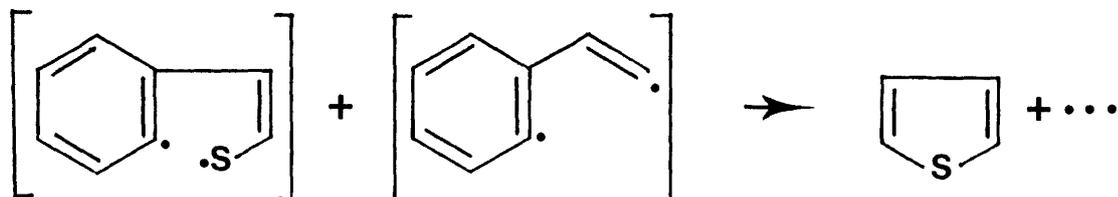
Comme les intermédiaires en C₈, ceux en C₇ interviennent dans un grand nombre de réactions ultérieures.

Dans le cas de la pyrolyse du dibenzothiophène, le même mécanisme de formation du CS₂ est proposé mais la première étape est une seconde scission du cycle benzénique porteur de l'hétéroatome avec formation d'une thiocétone:



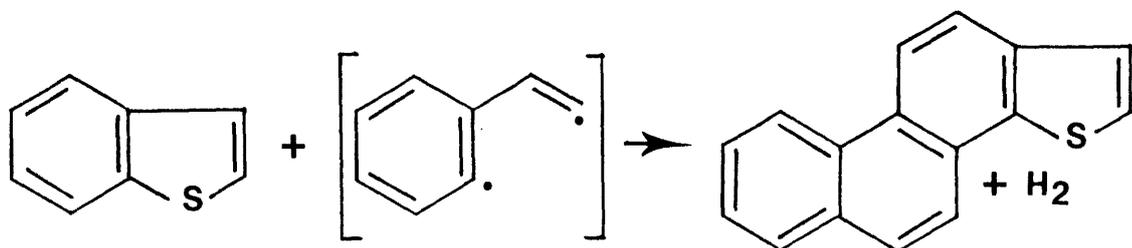
d) Formation du thiophène.

Lors de la pyrolyse du benzothiophène, le thiophène est formé alors qu'il n'a pas été détecté dans la pyrolyse du dibenzothiophène. Le schéma proposé pour la formation du thiophène fait intervenir un intermédiaire en C₈ soufré et un intermédiaire en C₈ non soufré



e) Formation des composés soufrés lourds.

Les composés soufrés lourds obtenus lors de la pyrolyse du benzothiophène (tels que les benzonaphthothiophènes, les pyrénothiophènes et les chrysénothiophènes) proviennent de réactions de condensation à partir de composés présents dans le milieu. Par exemple, le benzonaphthothiophène est formé à partir d'une molécule de benzothiophène et d'un intermédiaire en C₈:

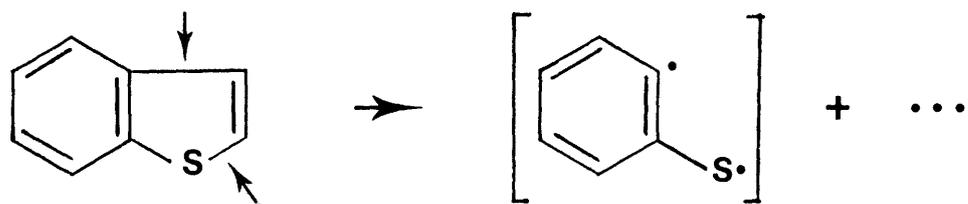


La pyrolyse du dibenzothiophène fournit également des composés soufrés lourds (tels que les benzonaphthothiophènes et les pyrénothiophènes). Ces composés sont également formés à partir d'une molécule de dibenzothiophène et d'un intermédiaire obtenu après la scission d'un cycle benzénique suivie de l'élimination du soufre.

f) Seconde rupture primaire.

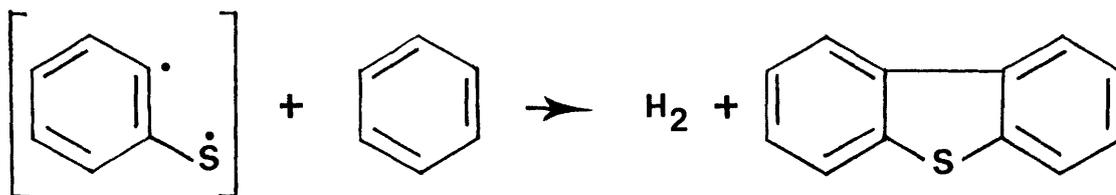
Un autre type de rupture primaire (qui n'intervient que pour moins de 1 % du benzothiophène ou dibenzothiophène craqué) est observé.

Pour expliquer la formation de composés de la famille du dibenzothiophène lors de la pyrolyse du benzothiophène, le second mécanisme primaire envisagé fait appel à un radical phénylthio:

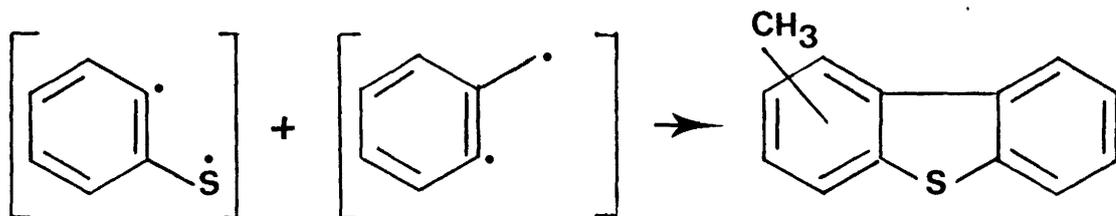


Ce radical phénylthio donne naissance:

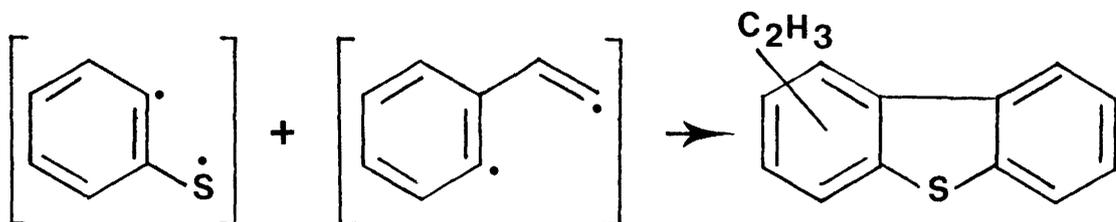
- au dibenzothiophène par addition d'une molécule de benzène:



- au C₇dibenzothiophène par addition d'un intermédiaire en C₇:



- au C₂dibenzothiophène par addition d'un intermédiaire en C₈:



Un second mécanisme primaire est aussi à envisager lors de la pyrolyse du dibenzothiophène. La formation du benzothiophène est due à une double scission d'un des cycles benzéniques de la molécule de départ:



g) Schéma global de la formation des composés soufrés.

Les figures 1 et 2 représentent le schéma global de formation des composés soufrés issus respectivement de la pyrolyse du benzothiophène et celle du dibenzothiophène.

h) Influence de la pression partielle d'hydrogène.

- taux de craquage

Seul le rapport de la pression partielle de l'hydrogène et du benzothiophène ($R = P_{H_2}/P_{BT}$) est un facteur déterminant pour la valeur du taux de craquage de l'hydrogénopyrolyse du benzothiophène. Pour une valeur de ce rapport R supérieur à 0,8 le taux de craquage augmente sans qu'il n'y ait d'influence sur le mécanisme de la pyrolyse.

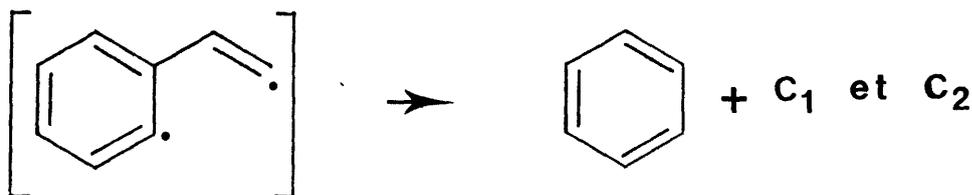
Dans le cas de l'hydrogénopyrolyse du dibenzothiophène, l'influence du rapport des pressions est moins évidente.

Cette influence se marque également par

- une inhibition des réactions telles que les méthylations, les additions, ...
Les réactions d'hydrogénation rentrent en concurrence avec les dites réactions.

- une destruction des intermédiaires.

L'hydrogène attaque les liaisons carbone benzénique-carbone hétérocycle des intermédiaires non sulfurés en C_7 et C_8 fournissant ainsi du benzène et des gaz en C_1 et C_2 en grande quantité:



Ce dernier effet est observé dès que le rapport R est supérieur ou égal à 0,5. Etant donné que la valeur seuil du rapport est relativement faible, on peut comprendre, que même lors de pyrolyses effectuées sous gaz inerte, l'hydrogène créé par le craquage du benzothiophène est déjà suffisant pour modifier les mécanismes. Cette hypothèse est confirmée par les essais en fonction de la température sous N_2 .

Pour le cas du dibenzothiophène, nous proposons également que l'hydrogène favorise la destruction des intermédiaires réduisant ainsi les réactions menant à des composés sulfurés et favorisant la formation de benzène et de gaz.

L'hydrogène favorise aussi la formation de benzothiophène par le second mécanisme primaire proposé précédemment (rappelons ici que la formation de benzène et de benzothiophène lors de l'hydrogénopyrolyse du dibenzothiophène a été mise en évidence dans les travaux de Giraud et Bestougeff⁵).

Sous N_2 , la pyrolyse du dibenzothiophène ne fournit pas de biphényle tandis que sous H_2 ce dernier est observé. Le mécanisme proposé pour la formation du biphényle est identique à celui de Gräber et Hüttinger¹⁵:

i) Influence de la température.

L'augmentation de la température fait croître le taux de craquage.

Sous N_2 , cette croissance du taux de craquage est accompagnée d'une augmentation de la quantité d'hydrogène qui devient suffisant pour influencer les mécanismes.

j) Influence de la pression totale.

L'augmentation de la pression totale n'a qu'un effet mineur qui est d'augmenter faiblement le taux de craquage.

k) Influence de la pression partielle de benzothiophène.

L'influence de la pression partielle de benzothiophène se marque par l'inhibition de la formation de H_2S et ceci pour un rapport $R=P_{N_2}$ ou H_2/P_{BT} supérieur à 0,8.

La disparition des gaz soufrés est complète dès que ce rapport est plus grand à 0,5.

La disparition de H_2S est accompagné de plusieurs effets:

- apparition de soufre dans la phase solide.

Une étude au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur Edax, a confirmé la présence de soufre dans la phase solide.

- augmentation des composés soufrés tels que le CS_2 , le thiophène et les composés soufrés lourds.

IV Conclusions.

Les molécules modèles choisies dans notre étude, le benzothiophène et le dibenzothiophène, représentatives de la macromolécule de charbon, sont thermiquement stables.

La pyrolyse de ces molécules est influencée par différents facteurs comme illustré, pour le benzothiophène, par la figure III.3.

Le taux de craquage et par là la formation de l'intermédiaire en C_8 soufré sont principalement favorisés par une élévation de la température et par la présence de l'hydrogène si toutefois le rapport P_{H_2}/P_{BT} est suffisant c'est-à-dire supérieur à 0,8.

L'intermédiaire soufré rentre essentiellement dans les réactions qui forment de H_2S et dans celle qui produisent les intermédiaires en C_8 non soufrés mais également dans la formation du CS_2 (et de l'intermédiaire en C_7), du thiophène et des composés soufrés lourds.

Les intermédiaires en C_8 et C_7 sont impliqués dans la plupart des réactions menant aux composés soufrés et non soufrés obtenus lors des craquages du benzothiophène.

Il est à noter que la formation d' H_2S est dépendant du rapport P_{H_2} ou N_2/P_{BT} . En effet dès que ce rapport est supérieur à 0,8, le rendement de H_2S diminue et tombe à zéro lorsque le rapport est supérieur à 5.

Une fois la réaction de formation de H_2S inhibée, une autre voie de départ du soufre apparaît: c'est l'intégration du soufre dans la phase solide. Parallèlement,

la non formation de l'H₂S profite, dans une moindre mesure, à la formation des autres composés soufrés.

Un deuxième effet de l'hydrogène qui se produit à partir d'un rapport P_{H₂} /P_{BT} estimé à 0,5 est la destruction des intermédiaires en C₈ et C₇ qui fournit principalement du benzène et du méthane limitant ainsi toutes les réactions où ces intermédiaires interviennent. L'H₂ provenant du craquage du benzothiophène lui-même, sous N₂, peut être suffisant dans certains cas pour atteindre cette valeur limite du rapport.

V Remerciements.

Nos recherches font partie du programme "Valorisation Physique et Chimique du Charbon" de la commission des Communautés Européennes, Direction Charbon. Les auteurs remercient la C.E.E. pour l'aide financière qu'elle leur accorde.

VI Références.

1. C. BRAEKMAN-DANHEUX, B. BETTENS, C. HERMANS.
Table Ronde "Valorisation Chimique et Physique du Charbon",
CEE, Bruxelles, 24 novembre 1983, Eur. 9118, p. 7.
2. R. CYPRES, B. BETTENS, C. HERMANS.
Table Ronde "Valorisation Chimique et Physique du Charbon",
CEE, Bruxelles, 12 Décembre 1985, Eur. 10588, p. 67.
3. C. D. HURD, A. R. MACON, J. I. SIMON, R. V. LEVETAN.
J. Amer. Chem. Soc., **84**, 4509 (1962).
4. C. BRAEKMAN-DANHEUX.
J. Anal. Appl. Pyrol., **7**, 315 (1985).
5. A. GIRAUD, M. A. BESTOUGEFF.
J. Gaz Chromatogr., **5**, 464 (1967).
6. C. F. CULLIS, A. C. NORRIS.
Carbon, **10**, 525 (1972).
7. J. J. MADISON, R. N. ROBERTS.
Ind. Eng. Chem., **50**, 237 (1958).
8. H. WYNBERG, A. BANTJES.
J. Org. Chem., **24**, 1421 (1959).
9. H. V. DRUSHEL.
Anal. Chem., **41**, 569 (1969).
10. E. JAKAR, M. BLAZSO.
J. Anal. Appl. Pyrol., **5**, 139 (1983).

11. E. K. FIELDS, S. MEYERSON.
Chem. Comm., **20**, 708 (1966).
12. Y. SUGIMOTO, F. J. DERBYSHIRE, A. W. SCARONI.
CARBON, **23**, 411 (1985).
13. R. A. GREINKE, I. C. LEWIS.
Carbon, **17**, 471 (1979).
14. R. FRICKE, G. SPILKER.
Chem. Ber., **58**, 1589 (1925).
15. W. D. GRÄBER, K. J. HÜTTINGER.
FUEL, **61**, 510 (1982).
16. E. FURIMSKY, C. H. AMBERG.
Can. J. Chem., **54**, 1507 (1976).
17. E. FURIMSKY.
Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem., **36**, 518 (1983).

Tableau 2. Principaux résultats obtenus lors de la pyrolyse du dibenzothiophène.

PARAMETRES DES PYROLYSES									
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	875	875	875	875	875	875	875	875	875
Temps de contact (s)	0,1	0,5	1,0	2,0	0,1	0,5	1,0	2,0	0,045
Température (°C)	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Pression totale (MPa)	N2	H2							
Pression partielle de dibenzothiophène (MPa)									
Gaz vecteur									
BILAN MASSIQUE (%)									
Phase gazeuse	0,39	0,45	0,62	0,76	0,43	0,79	1,34	3,04	
Phase liquide	92,37	91,35	88,52	86,56	93,28	92,22	90,00	84,80	
Phase solide	7,24	8,20	10,86	12,68	6,29	6,99	8,66	12,16	
RENDEMENT DES PRINCIPAUX COMPOSES POUR 100 MOLES DE DIBENZOTHIOPHENE INJECTEES									
Phase gazeuse									
Hydrogène	27,81	32,42	47,67	60,86	4,48	8,44	14,40	33,18	
Méthane	0,91	1,02	1,06	1,01	0,13	0,08	0,04	0,09	
Ethylène	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,27	0,50	0,87	
Ethane	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,07			
Sulfure d'hydrogène									
Phase liquide									
Disulfure de carbone	0,14	0,11	0,08	0,05					
Benzène	1,79	1,84	1,84	1,74	3,43	2,48	1,87	1,24	
Naphtalène	0,03	0,03	0,04	0,04	0,09	0,27	0,31	0,48	
Benzothiophène	0,10	0,08	0,05	0,03	0,06	0,07	0,11	0,17	
Biphényle					0,05	0,39	0,49	0,56	
Dibenzothiophène	88,02	87,02	84,32	82,40	90,65	90,14	87,98	82,84	
Phénanthro[4,5-bcd]thiophène	0,10	0,10	0,08	0,08	0,02				
Benzonaphtothiophènes	0,19	0,17	0,18	0,17	0,03				
Pyrénothiophènes	1,83	1,82	1,74	1,75	0,27				

Tableau 3. Rendement du sulfure de dihydrogène en fonction du rapport des pressions partielles du gaz vecteur et du benzothiophène.

Pression totale (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pression partielle de benzothiophène (MPa)	0,055	0,027	0,020	0,014	0,065	0,107	0,161	0,268		
P(azote)/P(benzothiophène)	0,8	2,7	4,0	6,1	15,4	9,3	5,2	2,7		
Rendement en sulfure d'hydrogène	15,18	1,10	0,03	trace	-	-	0,04	0,44		

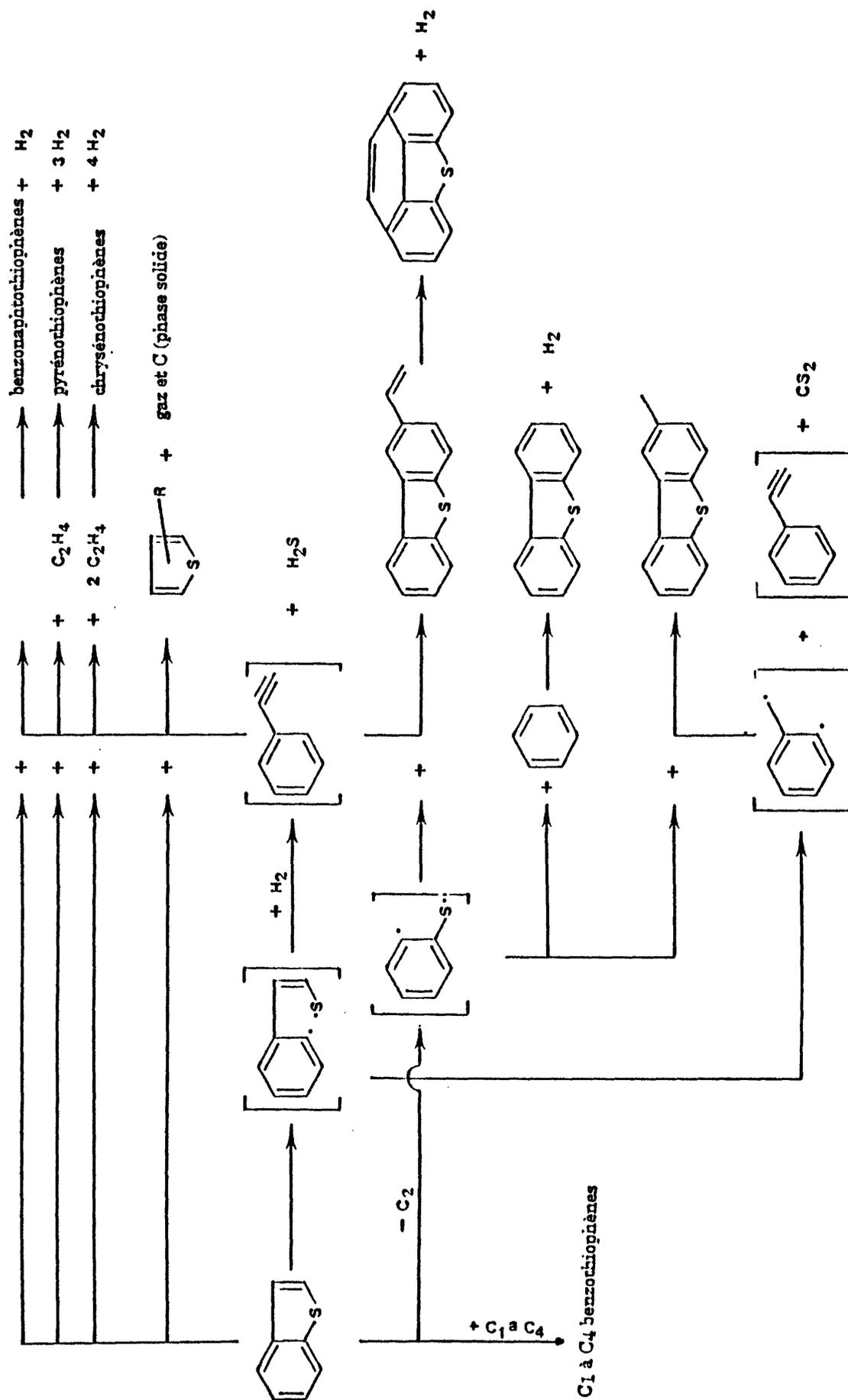


FIGURE 1 : SCHEMA DE FORMATION DES COMPOSES SOUFRES ISSUS DE LA PYROLYSE DU BENZOTHIOPHENE.

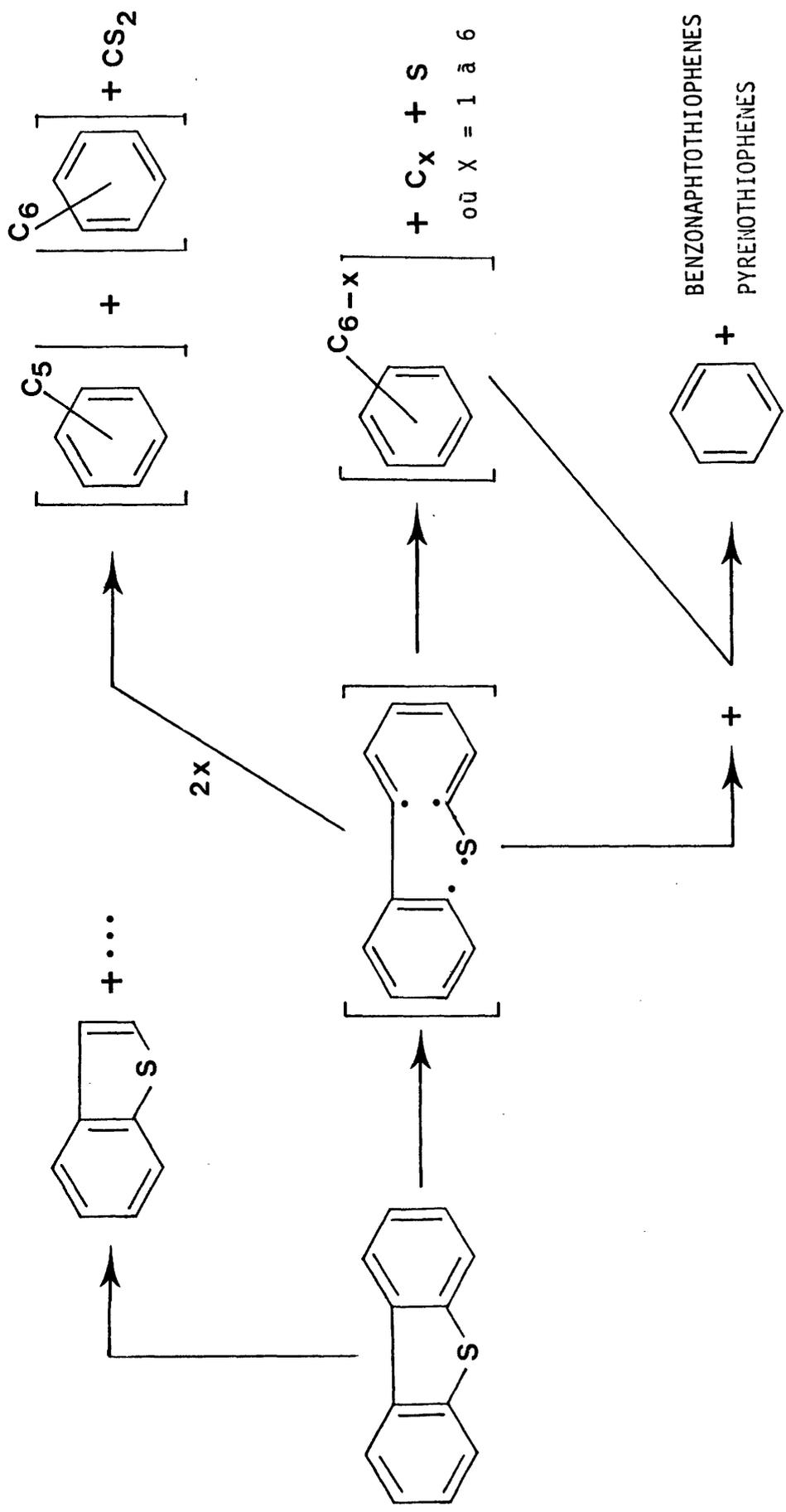


FIGURE 2 : SCHEMA DE FORMATION DES COMPOSES SOUFRES ISSUS DE LA PYROLYSE DU DIBENZOTHIOPHENE.

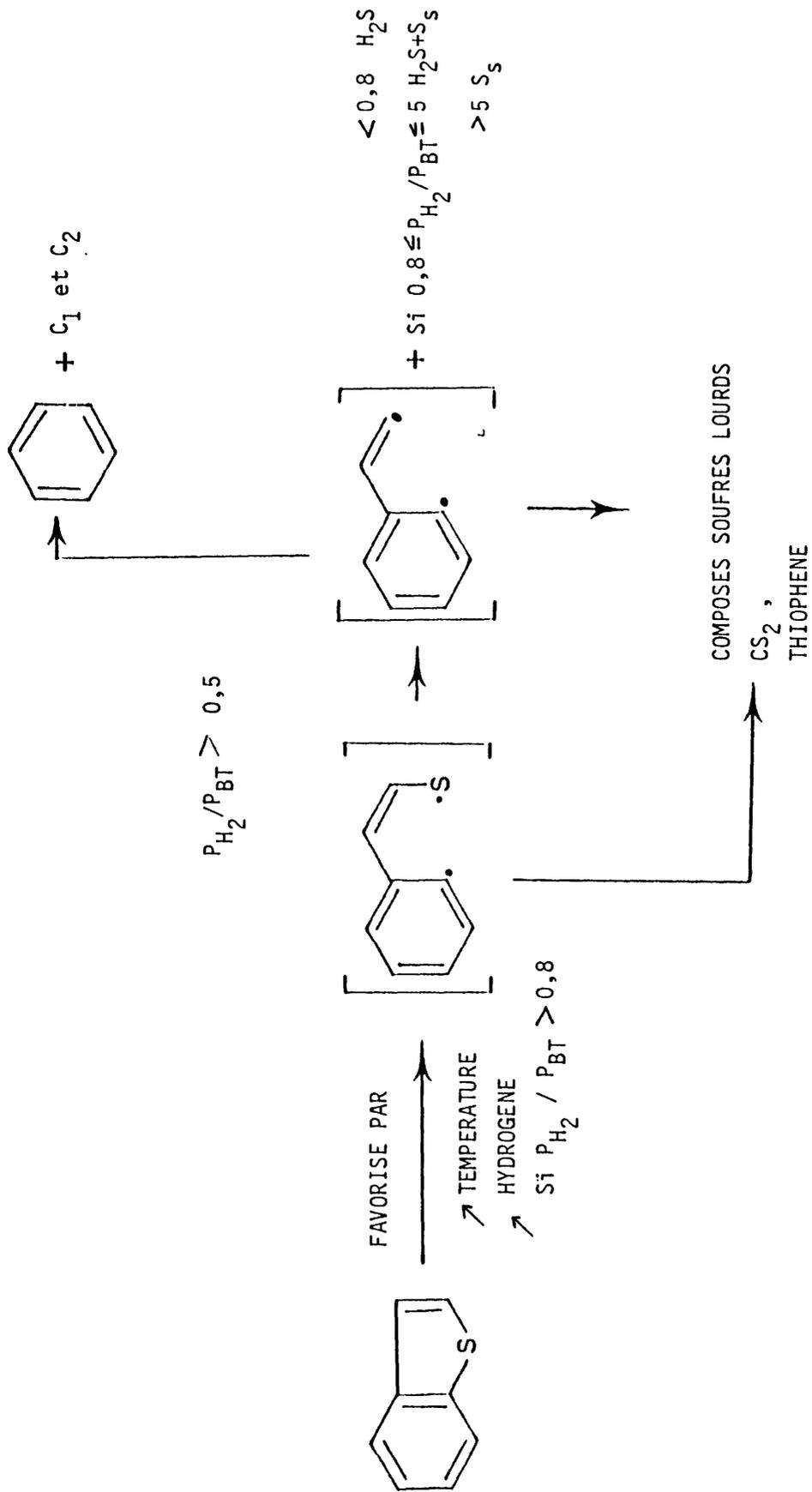


FIGURE 3 : RESUME DES DIFFERENTS FACTEURS INFLUENCANT LA PYROLYSE DU BENZOTHIOPHENE.

CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DES
ADJUVANTS ET DES COKES DE COPYROLYSE

J.V. WEBER

Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique
UER Sciences de METZ - Université de Metz
Ile du Saulcy,
F - 57045 METZ

R. BERTAU

Centre de Pyrolyse de Marienau
F - 57612 FORBACH CEDEX

Résumé

Une méthode de classement d'additifs de copyrolyse (brais charbonniers et pétroliers) selon leurs origines et les procédés d'obtention est proposée. Cette méthode utilise des techniques mathématiques pour étudier le tableau de données des caractéristiques globales des additifs, et conduit à un classement selon des critères simples.

Une méthode de prévision qualitative des textures optiques de cokes de copyrolyse additif - charbon de Merlebach est présentée. Nous montrons que les propriétés fluidisantes des additifs (mesurées par plastométrie Gieseler) jouent un rôle considérable sur l'évolution des cokes vers des textures anisotropes. Le rôle des constituants chimiques des additifs est discuté.

INTRODUCTION

La copyrolyse de charbons et d'additifs d'origines charbonnières, pétrolières ou de résidus de la synthèse organique est pratiquée aujourd'hui extensivement au Japon, en RFA et en URSS pour la préparation de cokes sidérurgique et de fonderie à partir de charbons peu ou non cokéfiants. L'adjuvage des pâtes à cokes consomme à travers le monde probablement plus d'un million de tonnes par an d'asphaltènes et de brais charbonniers et pétroliers.

L'adjuvage des pâtes à cokes est une pratique ancienne (réfs. 1 - 3) cependant au vu de la littérature il n'existe pas de lois simples de prévision des phénomènes physicochimiques ou chimiques de la copyrolyse que ce soient en termes de rhéologie (réf.. 4) ou de structures chimiques des additifs (réf. 5). Actuellement les recherches développées en copyrolyse (ou co-carbonisation) sont schématiquement :

- l'étude des mécanismes de consolidation des cokes par les adjuvants
- l'étude de l'influence des additifs sur les rendements en co-produits de la pyrolyse
- l'étude des interactions chimiques et physiques entre additifs et charbons.

Dans la suite nous nous intéresserons uniquement au dernier cas. La texture optique est l'un des critères les plus importants pour les propriétés de réactivité chimique et mécaniques des cokes. Rappelons que la texture est quasiment entièrement fixée dans le domaine de la phase plastique (entre 300 °C et 450 °C). Il est maintenant admis que le développement de textures anisotropes favorables durant la carbonisation dépend du degré de développement de la mésophase (réf. 6).

Cette mésophase est une phase proche des cristaux liquides démixtant de la phase plastique isotrope en cours de pyrolyse. Plusieurs concepts ont été proposés pour rationaliser le rôle des additifs sur le développement de la mésophase et la chimie de la co-carbonisation.

D'une part la comptabilité chimique entre les différents partenaires de la pyrolyse, critère basé sur les interactions chimiques (modification de la composition chimique) et physicochimiques (dissolution mutuelle) et modifiant dans la phase plastique la qualité et la quantité du métaplaste (réf. 7), et d'autre part le tranfert d'hydrogène qui a un effet stabilisateur de la phase plastique par solvolysse et régulation des radicaux libres présents. Dans ce dernier cas Marsh et Yokono proposent le nombre donneur d'hydrogène D_a pour caractériser les propriétés stabilisatrices d'un adjuvant (réf. 8). Il reste cependant plusieurs problèmes à résoudre concernant la compréhension et la prévision de la réactivité des additifs en copyrolyse :

- comment caractériser et classer les additifs selon leurs origines, les procédés d'obtention et leurs compositions
- comment relier propriétés physicochimiques et composition à la réactivité des additifs en copyrolyse.

Ce sont les objectifs de ce travail

CLASSEMENT DES ADDITIFS DE COPYROLYSE

Le comportement thermique des adjuvants dans leurs différents procédés de valorisation est conditionné par les propriétés chimiques de leurs constituants. La caractérisation des additifs étant donc essentielle pour la prévision de leur réactivité (réf. 9). Ces produits sont en général commerciaux, leurs origines et leurs procédés d'obtention sont difficiles à préciser, il est donc seulement possible de les caractériser globalement et d'étudier leurs fractions (par chromatographie ou extractions aux solvants). D'autre part, il a été démontré récemment par Zander (réf. 10) et Wagner (réf. 11) que de nombreuses variables physicochimiques des brais sont corrélées entre elles. Citons par exemple le facteur d'aromaticité et l'intensité des bandes de vibration aliphatique en spectroscopie IR, ou le point de ramollissement, la densité et la température d'équiviscosité.

Dans cette étude nous avons choisi de traiter par analyse en composantes principales (ACP) le tableau de données construit à partir de 15 additifs d'origines variées (brais de pyrolyse basse température, de condensation, de pyrolyse haute température, pétroliers et coupes de distillation hydrogénées ou non) caractérisés par 22 variables déduites : de l'analyse centimésimale ; des spectroscopies infra-rouge, résonnance magnétique

nucléaire (RMN) du proton et du carbone ; de la chromatographie SARA et de la détermination du nombre donneur d'hydrogène Da, de l'indice d'hydroxyle IOH et de la masse moyenne en nombre Mn. Les caractéristiques des additifs ainsi que les propriétés physicochimiques déterminées dans ce travail sont rassemblées en annexe.

L'ACP est une technique mathématique qui permet de réduire les dimensions d'un tableau de données en minimisant la perte d'information, elle conduit en général à une représentation en deux ou trois dimensions selon des axes principaux définis à partir des variables, de l'ensemble des individus étudiés (ici les additifs) et met en évidence les corrélations significatives entre variables. Nous avons opéré en métrique normée pour ne pas privilégier certaines variables dont la variation est de forte amplitude par rapport aux autres (réf. 12).

- groupement des variables initiales dans les facteurs (définitions des axes principaux)

La signification des axes principaux de l'ACP les plus représentatifs de la répartition des additifs est obtenue par l'examen des contributions des variables à la définition des axes (par combinaison linéaire). Les résultats obtenus sont en annexe et représentés sur la figure 1.

Axe 1 : treize des vingt deux variables étudiées contribuent à la définition de cet axe. Ces variables peuvent être regroupées selon :

- groupe 1 : variables "hydrogène" H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H/C, %H (1, 2, 3, 10, 13)
- groupe 2 : variables "oxygène" O/C, % O, IOH, % polaires (SARA) ; (11, 13, 19, 22)
- groupe 3 : variables "carbone" Cali, Carom, % C, % aromatiques (SARA), (5, 6, 12, 21)

Dans chacun des groupes définis les variables sont fortement corrélées entre elles (positivement ou négativement). Cet axe explique à lui seul 47,5 % de l'inertie totale du système.

Axe 2 : cet axe est corrélé avec le nombre donneur d'hydrogène (Da) et le % saturés par chromatographie SARA (var 9 et 20). Ces deux variables sont corrélées entre elles significativement. Nous reviendrons par la suite sur ce point. Cet axe explique 17,5 % de l'inertie du système.

Axe 3 : cet axe est pratiquement défini par le pourcentage en soufre seul. Il explique 12,6 % de l'inertie du système.

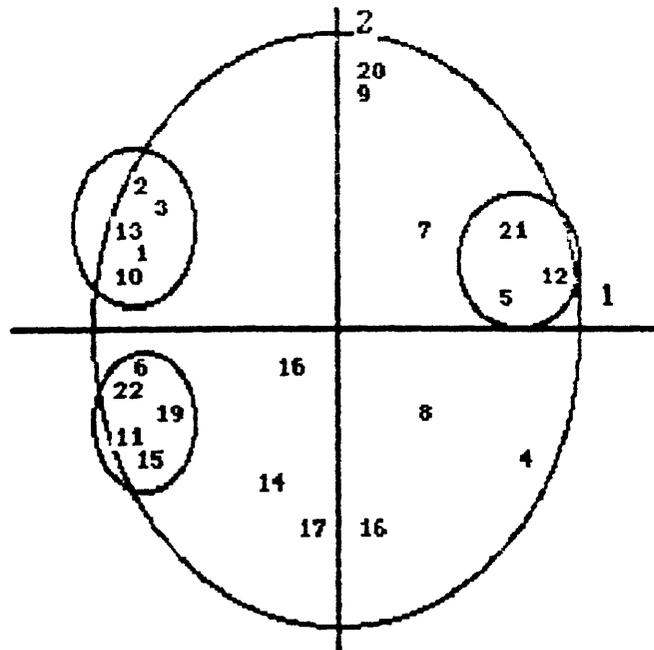


Figure 1 : Signification des axes principaux 1 et 2 de l'ACP. Les variables 1 à 22 sont définies en annexe.

L'ensemble des trois premiers axes principaux contribue à plus de 75 % à l'inertie totale du système. L'hétérogénéité des additifs étudiés entraîne la non-corrélation de certaines variables avec les autres (Da et Mn). Pour expliquer ceci plusieurs explications peuvent être avancées : une grande diversité de la composition des additifs résultant de leurs origines et des propriétés chimiques de leurs constituants très différentes. L'étude récente menée dans le Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique de Metz, concernant la réactivité thermique des brais et celle de leurs fractions d'extrographie est significative à cet égard (réf. 13). Nous reviendrons plus loin sur ce point.

- Examen du nuage des individus (figure 2)

Les projections des positions des additifs sur le plan 1, 2 qui conserve 66 % de l'information font ressortir une répartition des additifs opposant selon l'axe 1 (défini plus haut) les additifs A1 à A5 aux autres. L'axe 2 oppose A6 à A8 aux additifs A9 à A15. L'ensemble des additifs étudiés peut donc être classé en 3 groupes :

A1 - A5 : groupe des brais de pyrolyse basse température et de condensation. Brais BT ;

A6 - A8 : groupe des brais de pyrolyse haute température, brais HT ;

A9 - A15 : groupe des brais pétroliers et des coupes de distillation. Ce groupe peut être subdivisé selon l'axe 3.

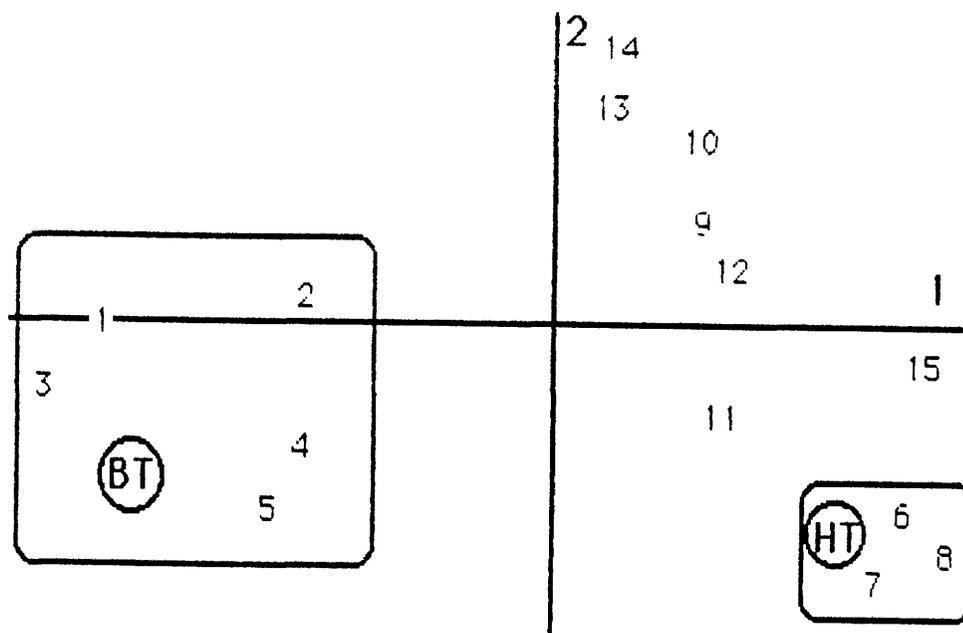


Figure 2 : Nuage des additifs sur le plan 1,2 (15 additifs)

- Conclusions

Nous montrons qu'il est possible de déterminer l'origine d'un additif à partir d'un nombre réduit de paramètres. Les paramètres les plus discriminants pour cet objectif, confirmés par analyse factorielle discriminante (AFD) sont :

- le pourcentage d'oxygène ou l'indice d'hydroxyle ou le pourcentage de polaire par chromatographie SARA ;
- le facteur d'aromaticité ;
- la répartition des protons aliphatiques en RMN 1 H ou le pourcentage de saturés de l'additif.

Brais dits BT (de pyrolyse BT ou de condensation) sont caractérisés par : % O > 3 % ; IOH (indice d'hydroxyle) > 3 et % C aromatiques < 76 %. Ils présentent une forte substitution alkyle.

Brais HT (de pyrolyse HT) sont caractérisés par : % O < 2 % ; IOH < 1 et % C aromatiques > 86 %. Ils présentent une faible substitution alkyle

Brais pétroliers sont caractérisés par % O de 1 à 2 % ; IOH de 1 à 3 et % C aromatiques de 80 à 85. Ils présentent une substitution alkyle médiane.

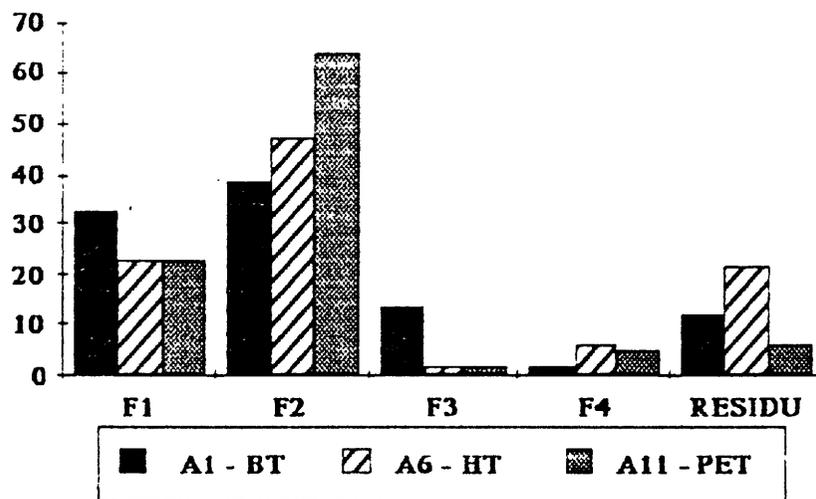


Figure 3 : Histogramme de la distribution pondérale par familles en extrographie

F 1 : extrait au pentane/toluène (96/4 % en pds) saturés, oléfines, HPA légers

F 2 : extrait au CHCl₃ HPA condensés

F 3 : extrait au MeOH HPA, hydroxy - HPA, hétérocycles

F 4 : extrait au THF polyfonctionnels.

(HPA : Hydrocarbure Polycyclique Aromatique)

Ces résultats se retrouvent dans les fractionnements des additifs, par exemple l'extrographie, méthode alliant les avantages de l'EXTRACTION à ceux de la chromatographie et conduisant à une séparation en familles chimiques homogènes (voir figure 3). Les brais BT sont nettement différen-

ciés des HT ou des pétroliers par leur importante fraction polaire F3 (réf. 14).

RELATIONS ENTRE TEXTURES OPTIQUES DES COKES DE COPYROLYSE ET CARACTERISTIQUES DES ADDITIFS

ETUDE DE LA COPYROLYSE DE CHARBONS DE MERLEBACH

La texture optique des cokes de copyrolyse est évidemment liée à la réactivité chimique et aux propriétés physiques (notamment la viscosité) des mélanges charbons - additifs durant la phase plastique. Certaines règles ont récemment été énoncées pour guider le choix des additifs conduisant à des textures anisotropes favorables (réf. 6). Ainsi le rôle stabilisateur positif de composés polyaromatique (tel l'anthracène ou le déca-cyclène) a été démontré tant pour leur influence sur la viscosité de la phase plastique (réf. 15) que pour sa stabilité (réf. 16). De même l'influence néfaste de substituants alkylés, des fonctions hydroxyles ou acides et des composés hétérocycliques est signalée (réf. 6). Les contributions relatives de chacun des facteurs signalés sont cependant mal connues, particulièrement dans les mélanges complexes que sont les brais. Pour comprendre et quantifier les interactions additifs - charbons en copyrolyse nous avons d'une part étudié la réactivité thermique des brais seuls, et de leurs fractions d'extrographie et d'autre part nous avons étudié l'influence des propriétés fluidifiantes des additifs sur la texture optique des cokes résultants. Dans ce paragraphe nous ne traiterons que ce dernier point. Les principaux résultats obtenus dans l'étude thermique des additifs seront utilisés, les autres détails ont été publiés (réf 13, 17).

Dans ce travail nous avons étudié les mélanges charbons de Merlebach - additifs (A1 - A15) dans les proportions 90 % - 10 % en poids. Les caractéristiques des charbons utilisés sont fournies en annexe. La figure 4 schématise la méthodologie suivie.

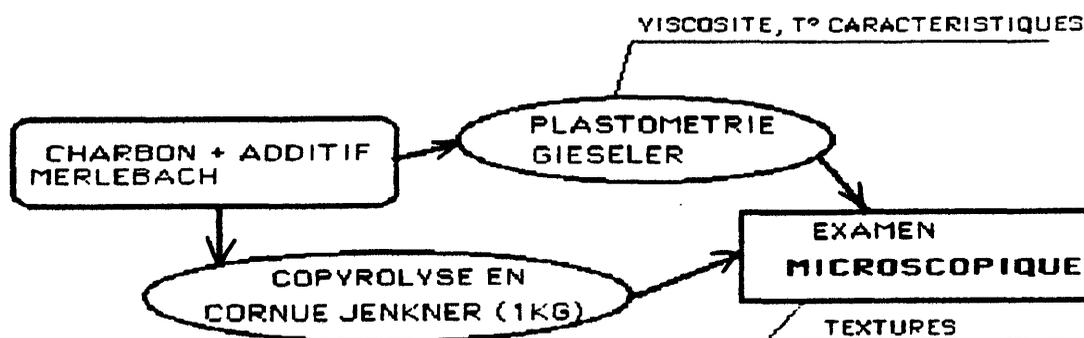


Figure 4 : Organigramme de l'étude du rôle fluidifiant des additifs sur la texture des coques de copyrolyse

Relations viscosité/ textures des semi-coques de plastométrie

Le rôle fluidifiant des additifs est nécessaire pour l'obtention de textures anisotropes dans les coques, d'une part pour favoriser les flux de matières dans la phase plastique et réguler ainsi la quantité de radicaux libres par stabilisation et d'autre part pour permettre le développement de la mésophase (réf. 6). Il est donc logique de considérer le plastomètre Gieseler comme un moyen d'étude des propriétés fluidifiantes des additifs. De plus l'examen microscopique des semi-coques résiduels permet dans une certaine mesure de caractériser les interactions additifs-charbons.

Les figures 5 et 6 représentent les variations du pourcentage de mosaïques et de log V_m pour des séries de mesures homogènes (l'attribution des textures a été faite selon la réf. 18, V_m est la vitesse maximale de rotation en ddpm du plastomètre Gieseler selon la norme ASTM). Le charbon de Merlebach s'oxydant très rapidement ses propriétés en plastométrie évoluant parallèlement, il est donc nécessaire de comparer des situations comparables.

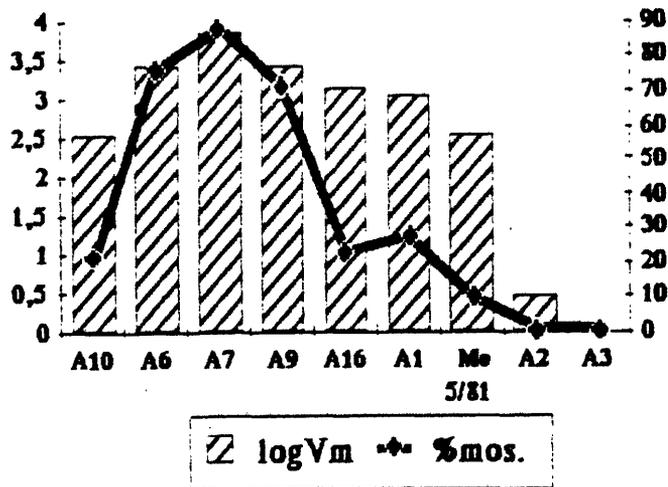


Figure 5 : Evolution de log Vm et du pourcentage de mosaïques (Me 5/81 non oxydé)

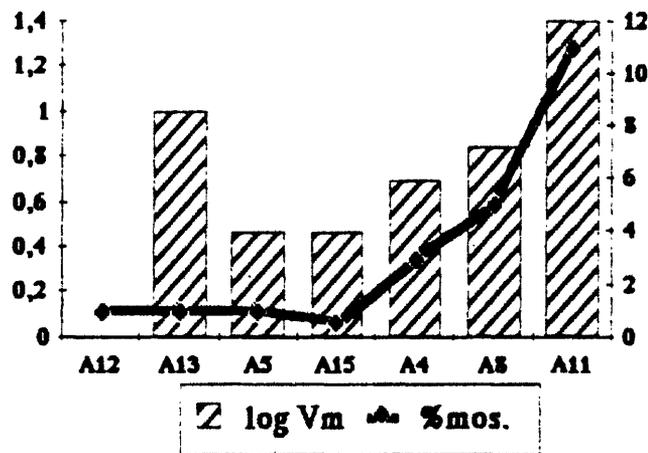


Figure 6 : Evolution de log Vm et du pourcentage de mosaïques (Me 5/81 oxydé)

Des expériences complémentaires menées sur les 15 additifs étudiés nous conduisent à proposer un classement de ceux-ci en 4 groupes pour des mélanges (90 % - 10 % en poids) charbon de Merlebach - additif :

Groupe 1 : Additifs néfastes - diminution de la plasticité du mélange
- pas d'augmentation des textures anisotropes

additifs : A2, A3 et A12

Groupe 2 : Additifs passifs - peu d'effet sur la plasticité
- pas ou peu d'augmentation des textures anisotropes

additifs : A1, A4, A5, A10, A13, A16

Groupe 3 : Additifs actifs et superactifs - fort effet sur la plasticité
- augmentation sensible des textures anisotropes

additifs : A7, A8, A11

Groupe 4 : Additifs fluidifiants - très fort effet sur la plasticité
- augmentation modérée des textures anisotropes

additif : A14

Evidemment cette classification ne peut s'appliquer qu'au charbon considéré, dans les conditions étudiées. De plus les frontières entre groupes sont continues, notamment entre les groupes 2 et 3.

Textures optiques des cokes de copyrolyse en cornue Jenkner

Les mélanges étudiés précédemment ont été pyrolysés en cornue Jenkner (1 kg de mélange dans les proportions 90 % - 10 % charbon/additif ; conditions expérimentales T° initiale du four 550 °C - T° finale du four 1030 °C - loi de chauffe 2 °C/min). Les résultats de la détermination des textures optiques des cokes de copyrolyse encornue sont rassemblées sur les figures 7 et 8.

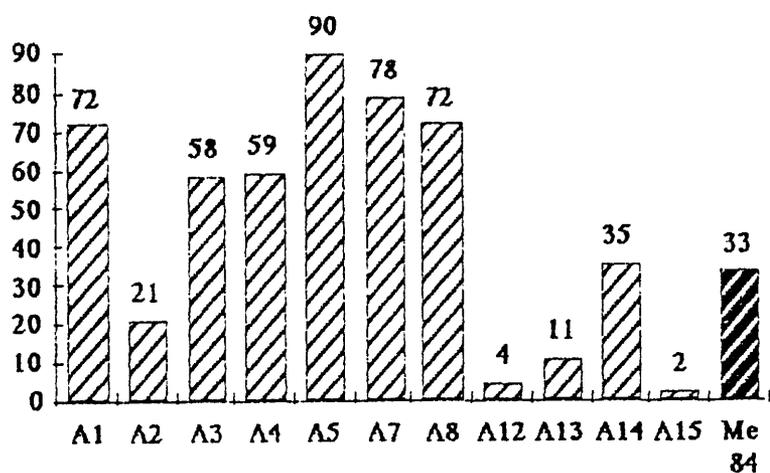


Figure 7 : Pourcentage de mosaïques dans les cokes de copyrolyse en cornue Jenkner (réf. Me 84)

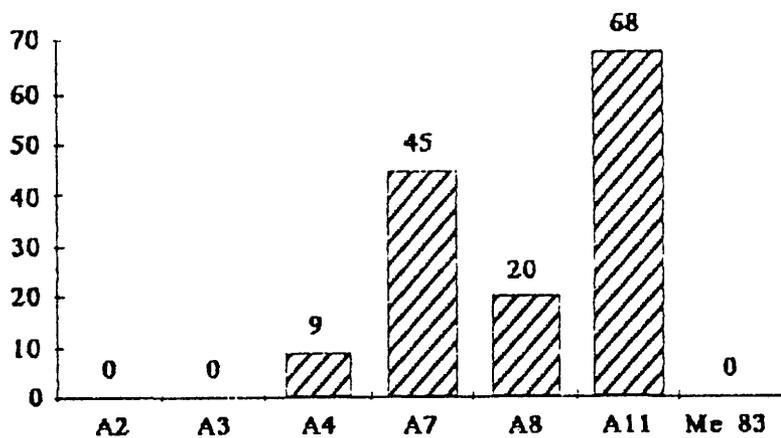


Figure 8 : Pourcentage de mosaïques dans les cokes de copyrolyse en cornue Jenkner (réf. Me 83)

Discussion

Le classement proposé à partir des expériences de plastométrie permet de prévoir quantitativement l'évolution des textures optiques des cokes de copyrolyse en cornue Jenkner. Les additifs actifs (groupe 3 : A7, A8 et A11) augmentent considérablement la proportion de mosaïques par rapport au charbon seul et ce quelque soit l'état du charbon (Figure 7 Merlebach non oxydé figure 8 Merlebach oxydé). Les additifs peu fluidifiants (groupe 2) entraînent une modification sensible des textures des cokes de cornue, moindre que celle du groupe précédent. Ici encore l'état du charbon de départ est un facteur critique. Les additifs du groupe 1, ainsi que nous l'avons remarqué précédemment ne conduisent à aucune modification des proportions des textures (voire à une diminution de leurs proportions). Les températures caractéristiques de la plastométrie Gieseler (T° de minimum viscosité, T° de solidification, zone de plasticité) sont à priori non-corrélées avec les caractéristiques physicochimiques des additifs étudiés. Ceci rejoint les travaux de Oellert et al (réf. 19), qui par une méthodologie semblable à la nôtre ont abouti aux mêmes conclusions (propriétés cokéfiantes des mélanges charbons-additifs non-corrélées avec les propriétés des additifs).

Le cas des additifs A12 et A15, coupes de distillation de goudrons doit être traité à part. En effet, ces additifs sont composés principalement de polyaromatiques stables (anthracènes et chrysène alkylés). Leur influence en copyrolyse est certainement limitée par leur faible réactivité et leur volatilité. Par contre les additifs A13 et A14, correspondent aux additifs précédents hydrogénés, sont plus actifs probablement par des réactions de transfert d'hydrogène stabilisant et donc fluidifiant la phase plastique.

Nous avons montré dans une autre étude (réfs. 13, 17) que le comportement thermique des brais seuls, et de leurs fractions d'extrographie sont fonction des constituants chimiques des fractions, mais aussi de l'origine des brais. La figure 9 montrant l'évolution des pourcentages en insolubles dans le toluène (% oligomères) des fractions F2 (HPA polycondensés) pour les additifs A1 (BT) A7 (HT) et A11 (PET°) en fonction de la température de traitement (10 min) T°) illustre ce propos.

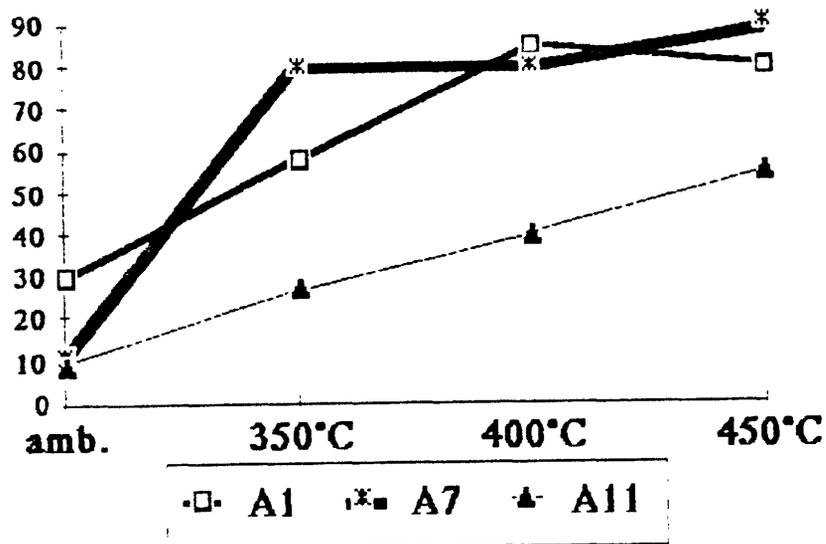


Figure 9 : Evolution des % en insolubles toluène des fractions F2 d'extrographie des brais A1, A7 et A11 en fonction de la température

Ceci montre la diversité des comportements des additifs seuls, et peut expliquer en partie la non - corrélation des propriétés physicochimiques globales avec les propriétés cokéfiantes de brais en copyrolyse. Cependant dans nos conditions, nous remarquons que les additifs ayant les plus fortes concentrations en composés aromatiques (remarqué par chromatographie ou extrographie) sont les plus actifs (voir figure 10. Le rôle des fractions polaires (hydroxyaromatiques et composés hétérocycliques) est plus discutable. Les additifs A1 et A5 (BT) présentant des pourcentages comparables en polaires et des activités très différenciées en copyrolyse est remarquable (principalement dans le cas de charbons non oxydés). Le rôle très important des résidus solides sur la texture des cokes de copyrolyse, récemment montré, n'a pas encore été étudié.

I NEFASTES I PASSIFS I ACTIFS I

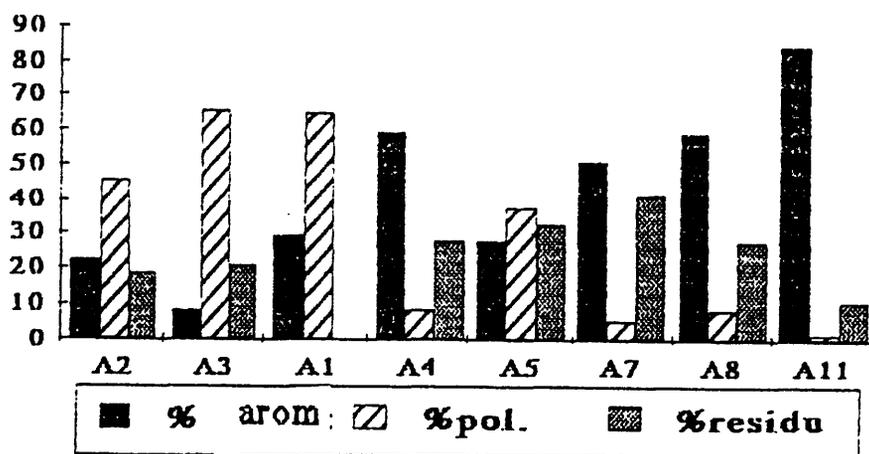


Figure 10 : Pourcentage des fractions chromatographiques SARA des additifs (aromatiques élués au toluène ; polaires élués au MeOH sur colonne de silice)

CONCLUSIONS

Nous montrons qu'il est possible à partir d'un nombre réduit de paramètres déduits des spectroscopies IR et RMN et de techniques chromatographiques simples de préciser l'origine et le procédé d'obtention d'un brai.

L'activité d'un additifs de copyrolyse peut être prévue qualitativement par la détermination des textures optiques des semi-cokes obtenus en plastométrie et les propriétés fluidifiantes de cet additifs. Le rôle positifs des fractions polyaromatiques condensées est mis en évidence. Il n'est par contre pas possible de corrélérer propriétés physicochimiques globales et activité en copyrolyse.

L'une des voies explorée actuellement pour comprendre les interactions additifs - charbon en copyrolyse est l'étude du comportement thermique des fractions d'additif obtenues par extrographie, seules ou en mélanges avec des charbons, pour mettre en évidence les contributions relatives de chacune des familles de composés chimiques (HPA, hydroxyaromatiques, hétérocycles ...) sur les propriétés de la phase plastique (fluidité, mésophase) et les textures optiques des cokes résultants.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. FISCHER, W. GLUUD, Gas Abh., Z. kennt n. Kohle, I, 54, 1917
- 2 - R.V. WHEELER, F. HEATHCOAT, J. Chem. Soc., 2839, 1932
- 3 - S. SARKAR, S.G. KRISHNAN, Fuel, 42, 303, 1963
- 4 - K. MIYAZAWA, T. YOKONO, Y. SANADA, H. MARSH, Fuel, 58, 691, 1979
- 5 - A. GRINT, H. MARSH, Fuel, 60, 1115, 1981
- 6 - H. MARSH, R. MENENDEZ, Carbons from pyrolysis of pitches, coals and their blends, Colloque International du CNRS, Pyrolysis of coals, Metz 1987 (et références citées)
- 7 - I. MOCHIDA, H. MARSH, A. GRINT, Fuel, 58, 803, 1979
- 8 - T. YOKONO, T. UNO, T. OBARA, Y. SANADA, Transaction ISU, 26, 2189, 1986
- 9 - M. ZANDER, Fuel, 66, 1459, 1987
- 10 - M. ZANDER, Fuel, 66, 1536, 1987
- 11 - H.H. WAGNER, I. LETIZIA, S. GIANNINI, G. WILHELMI, Proc. 4th Intern. Carbon Conf. CARBON 86, 69, 1986
- 12 - A.M. JOLY, J.C. LAOUT, N. PSYCHOYOS, Actualité Chimique, 6-7, 203, 1988
- 13 - M. ALULA, Thèse, Université de Metz, 1988
- 14 - M. ALULA, R. GRUBER, D. CAGNIANT, à paraître dans Fuel process techn.
- 15 - I. MOCHIDA, H. MARSH, Fuel, 58, 626, 1979
- 16 - I. MOCHIDA, H. MARSH, Fuel, 58, 809, 1979
- 17 - M. ALULA, D. CAGNIANT, J.N. ROUZAUD, à paraître dans Fuel
- 18 - H. MARSH, Iron making Proceedings of the Iron and Steel Society of AIME, 41, 2, 1982
- 19 - O. ABEL, R. BOSSE, K. BRATEK, H. KOPSCH, H. LORSON, H.H. OELLERT, Erdöl und Kohle, 41 (5), 211, 1988
- 20 - C.E. SNAPE, W.R. LADNER, Fuel, 39, 87, 1960
- 21 - C.E. SNAPE, W.R. LADNER, K.D. BARTLE, Anal. Chem., 51, 2189, 1979
- 22 - Analytical Methods for coal and coal products, C. KARR, Acad. Press N.Y., 1978
- 23 - G.V. VAUGHAN, J.J. SWITHEBANK, Analyst, 95, 890, 1970
- 24 - R.V. BARBOUR, S.M. DORRENCE, T.L. VOLLMER, J.D. HARRIS, ACS Division of Fuel Chemistry prepr., 21, 278, 1976

ANNEXE

Caractérisation des additifs

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton et du carbone sont obtenus en solution dans CDC13 sur un BRUCKER WP 80 SY. Dans ces conditions plus de 90 % des produits sont solubles.

Pour la RMN du proton les résultats sont obtenus par intégration des zones (réf. 20) :

- 0 - 0,9 ppm H ; - 0,9 - 1,9 ppm HB ; - 1,9 - 4,4 ppm H ; - 6 - 10 ppm H aromatiques.

Pour la RMN du carbone (résultats semi quantitatifs) nous intégrons les zones (réf. 21) :

- 0 - 80 ppm C aliphatiques ; - 100 - 129 ppm C arom. liés à H ; -
- 129 - 140 ppm C aromatiques liés à un alkyl.

Spectroscopie IR

Les spectres IR ont été réalisés en pastilles de KBr (5 % en pds.) sur un spectromètre PHILIPS. L'attribution des bandes est faite selon la réf. 22. Nous avons codé l'intensité des bandes selon : 0 - bande absente ; 1 - bande faible ; 2 - bande moyenne ; 3 - bande forte.

Nombre donneur d'hydrogène (Da)

La mesure de Da a été réalisée selon la réf. 8.

Masse moyenne en nombre

Mn est mesurée par osmométrie à pression de vapeur (VPO) dans la pyridine à dilution infinie. Dans nos conditions les additifs sont entièrement solubles.

Indice d'hydroxyle (IOH)

IOH est mesuré selon la réf. 23.

Chromatographie SARA

Réalisée selon la réf. 24.

Liste des variables étudiées en ACP

N°	Variable	N°	Variable	N°	Variable
1	H _α	8	C arom-C	15	% O
2	H _γ	9	Da	16	% S
3	H _γ	10	H/C	17	% IT
4	Harom	11	O/C	18	Mn
5	C arom (fa)	12	% C	19	IOH
6	C aliphatique	13	% H	20	% sat.
7	C arom-H	14	% N	21	% arom
				22	% pol

caractéristiques des additifs A1 à A15

N°	H/C	D/C	C	H	N	O	S	Da	IT	Mn	IOH	Sat	Aroa.	Pol.	Résid
1	1,111	0,051	83,62	7,74	0,91	5,65	0,49	0	13,66	310	7,47	5,6	29,5	69,0	0
2	1,015	0,045	85,32	7,22	1,18	5,07	0,92	1,6	6	380	3,88	12	23	46	19
3	1,69	0,076	77,06	10,85	0,83	7,81	1,69	0	44	315	7,27	4	9	66	21
4	0,87	0,059	84,32	6,12	1,79	6,69	0,52	0,32	8,6	265	3,86	2	60	9	28
5	0,93	0,052	84,97	6,57	1,76	5,87	0,49	0,54	19,9	460	3,35	1	28,3	38	32,7
6	0,61	0,013	91,92	4,67	1,22	1,62	0,84	1,8	31	435	0,4	5	55	10,3	29,4
7	0,57	0,007	93,03	4,21	1,06	0,83	0,56	0,3	46,5	500	0,87	0,4	51,2	5,8	42,5
8	0,604	0,016	91,11	4,59	0,83	1,92	0,31	1	21,7	315	0,87	3	60	9	28
9	0,79	0,011	92,16	6,07	0,48	1,32	0,3	1,5	8,8	510	0,25	5	91	3	0
10	0,967	0,007	89,85	7,24	0,05	0,81	2,14	0,8	0	248	0,3	27	71	2,2	0
11	0,735	0,019	91,37	5,60	0,18	2,29	1,01	0,3	10,7	500	2,79	1,2	85	2,2	11
12	0,76	0,016	91	5,76	0,96	1,91	0,65	0	0,5	203	2,3	24	58	10	8
13	0,95	0,012	90,58	7,16	0,79	1,42	0,1	7,1	2,2	208	0,6	8	79	8	5
14	1,002	0,005	90,55	7,56	0,55	0,65	0,02	6,7	0,1	225	0,4	27	66	4	3
15	0,708	0,003	92,43	5,45	1,03	0,39	0,79	0	0,3	235	1,54	1	79	7	13

caractéristiques des additifs.

N°	H γ		H β		H α		H _{AR}	C _{AR}	C _{ALF}	C _{AR-C}	C _{AR-H}	f _a	OH MH	AROM C-H	ALI C-H	CH ₂ CH ₃	C-O	C-C	AROM	ALI C-C	CYCLE C-C	C-O 1300 1000 cm ⁻¹
	0,5-11	1-1,9	1,9-4	4	1,9-4	4																
1	9,4	33,9	28,9	22,2	66	34	48	18	0,66	3	1	2	1	0	3	1	3	1	3	1	3	1300 1000 cm ⁻¹
2	7,5	22,6	34	32	82	18	50	32	0,82	2	1	3	2	0	3	3	1	3	3	3	1	2
3	4,5	18	38	34,5	80	20	63	17	0,8	3	1	3	1	0	3	1	3	1	3	1	3	3
4	5	18	31	43	70	30	44	26	0,7	3	2	2	1	0	3	1	3	1	3	1	3	2
5	5	16	32	48	70	30	47	23	0,7	3	1	2	1	0	3	1	3	1	3	1	3	2
6	0	2,5	13	84,5	89,5	10,5	68,5	21	0,895	0	2	1	1	0	3	1	2	1	2	1	0	0
7	1	5	11	83	86	14	65	21	0,86	0	2	1	0	0	3	1	2	1	2	0	0	0
8	0	2	10	88	90	10	52	38	0,4	1	3	2	1	0	3	1	3	1	3	1	1	1
9	3	15,5	34	49	88	12	69	19	0,88	0	2	3	1	1	3	1	3	1	3	1	0	0
10	0	11,5	25	63,5	86	14	69	17	0,86	0	2	3	1	0	2	1	2	1	2	1	0	0
11	1,5	6	29	62	85	15	49	36	0,85	1	2	3	1	0	3	1	3	1	3	1	0	0
12	1,5	8	20	70,5	90	10	55	35	0,9	1	2	2	1	0	3	1	3	1	3	1	0	0
13	8	20	29	44	84	16	62	22	0,84	0	2	3	2	0	2	1	3	1	3	1	0	0
14	4	25	35	35	83	17	62	21	0,83	0	3	2	1	0	3	2	3	1	3	1	0	0
15	1	1,5	13	84,5	96	4	65	31	0,96	1	1	3	2	0	1	0	3	1	3	1	0	0

Caractéristiques du charbon de Merlebach (5/81)

analyse immédiate

cendres	%/sec	3,9
mat. volatiles	%/sec	37,6
	%/pur	39,1

dilatation

indice de gonflement AFNOR :	5,5
------------------------------	-----

analyse élémentaire

C	H	O	S	N	Cl	Cendres	Total
80,03	5,22	8,46	0,82	0,92	0,37	3,90	99,72

BINDERS FOR CARBON PRODUCTS : A REVIEW OF SOME RECENT DEVELOPMENTS

J. A. SHARP

Tar Industries Services
Chesterfield S42 6NG, UK

ABSTRACT

Traditionally, binders for electrode carbons have been pitches derived from coke-oven tars and their content of approximately 10% of dispersed carbonaceous solids has been regarded by their users as necessary for satisfactory performance. Recent studies with pitches made from by-product tars containing lower levels of insolubles, and with pitches of petroleum origin have shown that satisfactory performance can be obtained in most aspects of the production of prebaked carbons for aluminium cell anodes if small modifications are made to the production process. There remains, however, some doubt about their suitability for the more demanding application in Soderberg self-baking anodes, where the rheology of the unbaked paste of binder pitch and filler coke is of paramount importance.

1. INTRODUCTION

The major uses for pitches as binders in baked carbon products are in electrodes for the aluminium and steel-making industries, with the former predominating in quantitative terms. In the aluminium industry, the baked carbon is a reagent which is consumed during the electrochemical reduction of bauxite, typically 0.45 - 0.55 kg of carbon being used in the production of one kilogram of aluminium. In the steel-making industry, baked and graphitized electrodes are used purely electrothermally in arc furnaces to melt scrap iron.

The production of such baked carbons involves mixing a pitch binder with a carbon aggregate, usually petroleum coke, at around 150 - 180°C, forming the mixture by moulding or extrusion, followed by baking at approximately 1000 - 1200°C. In the case of arc electrodes for steel making, these are usually then graphitized at temperatures around 2800°C.

The conversion of the moulded mixture of pitch and filler coke to carbon by baking involves the loss of volatile and gaseous products, mainly from the pitch, leaving behind a relatively porous, gas-permeable carbon. (Fig. 1). As the carbon product is held together by the baked residue from the pitch, it follows that a high carbon yield is one of the main desirable pitch properties which, in the absence of other effects, leads to higher density and strength and lower porosity and electrical resistivity. Clearly, secondary effects also operate - the structure of the binder coke can influence the strength of the carbon, with a microcrystalline 'fine mosaic' coke being the preferred form, and the extent of microcracking in the baked product will also influence the strength and electrical resistivity.

Since the aluminium industry is the largest user of pitch-bound baked carbons, the processes operated there will be the subject of this review. From the point of view of anode technology, aluminium electrolysis cells may be divided into two classes. The prevalent type uses prebaked anodes in which the required carbon blocks are produced in a separate carbon plant. Electrical connection is then made to the blocks by cementing iron conductors into sockets moulded in the carbon, this process being known as 'rodding'. The anodes are then suspended in the electrolysis cell by the conductor rods, a schematic diagram of this type of cell being shown in Fig. 2.

The alternative type of cell uses the Soderberg, or self-baking anode, which is simple in principle, but complex in operation. This is shown

diagrammatically in Fig. 3. The anode consists of a metal casing, in which a paste of pitch and petroleum coke is baked by the heat of the cell, to produce a monolithic carbon anode. As the anode is consumed electrolytically it is lowered, and more paste is added at intervals, usually as briquettes, to the anode top. The time taken for material added to the anode top to reach the working face is of the order of two months. Electrical connection is made to the anode via iron 'stubs' or 'pins' inserted into the mass, which then become baked into the carbon and have subsequently to be withdrawn and re-set higher in the mass as the anode is consumed. Soderberg technology has the advantage of not requiring separate baking facilities, but an anode paste plant is still necessary unless the paste is bought in. The process is more demanding in operating technique than are prebaked anodes, and the requirements for raw materials are more stringent, especially in the flow properties of the paste of pitch and filler coke.

Typical binder pitch specifications for the two types of anode are shown in Table 1. Considering the processes involved in producing the carbons, the softening point and viscosity clauses are important in the context of mixing and forming, where too high a viscosity would prevent satisfactory operation of the mixers, and too low a viscosity would result in the unbaked moulded product losing its shape. The coking value gives an indication of the amount of binder coke which remains after baking, and influences the density and porosity of the baked product, and hence all the dependent properties such as strength, electrical resistivity and gas permeability. Closely related to the coking value are the atomic C/H ratio and the density of the pitch, all being linked to its aromaticity; the amount of distillate obtained at 360° is also inversely linked to the coking value. The various restrictions on the levels of contaminant elements reflect the need to minimize plant corrosion (sulphur), excessive reactivity of the carbon to air (sodium) or contamination of the aluminium metal (iron, silicon).

2. RECENT STUDIES

The principal difference between the two types of specification is in the amount and nature of the quinoline-insoluble matter (QI). Traditionally, for production of prebaked anodes a minimum of about 10 mass% of QI has been generally regarded as necessary for the production of strong, dense carbons, and studies of the effect of QI on the structure of the binder

coke have reinforced this view. For Soderberg anodes, however, the optimum range of QI content has generally been regarded as 8 - 12 mass%, but the nature of the QI is known to exert a considerable influence on the rheological performance of the paste. In particular, pitches which have been thermally treated to produce additional QI as mesophase (called 'secondary' QI) are regarded as undesirable as they give pastes of high viscosity and excessive temperature sensitivity. This has led some aluminium manufacturers to include a restriction on the amount and particle size of any mesophase present in their binders.

In recent years, the notion that a minimum of 10 mass% of QI was essential for the production of satisfactory prebaked electrodes has been contested by several groups of workers. Rhedey and Nadkarni (1) of Alcan International made a laboratory study of anodes produced with pitches containing 5 and 12 mass% of QI and showed (Table 2) that there was little difference between the two sets of products apart from a marginal reduction in strength with the lower-QI binder.

Another, more detailed, study was made by Alscher et al (2), of Rutgerswerke. In this work, three binders were examined, and the results presented in Tables 3 and 4 show that the pitch with the lowest QI content, 1.9 mass%, gave the best products, apart from having a slightly lower compressive strength.

Other workers have shown that petroleum pitches, which typically contain less than 1 mass% of QI, may be used satisfactorily in the production of prebaked anodes if an adjustment is made to the binder content of the paste. One such report, from Alexander et al (3), of Reynolds Metals Co., describes a laboratory and plant-scale investigation which culminated in the use of prebaked anodes made with petroleum pitch over a period of about two months, comparing the results with those obtained with the normal coal-tar pitch binder. From Table 5 it can be seen that the differences between the two potlines involved were slight, both before and during the test, and during the tests both lines showed an increase in efficiency which may have been due to the operators being aware that a test was in progress. The authors conclude that petroleum pitch can be satisfactorily substituted for coal-tar pitch if adjustment is made to the binder content of the paste.

A second plant-scale study, by Dobner et al (4), of Alcan, Canada, led to the conclusion that the only statistically-significant difference in performance between prebaked anodes made with petroleum pitch and those

made with the usual coal-tar pitch was that the former group required fewer ahead-of-schedule anode changes in the pots. (Table 5)

The four studies described above lead to the conclusion that pitches containing low levels of quinoline insolubles may be used to make prebaked carbon anodes which perform satisfactorily in commercial aluminium electrolysis cells. This conclusion is supported by the ECSC-funded work recently completed at Tar Industries Services (Project 7220-EC-830) in which some of the best-performing prebaked-type test anodes were produced from QI-deficient pitches made from modern coke-oven tars. Although the carbons produced using low-QI pitch binders performed well in all these studies, there were, however, indications that problems could arise during the production of the carbons which would necessitate changes in the current production techniques.

Specifications for Soderberg binder pitches indicate that a minimum of about 5 mass% of QI is necessary for satisfactory operation of the anodes using conventional techniques, and the study by Dobner et al (4) also confirmed that, when used on its own, a petroleum pitch binder of low QI content led to excessive paste fluidity at the anode top, coupled with excessive dryness and occurrence of defects at the anode working face. It was, however, found possible to alternate coal-tar pitch- and petroleum pitch-bound pastes over periods of a few days each with reasonable success, but there were still more occurrences of anode-top problems associated with excessive fluidity.

A surprising development, when considered in the light of the above report, comes in patents from Swiss Aluminium A.-G. (5) and a paper by Franke et al, of Aluminium-Hutte Rheinfelden GmbH (6). Modifications are described which are claimed to allow the satisfactory operation of Soderberg-type electrodes with a paste containing bitumen as the binder. Bitumen is virtually free of QI, and a special process is used to produce the electrode paste, using two bitumens of differing hardness. Significant environmental advantages are claimed for this process, which was reported by Franke et al to be in satisfactory commercial operation. A possible reason for the apparent success of bitumen as a binder for Soderberg anodes despite the absence of QI is that the viscosity of bitumen has a significantly lower temperature dependence over part of the range than that of coal-tar pitches. In the case of coal-tar pitches, it is the structural viscosity properties conferred by the QI which give the Soderberg anode paste its required viscosity/temperature characteristics.

Another characteristic of pitches which has been used as a specification parameter is their wetting power for petroleum coke aggregate. One test of wetting power involves measuring the temperatures at which a cylindrical pellet of the pitch resting on a packed bed of coke first begins to penetrate and finally completes penetration of the bed. For pitches with good affinity for petroleum coke, the temperatures at the start and completion of penetration (P1 and P2) are very close together, or even identical, but for pitches with poor affinity there is a large interval between the two temperatures and in extreme cases the pitch may never completely penetrate the aggregate. In an investigation by Coste, of Aluminium Pechiney (7), it was shown that using conventional plant manufacturing techniques, the wetting properties of pitches could be more important than their coking values. Tests were made on two pitches derived from a "light" tar (i.e. low-QI content), one being made with only moderate heat-treatment and one heavily heat-treated. The results in Table 7 show that despite having a coking value similar to that of the normal pitch binder, the poor wetting properties of the heavily heat-treated pitch resulted in anodes of poor performance, whereas the moderately heat-treated product having a low coking value but good wetting properties gave superior anodes, although not as good as the control.

However, when the anode fabrication process was altered to allow separate optimization of the temperatures in the mixing and moulding stages, it was found that by raising the mixing temperature sufficiently, (Fig. 4) the heavily heat-treated pitch (8) would wet the filler coke satisfactorily and then gave products of density closely approaching those from the normal pitch used as a control. No improvement in the density of the electrodes made with the moderately heat-treated pitch was found on increasing the mixing temperature. This, and evidence with other binders led the author to conclude that there is a threshold temperature for each pitch, above which it wets the coke, and the temperatures used in the original integrated mixing/moulding process were too low for the satisfactory utilization of pitches with high wetting temperatures.

CONCLUSIONS

The foregoing examples have demonstrated that it is sometimes technically possible to make satisfactory baked carbon products using binder pitches which do not meet established specification limits set by some of the aluminium companies. The companies themselves are in most cases, aware of

this situation, and to paraphrase a suggestion of Alexander et al (3), existing specifications should preferably be regarded as a set of quality-control criteria used to minimize variations in the performance of currently-supplied binder pitches rather than as a definitive statement of the properties necessary to make satisfactory baked carbons.

However, the necessity of modifying existing processes to accommodate alternative binder types is an impediment to their use, and the expense of such modifications would clearly have to be seen to be outweighed by advantages in price, ease of availability or superiority in technical performance of the alternative.

3. REFERENCES

1. P. J. Rhedey and S. K. Nadkarni, Light Metals (Warrendale, Pa.) 1986, 569-574 (1986)
2. A. Alscher et al, Light Metals (Warrendale, Pa.) 1987, 483-490, (1987)
3. C. D. Alexander et al, Light Metals 1971, (100th AIME Mtg., N.Y. March 1-4, 1971), 365-376 (1971)
4. H. Dobner et al, Light Metals 1979, 623-634, (1979)
5. Swiss Aluminium A.-G. U.S. US 4,613,375 (1986)
6. A. J. Franke et al, Light Metals (Warrendale, Pa.) 1986, 2, 689-92 (1986)
7. B. Coste, Light Metals (Warrendale, Pa.) 1988, 247-252, (1988)

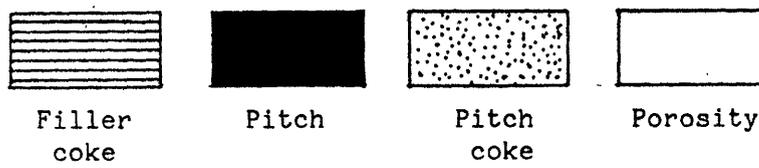
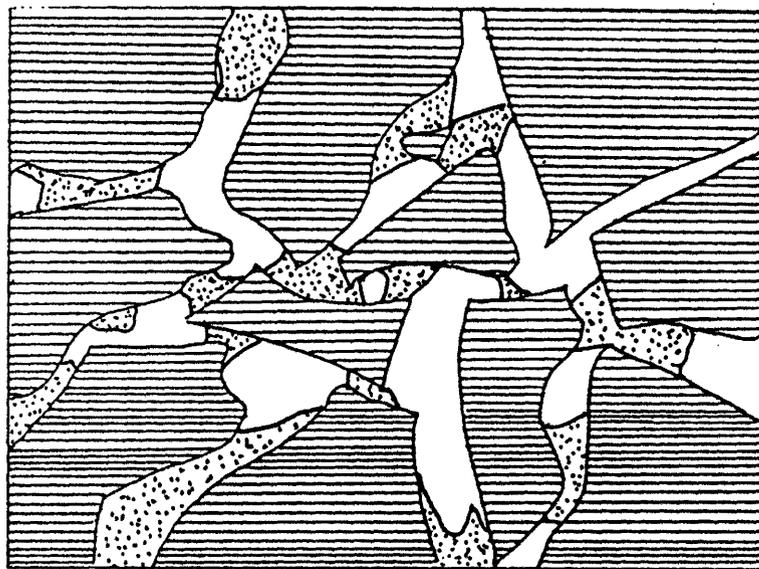
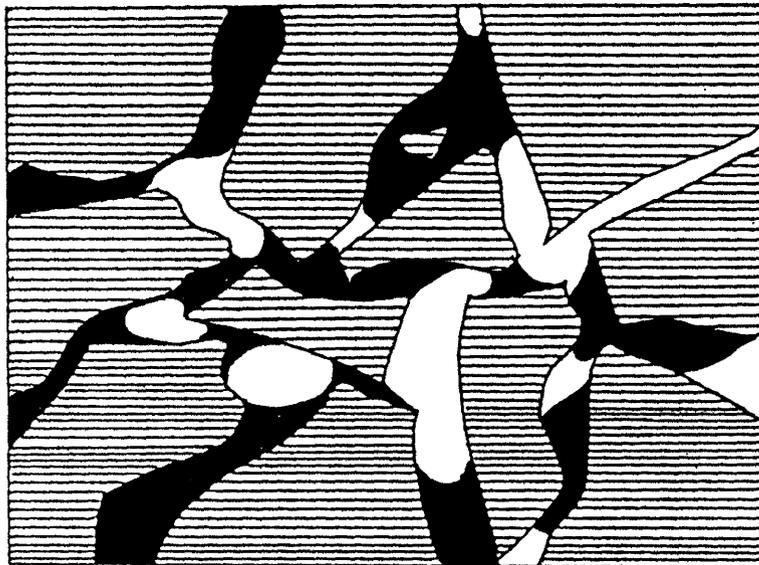


FIG. 1 Structure of green and baked electrode

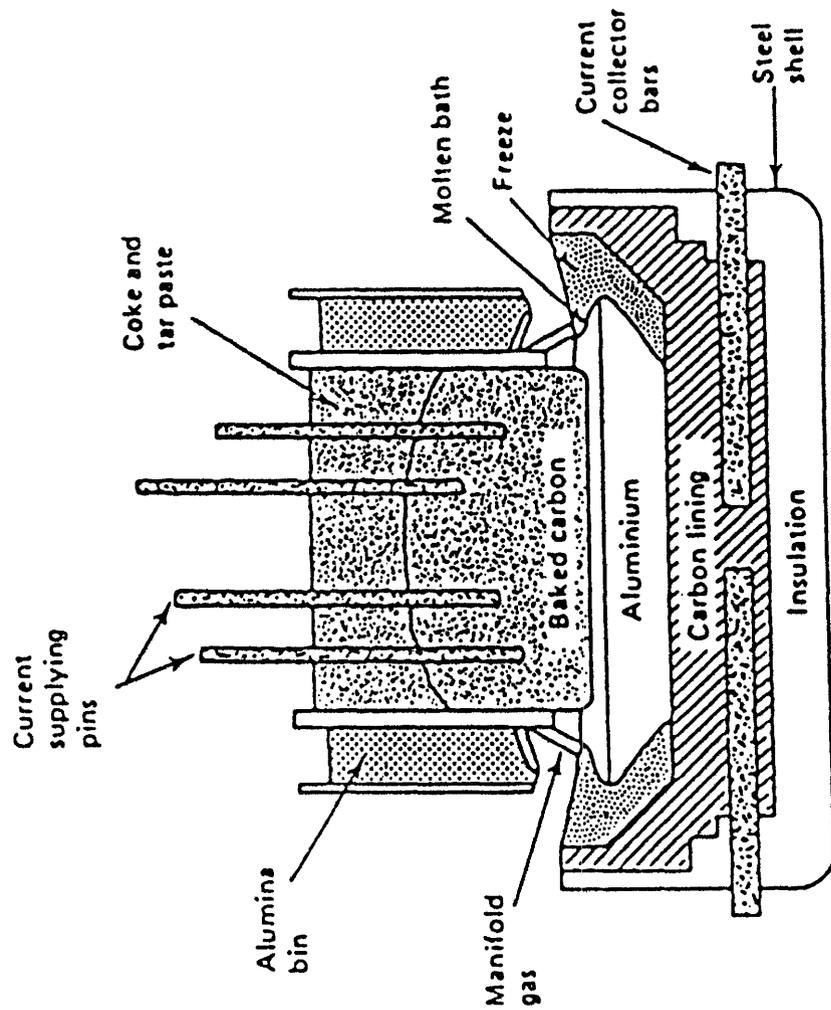


FIG. 3 Cell with Soderberg anode

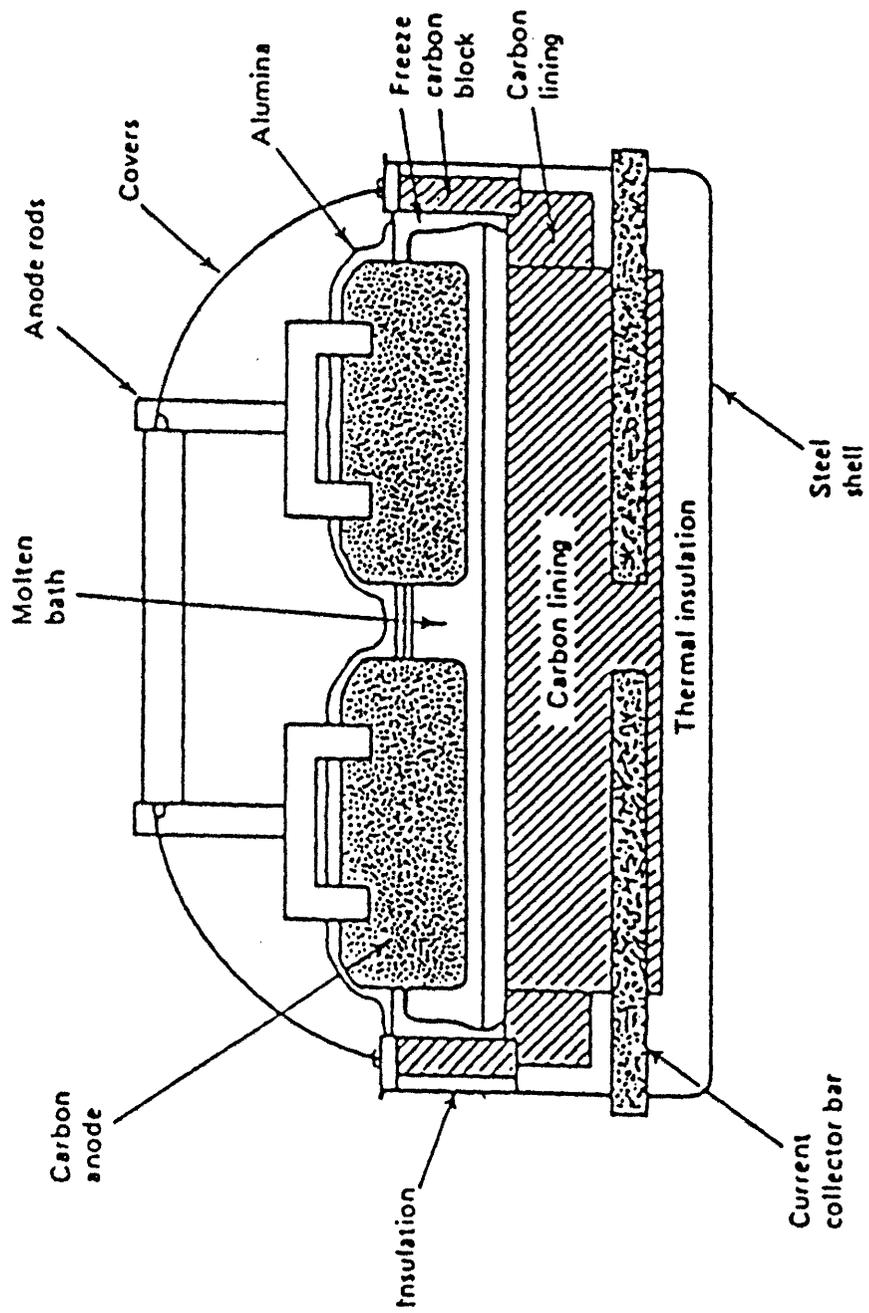


FIG. 2 Cell with prebaked anodes

TABLE 1 Typical electrode binder pitch properties

PROPERTY	SPECIFICATION	
	PREBAKE	SODERBERG
SOFTENING POINT, °C (R&B)	>102	98-102
QUINOLINE INSOL., MASS%	>10	8-12
TOLUENE INSOL., MASS%	<36	>31
COKING VALUE, MASS%	>56	>55
VISCOSITY, mPas, 140°C	<12200	
160°C	<2080	1400-1900 (155°C)
180°C	<557	
DENSITY AT 25°C, g/cm ³	>1.3	1.29-1.31
ASH, MASS%	<0.4	0.25-0.30
ATOMIC C/H RATIO	>1.7	
SULPHUR, MASS%	<0.8	<0.75
ZINC, MASS%	<0.02	
IRON, MASS%	<0.03	
SILICON, MASS%	<0.03	
SODIUM, MASS%	<0.04	
DISTILLATE AT 360°C, MASS%	<5.0	<5.0

TABLE 2 Properties of bench-scale anodes

QI IN PITCH	%	5.1	12.0
BINDER CONTENT	wt %	15.9	16.5
GREEN APPARENT DENSITY	g/cm^3	1.56	1.56
BAKED APPARENT DENSITY	g/cm^3	1.46	1.46
COMPRESSIVE STRENGTH	kg/cm^2	286	320
ELECTRIC RESISTIVITY	$\mu\Omega\text{m}$	65	61
AIR PERMEABILITY	cm^2/s	20	20
AIR OXIDATION RATE	$\text{g/cm}^2\cdot\text{h}$	0.119	0.122
ANODE CONSUMPTION	%	116.3	115.7

RHEDEY & NADKARNI : ALCAN INTERNATIONAL

TABLE 3 Binder pitch properties

PITCH PROPERTIES	D	A	C
SOFTENING POINT (METTLER) (°C)	115	116	120
WETTING TEMPERATURE (°C)	154	152	153
TOLUENE INSOLUBLE (TI) (%)	34.5	30.6	37.8
QUINOLINE INSOLUBLE (QI) (%)	1.9	5.2	10.3
COKING VALUE (CONRADSON) (%)	52.9	55.7	58.8
DENSITY IN WATER (kg/dm ³)	1.299	1.312	1.333
ASH CONTENT (%)	0.01	0.28	0.23
SODIUM (ppm)	30	400	220
CHLORINE (ppm)			60

ALSCHER ET AL : RÜTGERSWERKE A.-G.

TABLE 4 Bench-scale anode properties

PROPERTY	RESULT		
	D	A	C
QUINOLINE INSOLUBLE, MASS%	1.9	5.2	10.3
UNBAKED DENSITY, g/cm ³	1.63	1.61	1.59
BAKED DENSITY, g/cm ³	1.47	1.46	1.45
BAKING LOSS, MASS%	6.6	6.5	5.3
COMPRESSIVE STRENGTH, MPa	18.5	22.0	21.5
ELECTRICAL RESISTIVITY, $\mu\Omega\text{m}$	73	77	74
CO ₂ REACTIVITY, MASS%	24	27	27
CO ₂ DUST RESIDUE, MASS%	9	11	13

ALSCHER ET AL : RÜTGERSWERKE A.-G.

TABLE 5 Plant-scale trial of coal-tar and petroleum pitches

PROPERTY	BEFORE TEST		DURING TEST	
	1	2	1	2
BINDER TYPE	CTP	CTP	CTP	PP
NUMBER OF ANODES USED	13865	14265	12702	12674
CARBON CONSUMPTION, kgC/kgAl	0.525	0.526	0.507	0.510
AVERAGE BUTT WEIGHT, kg	164.5	166.2	173.5	174.4

CTP = COAL-TAR PITCH

PP = PETROLEUM PITCH

ALEXANDER ET AL : REYNOLDS METALS CO.

TABLE 6 Plant-scale trial of coal-tar and petroleum pitches

PROPERTY	PETROLEUM PITCH	COAL-TAR PITCH
BINDER CONTENT, MASS%	14.6	15.8
NET ANODE CONSUMPTION g/Ah	0.1476	0.1479
REJECTED BAKED ANODES, %	2.26	1.80
AHEAD-OF-SCHEDULE CHANGES, %	9.9	12.1
BUTT SIZE, m ³	0.329	0.332

DOBNER ET AL : ALCAN, CANADA

TABLE 7 Performance of heat-treated binder pitches

PITCH	SOURCE TAR	HEAT TREATMENT	FIXED CARBON	WETTING POWER (7)	ANODE PROPERTIES
A	HEAVY *	MODERATE	>55%	P1=P2 < 145°C	HIGH
B	LIGHT **	SEVERE	>55%	P1<145°C P2>160°C	LOW
C	LIGHT **	MODERATE	<52%	P1=P2 < 145°C	MEDIUM

* HEAVY = HIGH QI CONTENT

** LIGHT = LOW QI CONTENT

COSTE : ALUMINIUM PÉCHINEY

TECHNIQUE DE SEPARATION ET D'ANALYSE

DES BRAIS : L'EXTROGRAPHIE

B. SOUFFREY

Centre de Pyrolyse de Marienau
F - 57612 FORBACH CEDEX

Résumé

L'extrographie permet une amélioration des techniques éprouvées d'extractions sélectives en combinant les effets de l'extraction et de la chromatographie. C'est une nouvelle approche vers la caractérisation plus fine de la structure chimique des brais.

Le protocole expérimental a été mis au point au cours de travaux précédents sur des extraits de charbon. L'adaptation de ce protocole aux brais a été réalisée en collaboration avec le Prof. D. CAGNIANT de l'université de METZ.

La méthode a été installée en routine au CPM. La reproductibilité est de $\pm 2\%$. Les résultats montrent qu'il est possible de différencier des brais de nature différente mais aussi des brais considérés comme "identiques" par les caractérisations classiques et les spécifications des clients.

L'étape suivante consiste à relier les histogrammes de l'extrographie d'un brai à ses valeurs d'usage dans les différentes applications.

1 - INTRODUCTION

La connaissance analytique des brais est un sujet fort complexe car ce sont en effet, des produits contenant un grand nombre de composés chimiques et de particules solides.

Après une tentative d'analyse chimique détaillée de tous les composés présents, nous nous orientons vers une analyse plus globale des produits plus apte à rendre compte des comportements dans les différentes applications et des effets d'interaction.

Les producteurs de brais et leurs différents clients utilisent un certain nombre de données physico-chimiques et de tests empiriques pour fixer les spécifications d'achat des brais :

Ce sont :

- le point de ramollissement (mesuré en Mettler et transposé en KS)
- le carbone fixe (C.F)
- les insolubles quinoléine (QI)
- les insolubles toluène (TI)
- eau, cendres, Na, S
- C/H éventuellement.

Mais ces analyses ne rendent pas forcément compte de la composition chimique globale du brai. Deux brais peuvent avoir les mêmes spécifications et une distribution chimique différente d'où un comportement différent dans une application donnée.

L'extrographie permet une bonne approche chimique des brais en fractionnant le produit en différentes classes chimiques. Elle apporte en outre, plusieurs avantages par rapport aux techniques d'extractions classiques.

2 - RAPPEL SUR LES TECHNIQUES D'EXTRACTION CLASSIQUES

La figure 1 décrit le schéma d'une analyse classique d'extraction sélective.

La technique consiste à extraire avec différents solvants les composés chimiques présents dans le brai

Parmi toutes les méthodes, la méthode d'extraction aux ultra-sons (sonification) est opérationnelle au C.P.M. pour la caractérisation des brais. Cette méthode est présentée sur la figure 2.

L'incertitude de la mesure est de 2 %. Pour un goudron Basse Température, on dose environ 50 % du goudron initial.

A chaque étape les fractions solubles et insolubles sont séchées sous vide puis pesées.

- Avantage : . extraction à T° ambiante
 - . rapidité
 - . détermination directe des fractions
 - . caractérisation basée sur le seul critère de solubilité des échantillons dans 3 solvants.
- Inconvénient : . limitation de la quantité d'échantillon à traiter (2-5 g) qui influence sensiblement le pourcentage de produits solubles observés.

Le tableau n° 1 donne le bilan massique de l'extraction aux ultra-sons pour quelques brais HT, BT et de pétrochimie.

3 - EXTROGRAPHIE (Chromatographie SESC - EX)

Le but est d'apporter une meilleure connaissance de la structure chimique globale des composés contenus dans les brais. Les techniques d'extraction ne rendent pas compte de ceci mais uniquement d'une aptitude à la solubilisation croissante des composés face à un jeu de solvant de polarité croissante.

Figure:1 extraction sélective

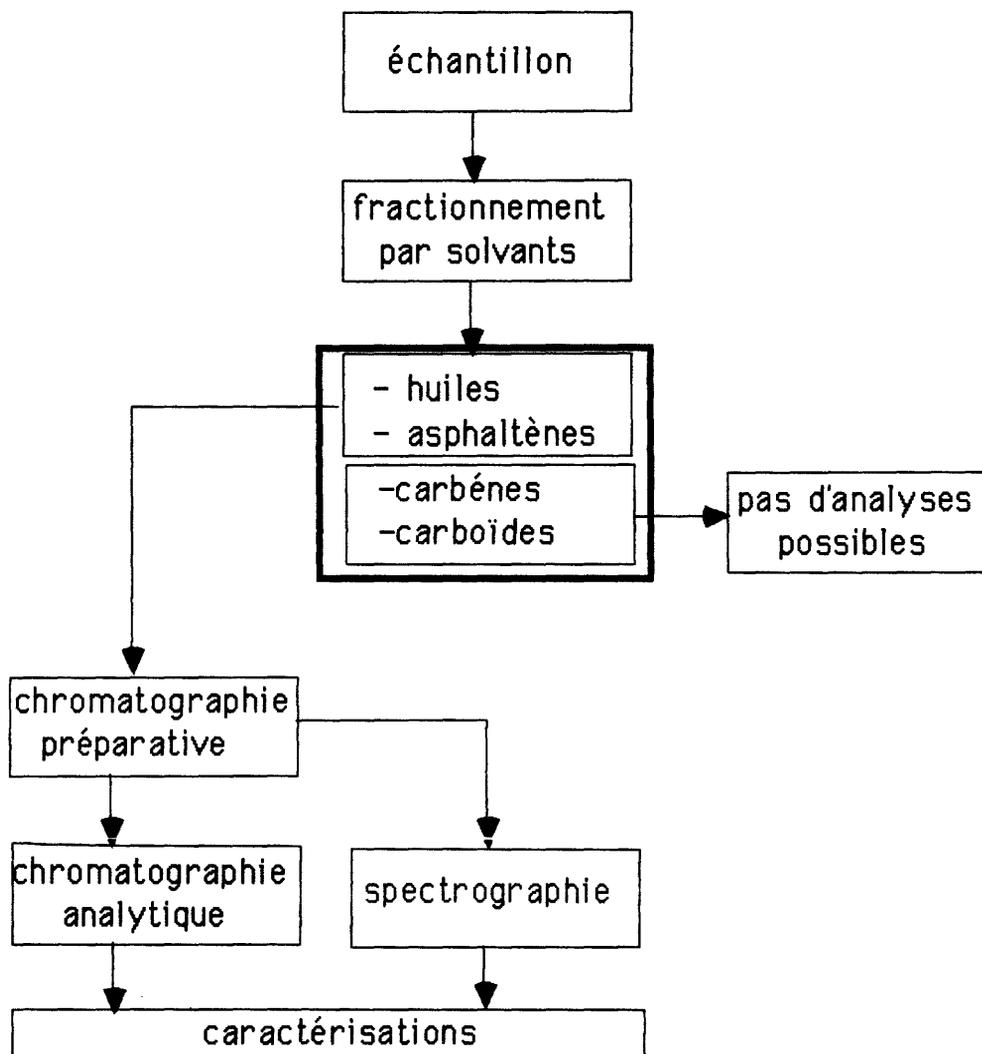


Figure 2: technique d'extraction aux ultra-sons.

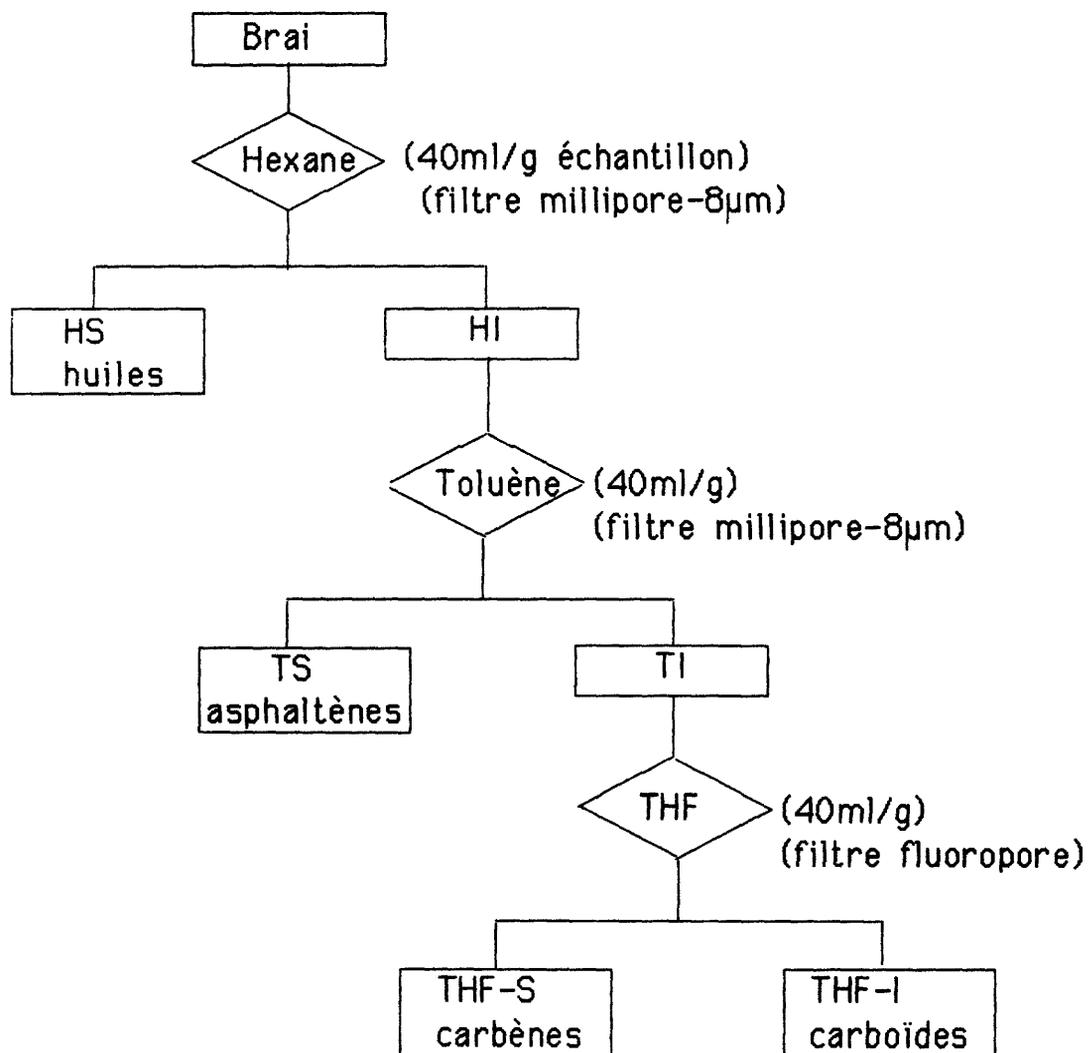


Tableau 1: bilan de l'extraction au solvants par ultra-sons

BRAI	HS	TS	THF-S	THF-I	TOTAL
HT1	18,7	46,0	11,7	22,9	99,3
HT2	15,1	45,9	10,0	29,0	100,0
BT1	23,7	55,8	15,5	5,2	100,2
BT2	49,5	19,9	17,7	17,3	104,4
PP1	12,1	65,3	10,7	11,9	100,0

HF: hexane solubles, TS: toluène solubles

THF-S et I : THFsolubles et insolubles

PP: brai de pétrole

HT: haute température } brai ex-charbon

BT: basse température }

L'identification des structures est essentiellement basée sur les méthodes spectroscopiques dont les perfectionnements récents laissent espérer de pouvoir résoudre tout ou partie des problèmes posés.

La figure 3 schématise les méthodes d'analyses scientifiques utilisées pour la connaissance des brais et des goudrons.

L'extrographie est une méthode simple (utilisable dans l'industrie). Elle rend compte de l'aspect de la structure chimique des brais en les séparant en classes chimiques. Il était fondamental dans cette recherche d'aboutir à un protocole simplifié à l'extrême mais permettant une résolution et une séparation acceptables.

3.1 - Travaux antérieurs

L'extrographie a été étudiée

par I. HALASZ et B. BOGDOLL (Université de Saarbrücken, RFA) dès 1979 sur des résidus pétroliers (2) - (3) et sur des brais ex charbon par M.ZANDER (Rütgers) en 1980 (4)(5).

En 1981, S.R. MOINELO, R.MENENDEZ, J. BERMEJO, A. GARCIA (Inst. Nat. Carbon, Espagne) étudient l'extrographie appliquée aux extraits de charbon (6) et plus récemment de brais (7).

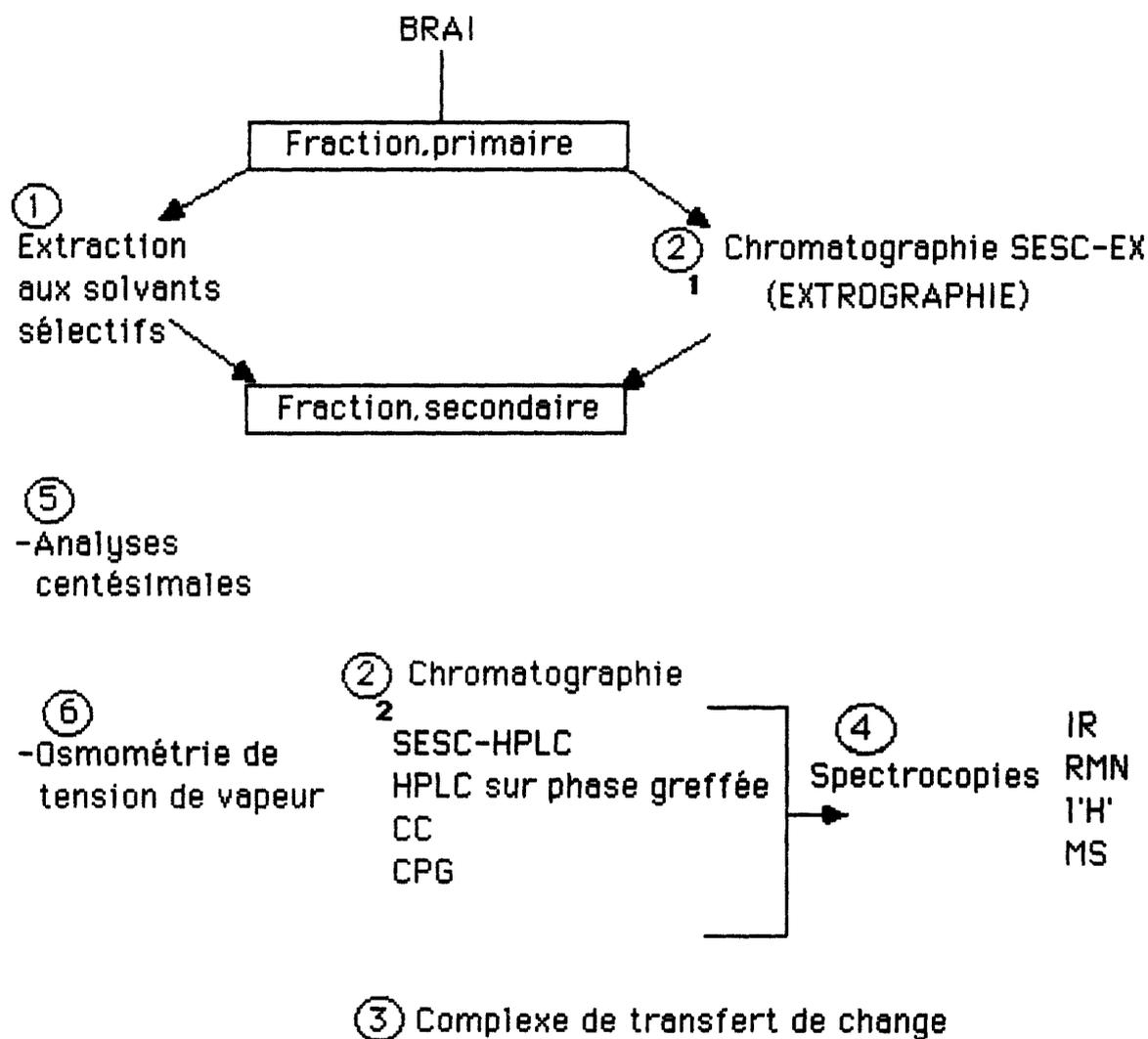
3.2 - Adaptation aux brais ex-charbon

En collaboration avec le laboratoire universitaire du Prof. CAGNIANT (Université de Metz, France), nous avons étudié l'adaptation de la méthode aux brais ex-charbon (CTP).

Au départ, 9 solvants étaient utilisés :

- Pentane
- Pentane 96 %/Toluène 4 %
- Pentane 85 %/Toluène 15 %
- CHCl_3

Figure 3: Organigramme des principales techniques d'analyses appliquées à l'étude des brais



- CHCl_3 90 %/ Et_2O 10 %
- Et_2O 97%/EtOH abs 3 %
- CH_3OH
- CHCl_3 97 %/EtOH abs 3 %
- THF

Puis l'évolution des recherches a permis de passer à 4 solvants avec une résolution acceptable. En effet, le nombre initial de fractions récupérées était particulièrement élevé (de l'ordre de 120). Cette optimisation a été possible grâce au suivi des analyses en RMN, CPG, UV, IR de chaque fraction.

3.3 - Description de la méthode

L'extrographie est une méthode simple et permet une séparation du brai brut. on obtient 4 fractions éluées et un résidu.

Il s'agit d'une combinaison des méthodes d'extraction et de chromatographie. Elle constitue une première étape de caractérisation analytique des brais dite "fractionnement primaire". (voir figure 4)

Par différentes chromatographies liquides (fractionnement secondaire), il est possible d'affiner cette séparation en classes chimiques.

Cette élution permet d'obtenir une séparation de l'échantillon initial par grandes classes de familles chimiques (voir tableau n° 2).

La Colonne (Long. : 90 cm, Diamètre int : 2,5 cm) est remplie du mélange brai (30 g) + alumine (140 g) préalablement débarassé du solvant (150 ml de CH_2Cl_2) au rotavapor. La Colonne est reliée à une pompe (1,1 bar) et on élue avec les 4 solvants.

Figure 4 : Schéma complet de fractionnement des brais.

A : Analyses :
IR, UV, GPC, SM, RMN¹H, ¹³C
VPO, An. Elem.

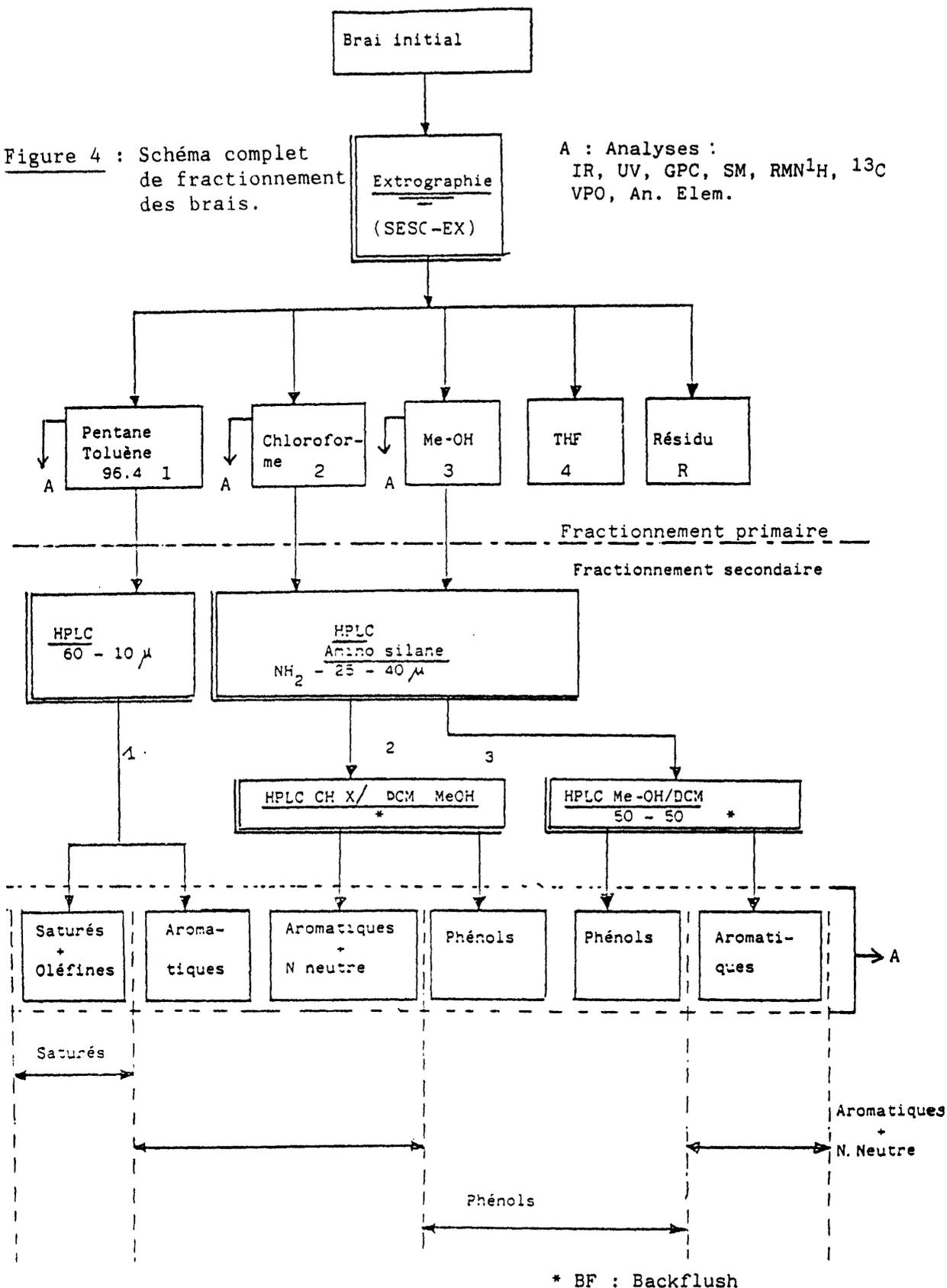


Tableau 2: Attribution des structures

Solvants	Composés attendus **
1.Pentane-toluène(96/4)	-Elution des saturés et des hydrocarbures polycycliques aromatisés
2.CHCl ₃	-Polyaromatiques très condensés, aromatiques polaires, composés azotés non basique
3.MeOH	-Phénols simples, hétérocycles azotés, hétérocycles polyfonctionnels
4.THF	- O et N basique, dérivés polyfonctionnels

** Attribution proposée sur base des résultats de la bibliographie (vérification par suivi analytique)

Tableau 3: rendements massiques de l'extrographie

	Solvant d'élution				% Extrait	résidu calculé
	PT4 %	CHCl ₃	MeOH	THF		
	1	2	3	4		
BT1	33,1	38,9	13,3	2,0	87,3	12,7
BT2	30,5	29,5	6,7	5,8	72,5	27,5
PP1	23,0	64,0	2,0	1,0	94,0	5,1
HT2	19,0	58,3	1,7	3,0	82,0	18,0
BT3	27,6	33,0	16,5	12,4	89,5	10,5

erreur < 2% Les chiffres sont en % poids.

3.4 - Comparaison Sonification-Extrographie

En comparant les méthodes d'extrographie et de sonification pour les brais, on obtient des résultats comparables. Toutefois, dans le cas du brai BT, plus de produits sont retenus sur la colonne (des phénols lourds...?)

Le tableau 3 montre les résultats obtenus en extrographie sur les brais étudiés en sonification (voir tableau 1 - chapitre 2).

3.5 - Résultats

A - Remarque générale

Les procédés de carbonisation du charbon permettent d'obtenir deux grands types de goudrons :

- les goudrons haute température (H.T) obtenus en général en cokerie à une température d'environ 1000 °C
- les goudrons basse température (B.T) obtenus par différents procédés (ex. : four à cuve Lurgi - Spülgas essai polonais, etc) à une température d'environ 600 °C.

Ceux-ci sont distillés et permettent d'obtenir deux types de brais (H.T et B.T), qui peuvent être analysés et différenciés en extrographie.

B - Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité n'est pas la même pour toutes les fractions. En effet, de par l'importance de la fraction CHCl_3 , nous avons observé des écarts de ± 2 %. Pour toutes les autres fractions, cet écart est de ± 1 %.

Mais en ce qui concerne le résultat final, l'incertitude se situe à ± 2 % sur une moyenne de deux résultats.

C - Différenciation de brais HT - BT - pétroliers

Le tableau 4 donne les rendements en poids des différentes fractions de l'extrographie pour 3 brais de nature différente. La figure 5 représente ces résultats sous forme d'histogrammes.

D - Différenciation des brais HT ou BT

De la même manière, il est tout à fait possible de différencier des brais d'une même famille HT ou BT.

Le tableau 5 donne les résultats pour les brais HT représentés en figure 6.

Le tableau 6 donne les résultats pour les brais BT représentés en figure 7.

4 - CONCLUSIONS

L'extrographie permet une amélioration des techniques éprouvées d'extraction sélectives en combinant les effets de l'extraction et de la chromatographie. C'est une nouvelle approche vers la caractérisation de la structure chimique des brais.

Le protocole expérimental s'inspirant des travaux précédents mis au point au laboratoire du Prof. D. CAGNIANT est d'une mise en oeuvre simple et permet une bonne différenciation y compris pour des produits relativement semblables.

L'étape suivante consiste à trouver des corrélations entre les histogrammes de l'extrographie et les valeurs d'usage des produits dans les différents domaines d'application.

Tableau 4 Rendement % des fractions des différents brais

	PT 4%	CHCl ₃	MeOH	THF	R
PP 2	29	59	1	4	7
CTP-HT2	23	46	2	6	23
CTP-BT1	33	39	13	2	13

Figure 5: Histogrammes des fractions pour 3 brais de nature différente

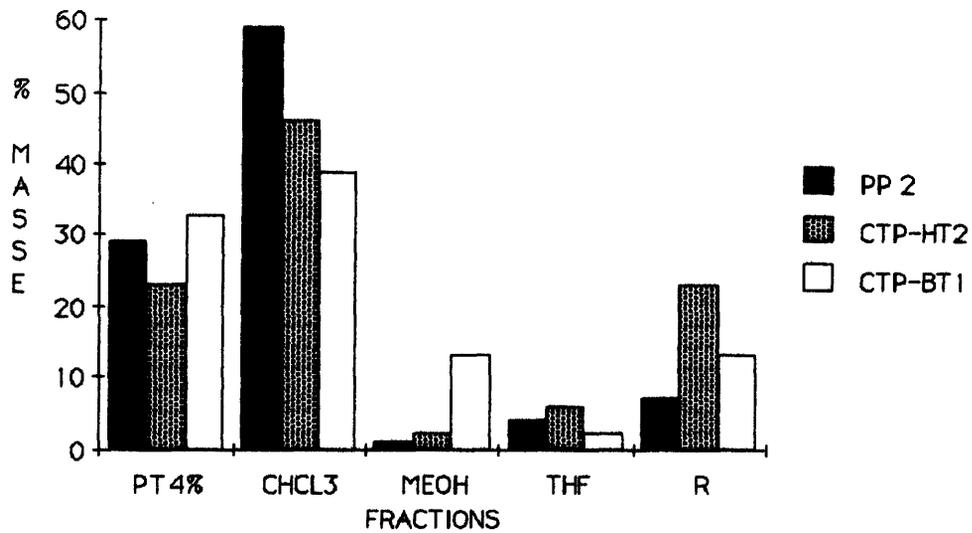


Tableau 5 Rendement % masse des brais HT.

	PT 4%	CHCl ₃	MeOH	THF	R
HT 11	21	43	2	10	24
HT 12	14	39	3	11	33
HT 13	20	42	1	5	32

Figure 6: Histogrammes des fractions des brais HT

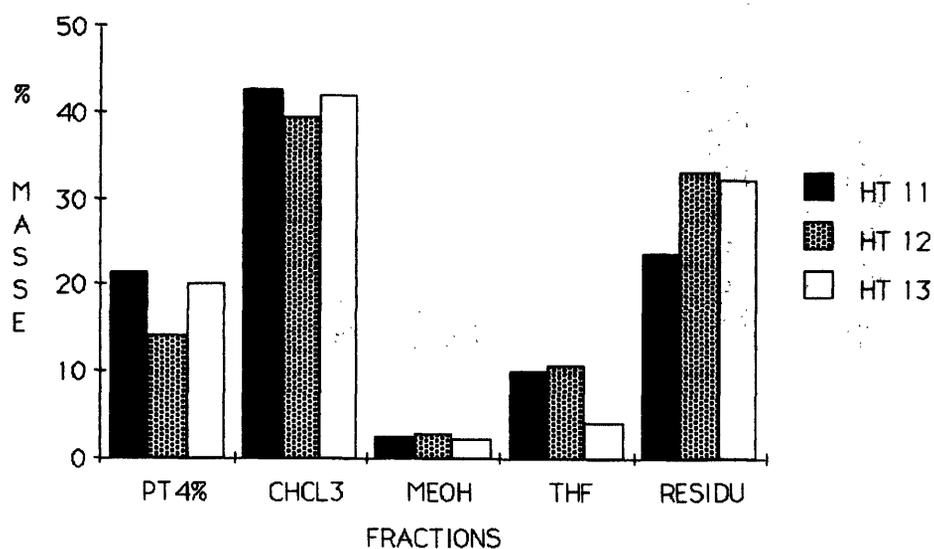
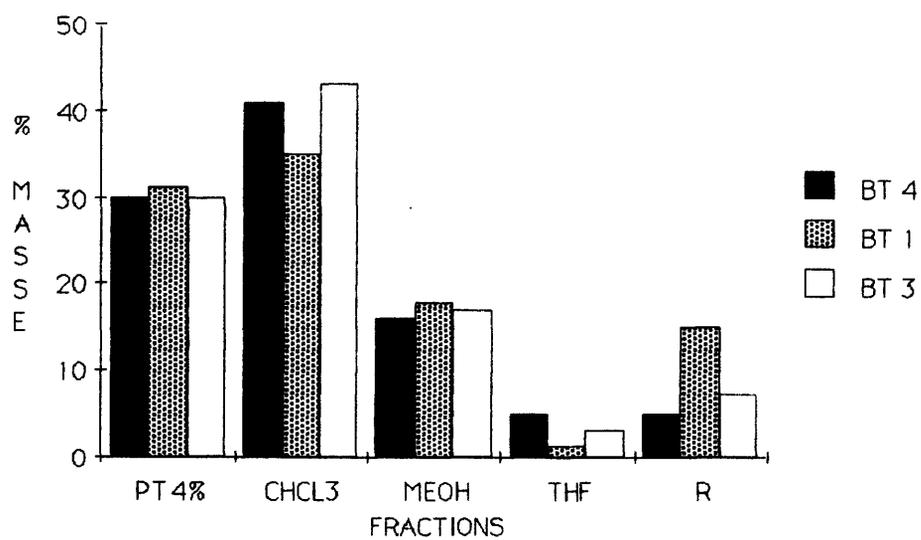


Tableau 6 Rendement % masse des brais BT.

	PT 4%	CHCl ₃	MeOH	THF	R
BT 4	30	41	16	5	8
BT 1	31	35	18	1	15
BT 3	30	43	17	3	7

Figure 7 Histogrammes des fractions des brais BT



BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. DUMAY
Thèse Université de Metz - Prof. D. CAGNIANT
30 septembre 1985
Etude analytique et valorisation des produits lourds issus des
traitements du charbon et du pétrole
- (2) HALASZ I. (Université de Saarbrücken)
ERDOEL UND KOHLE ERDGAS PETROCHEMIE
1979 - Vol 32 - p 571 (Ger.)
Extrographische Trennung der Erdölfractionen diverser Herkunft
- (3) HALASZ I., BOGDOLL B. (Université de Saarbrücken)
ERDOEL UND KOHLE ERDGAS PETROCHEMIE
1981 - Vol 34 (12) - p 549-56 (Ger.)
- (4) GP BLUMER, HW KLEFFNER, W LUCKE, M ZANDER (Rütgerswerke, RFA)
FUEL 1980, 59 (8) p 600-2 (Engl.)
Fractionation of coal tar pitch by extrography
- (5) HW KLEFFNER, GP BLUMER, W LUCKE, J PALM, M ZANDER (Rütgers)
Proc. Int. Kohlenwiss. Tag 1981, p 503-8 (Ger.)
Progresses in the characterization of primary coal products
- (6) SR MOINELO, R MENENDEZ, J BERMEJO, A GARCIA (Inst. Nat. Carbon, E)
Proc. Int. Conf. coal Sci. 1985, p 759-61 (Engl.)
Utilization of extrography for the fractionation of coal extracts

- (7) SR MOINELO, RM MENENDEZ, J BERMEJO
Fuel 1988, Vol 67 (5) p 682
Fractionation of coal derived liquids by extrography

Analyses des produits

	HT1	HT2	BT1	BT2	BT3	BT4	HT11	HT12	HT13	PP1	PP2
Point Ramol. (°C)	KS 90	KS 70	KS 64	KS 73	KS 70	RB 84	Mettler 108,2	Mettler 110,1	Mettler 110,2	KS 105	Mettler 114,5
IQ(%)	-	2,8	1,2	-	0,2	0,7	IHA 11,6	IHA 11,4	IHA 10,1	0,2	IHA 0,3
IT(%)	-	5,4	13,6	-	8,5	5,9	36,3	33,6	33,9	10,7	3,4
CFS(%)	-	26,2	20,7	-	27,3	-	54,6	57,8	55,9	-	41,3
C(%)	92,4	91,9	83,6	87,1	84,3	84,7	93,0	93,4	92,9	91,4	92,2
H(%)	4,4	4,6	7,7	6,7	6,1	6,4	4,9	4,9	4,8	6,0	7,1
O(%)	0,7	1,5	5,6	1,0	6,7	6,1	0,2	0,1	0,4	0,2	traces
S(%)	2,3	0,5	0,5	3,3	0,5	0,9	0,5	0,5	0,5	1,0	0,3
Cendres(%)	-	0,3	0,7	0,6	0,4	0,2	0,3	0,5	0,4	0,2	0,4

2 D - VERKOKUNGSMODELL :

BERUICKSICHTIGUNG DER GAS - DAMPF - STROMUNG

W. KLOSE (Univ.-Prof. Dr.-Ing.),

G. NOWACK (wiss. Mitarb.)

FG Thermodynamik, FB 15
Universität - GH Kassel
Mönchebergstr., 7
D - 3500 Kassel



Zusammenfassung:

Klose und Vervuert /1/ entwickelten ein 2D-Verkokungsmodell unter Vernachlässigung des konvektiven Wärmetransports. Dieses Modell wird, beginnend bei der Beschreibung des konvektiven Stofftransports im porösen Besatz, erweitert. Folgendes Vorgehen wird dabei gewählt: ein Modell für die Gas-Dampf-Strömung durch isotrope, poröse Medien wird aufgestellt; der Druckverlust wird durch den empirischen Ansatz von Ergun /2/ erfaßt. Durch variabel ausgelegte Randbedingungen der Impulsbilanz wird die Spaltbildung während des Verkokungsprozesses modelliert. Mit der aus der Impulsbilanz bestimmten Stromfunktion werden der Druck und mit diesem wiederum die Geschwindigkeitsfelder der Gase berechnet. Durch Anwendung der Gleichung von Darcy auf die gewonnenen Größen erhält man die Permeabilität. Um die Gasströmung im Koksofen darzustellen, werden die notwendigen Daten zu einer beliebigen Zeit im Verkokungsmodell abgefragt. Mit diesen Werten wird die Strömung einer Gasmischung Methan/Wasserstoff modelliert.

Es wird angestrebt, aus der Porosität und der Porenradialverteilung (bimodale Verteilung) die Permeabilität zu bestimmen. Basierend auf den Überlegungen von Stinchcombe /3/ wird die Porengeometrie mit einem Bethe-Netzwerk modelliert.

Die Einbindung des Gasströmungsmodells in das umfassende Verkokungsmodell unter Berücksichtigung einer Mehrkomponenten-Gasmischung, der Permeabilität in der plastischen Zone und der Strömung durch die Risse im Koks und im Spalt zwischen Besatz und Wände wird in einem Flußbild dargestellt.

1. Einführung

Für ein umfassendes physiko-chemisches Verkokungsmodell wird der komplexe Verkokungsprozeß in eine Reihe von Teilprozessen zerlegt.

Abb. 1: Vereinfachtes Verknüpfungsschema des Verkokungsmodells.

Durch Lösung der Energiebilanz berechnet das Wärmetransportmodell zweidimensionale Temperaturfelder im Verkokungsreaktor. Folgende Phänomene schließt die Modellierung ein: Aufheizung des feuchten Besatzes auf Siedetemperatur des Wassers, Massenverlust des Besatzes durch die Pyrolyse, Anfangsschüttdichtevertelung. Die von den Zustandsgrößen abhängigen Stoffwerte werden durch allgemeingültige, physikalische Grundlagenmodelle beschrieben.

Das Modell führt auf eine diesem Verkokungsprozeß zugrunde liegende nichtlineare, parabolische Differentialgleichung zweiter Ordnung mit Quellterm

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda \nabla T) + \nabla (\rho \bar{c} T \underline{v}) + q_E , \quad (\text{Gl. 1})$$

die mittels implizitem Differenzenverfahren gelöst wird. Die flüchtigen Bestandteile, die bei der Pyrolyse abgespalten werden, werden in drei Komponenten aufgeteilt: primäre flüchtige Bestandteile, Methan und Wasserstoff.

Das Verkokungsmodell wurde in umfangreichen Parameterstudien auf seine Eignung getestet. Dabei wird das Bilanzgebiet in mindestens 80 x 100 Stützstellen aufgeteilt, um so die Fehler in der numerischen Berechnung kleiner 1 % zu halten. Nur mit diesem erheblichen rechnerischen Aufwand kann z. B. die Wanderung der plastischen Zone von der Wand hin zur Ofenmitte wie von der Grenzfläche Gassammelraum/Besatz nach unten hinreichend genau beschrieben werden.

2. Gasströmung durch isotropen, porösen Besatz

Nach dem Ansatz von Darcy gilt für schleichende Strömung durch poröse Stoffe:

$$\underline{\phi}_v = - \frac{K}{\eta} \nabla p \quad (\text{Gl. 2})$$

mit $\underline{\phi}_v$: auf den Gesamtquerschnitt bezogenen
Volumenstrom

η : Viskosität des Fluids

K : Permeabilität

∇p : Druckgradient

Die Permeabilität ist nur von Stoffeigenschaften des porösen Mediums abhängig.

Modifiziert für poröse Medien, die von idealen Gasen durchströmt werden:

$$\nabla p^2 = - \frac{\eta}{K} \frac{p_0 T}{\rho_0 T_0} \underline{\phi}_m \quad (\text{Gl. 3})$$

mit

$\underline{\phi}_m$: Stofffluß

Bei schleichenden Strömungen dominieren viskose Energieverluste; wird der Durchsatz erhöht, nimmt der Einfluß der kinetischen Energieverluste zu. Daher stellte Ergun als Erweiterung der Gleichung von Darcy folgende empirische Beziehung auf (ideale Gase als Fluid):

$$\nabla p^2 = - (F_1 + F_2 / \underline{\phi}_m) \underline{\phi}_m \quad (\text{Gl. 4})$$

mit F_1, F_2 : empirische Größen für viskose bzw. kinetische Energieverluste. Die kinetischen Energieverluste sind vom Betrag des Stoffflusses abhängig. Nach den Messungen von Ergun sind F_1, F_2 proportional abhängig von der Porosität ϵ , dem mittleren Partikeldurchmesser d_p und von Stoffwerten des Fluides. Die Beziehung ist nur auf isotrope Medien anwendbar.

Zur Modellierung der Gasströmung durch ein isotropes, quasi-homogenes, zweidimensionales Bilanzgebiet wird die Gleichung von Ergun als Impulsbilanz aufgestellt. Die Ränder werden entweder als freie Oberflächen (wie zwischen Besatz und Gassammelraum) oder als geschlossene Oberflächen (feste Wand) modelliert.

Beschreibende Differentialgleichungen:

$$\text{Stoffbilanz: } \nabla \cdot \underline{\phi}_m = q \quad \text{mit } q : \text{Reaktionsgeschw.} \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\text{Impulsbilanz: } \nabla p^2 = -(F_1 + F_2 |\underline{\phi}_m|) \underline{\phi}_m \quad (\text{Gl. 6})$$

Randbedingungen:

$$\text{Ofenmitte: } x=0 \quad \forall y : \frac{\partial \underline{\phi}_m}{\partial y} = 0 \quad (\text{Gl. 7a})$$

$$\text{Boden: } \forall x \quad y=0 : \frac{\partial \underline{\phi}_m}{\partial x} = 0 \quad (\text{Gl. 7b})$$

$$\text{Gassammelraum: } \forall x \quad y=H : \frac{\partial \underline{\phi}_m}{\partial x} = 0 \quad (\text{Gl. 7c})$$

$$\text{Wand: } x=\frac{B}{2} \quad \forall y : \frac{\partial \underline{\phi}_m}{\partial y} = 0 \quad \text{für geschl. Oberfl.} \quad (\text{Gl. 7d})$$

$$\frac{\partial \underline{\phi}_m}{\partial x} = 0 \quad \text{nach Spaltb.}$$

Abb. 2: Bilanzgebiet des Verkokungsreaktors

H: Höhe; B: Breite; Koordinatenursprung: Ofenmitte/
Boden

Nach Elimination des Druckes und Einführung der Stromfunktion ψ :

$$\phi_x = - \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (\text{Gl. 8})$$

(ϕ_x, ϕ_y : Komponenten von $\underline{\phi}_m$)

$$\phi_y = \frac{\partial \psi}{\partial x} - \alpha$$

mit

$$\alpha := \int_0^y q(x, y') dy' \quad (\text{Gl. 9})$$

ergibt sich die Feldgleichung für die Stromfunktion zu:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) A + B + C \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + D = 0 \quad (\text{Gl.10})$$

A - D : Funktionen in Abhängigkeit von ψ , α , F_1 , F_2 , x , y

Zur Lösung der nichtlinearen elliptischen Differentialgleichung 2.Ordnung wird das sukzessive Überrelaxationsverfahren (SOR) verwendet. Ein optimaler Iterationsparameter muß wegen der Nichtlinearität der Differentialgleichung durch Probieren gefunden werden. Abgebrochen wird, falls der Fehler an jeder Stelle des Bilanzgebietes 6 Zehnerpotenzen kleiner ist als die Stromfunktion.

Druck und Geschwindigkeit:

Der Druck ist zur Bestimmung der Geschwindigkeitsfelder notwendig. Die Impulsgleichung wird in der Weise modifiziert, daß sich eine elliptische Differentialgleichung vom Poisson-schen Typ ergibt.

$$\nabla^2 (p^2) = RS \quad (\text{Gl.11})$$

Die rechte Seite der Impulsbilanz (RS) ist eine Funktion der Stromfunktion und der empirischen Größen der Ergungleichung. Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt nach der Methode von Schwarztrauber; die Randwerte werden durch Integration der Druckgradienten $\partial p^2 / \partial x$ und $\partial p^2 / \partial y$ bestimmt, bzw. an den freien Oberflächen der atmosphärische Druck vorgegeben.

Die Geschwindigkeitsfelder werden mit der Zustandsgleichung für ideale Gase berechnet.

Stromlinien-, Druck- und Geschwindigkeitsfelder von 4 Modellfällen:

An vier Fällen unterschiedlicher Poren-, Quellen- und Senkenverteilung wie Reaktionsgeschwindigkeit soll die Leistungs-

fähigkeit des Modells für die stationäre Gasströmung durch isotrope Medien in einem Reaktor überprüft werden. Um dabei die Ergebnisse mit anderen Literaturquellen vergleichen zu können, werden Daten von Voller /4/ übernommen:

Für alle vier Fälle gleiche Eingabewerte:

Breite 5m ; Höhe 10m

Temperaturfeld: $\theta = 1. - (0,5341 + 0,1942 \eta) (1 - \xi)$

mit: $\theta = (T - T_0) / (T_{\max} - T_0)$; $T_0 = 293.15^\circ\text{C}$; $T_{\max} = 1323^\circ\text{C}$

ξ, η : dimensionslose x,y - Koordinaten (s. Abb. 2)

η_{Gas} : Viskosität Wasserdampf

$d_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{m}$

Fall A:

Reaktionsgeschw.	$q(\xi, \eta) = 1 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,5$	$\forall \eta$
Porosität	$\epsilon = 0,5$	$\forall \xi$	$\forall \eta$

Fall B:

Reaktionsgeschw.	$q(\xi, \eta) = 1 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,9$	$\forall \eta$
Porosität	$\epsilon = 0,5$	$\forall \xi$	$\forall \eta$

Fall C:

Reaktionsgeschw.	$q(\xi, \eta) = 1 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,9$	$\forall \eta$
Senken	$q(\xi, \eta) = -0,2 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,8$	$\forall \eta$
	$q(\xi, \eta) = -0,1 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,7$	$\forall \eta$
	$q(\xi, \eta) = -0,05 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,6$	$\forall \eta$
Porosität	$\epsilon = 0,5$	$\forall \xi$	$\forall \eta$

Fall D:

Reaktionsgeschw.	$q(\xi, \eta) = 1 \text{ kg/(ms)}$	$\xi = 0,5$	$\forall \eta$
Porosität	$\epsilon = 0,35$	$\xi \leq 0,5$	$\forall \eta$
	$\epsilon = 0,5$	$\xi > 0,5$	$\forall \eta$

Ergebnisse:

Die Stromfunktion wird überprüft, indem die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit der austretenden Gasmenge an der freien Oberfläche verglichen wird.

Die Gasmengen stimmen immer bis auf 1% Abweichung überein.

Abb.3 Fall A: Stromfunktion

eigene Rechnung: — ; Voller : ---

zu Abb.3:

An den geschlossenen Rändern besitzt ψ konstante Werte, hier zu Null gesetzt. Das Integral über ψ an der freien Oberfläche ist ebenfalls gleich Null. An der warmen Seite (hier rechte Hälfte der Abbildung) ist der Stoffstrom etwas größer als an der kalten Seite: Temperatureinfluß.

Gestrichelt wurden Stromlinien von Voller eingezeichnet; er erfaßte nicht die Verhältnisse in der Quellzone, sonst aber weitestgehende Übereinstimmung.

Abb.4 Fall A: Y-Komponente der Geschwindigkeit

Abb.5 Fall A: X-Komponente der Geschwindigkeit

Abb.6 Fall A: Betrag der Geschwindigkeit

zu Abb. 4-6:

Voller berechnet nur die Stromfunktion; daher ist ein Vergleich nicht möglich. Die maximalen Geschwindigkeitswerte liegen in der Größenordnung von 10m/s bei Austritt aus der freien Oberfläche oberhalb der plastischen Zone.

Abb.7 Fall B: Stromfunktion

Abb.8 Fall C: Stromfunktion

Abb.9 Fall D: Stromfunktion

zu Abb. 7-9:

Das Gebiet maximaler Einschnürung der Stromlinien liegt immer innerhalb der Quellzone.

3. Strömungsfeld im anisotropen, porösen Besatz

Durch die Bildung von sich zur Wand hin öffnenden Rissen muß der Halbkoks als anisotroper, poröser Besatz beschrieben werden. Die Permeabilität besitzt dann im Halbkoks in horizontaler Richtung ein Maximum, in vertikaler Richtung ein Minimum. Der Permeabilitätstensor ist somit folgendermaßen besetzt:

$$\underline{k} = \begin{pmatrix} k_{11} & 0 \\ 0 & k_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl.12})$$

Die Gleichung von Darcy für anisotrope Medien:

$$\nabla^2 p = - \frac{\eta T}{\underline{\tilde{k}}} \phi_m \quad \text{mit} \quad \underline{\tilde{k}} = \underline{k} \frac{\rho_o T_o}{p_o \eta T} = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1 & 0 \\ 0 & \tilde{k}_2 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl.13})$$

Äquivalent zum Vorgehen im isotropen Fall ergibt sich nach Elimination des Druckes eine Feldgleichung für die Stromfunktion. Als Sonderfall enthält sie für $\tilde{k}_1 = \tilde{k}_2$ den isotropen Fall und läßt sich somit leicht überprüfen.

Abb. 10: Stromfunktion für $\tilde{k}_2 = 0,001 \tilde{k}_1$
sonst Werte vom Fall A, isotrop
anisotrop: — ; isotrop: ---

zu Abb.10:

Die oberen, äußeren Teile der Graphen flachen im anisotropen Fall im Vergleich zum isotropen Fall ab.

4. Isotropes Strömungsfeld im Verkokungsreaktor

Bisher wurden die Eingabegrößen frei vorgegeben; jetzt wird die Geometrie und die Porositätsverteilung schrittweise realistischen Verhältnissen angepaßt.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Permeabilität, insbesondere in der plastischen Zone, zu bekommen, wird sie aus einem Vergleich der Gleichungen von Darcy und Ergun bestimmt:

$$k = \frac{\rho_o T}{\rho_o T_o} \cdot \frac{\eta}{(F_1 + F_2 |\eta_m|)} \quad (\text{Gl.14})$$

Die Permeabilität sinkt in der plastischen Zone im Vergleich zur Schüttung um circa 5 Zehnerpotenzen ab.

Abb. 11: Permeabilitätsmessungen von Wagner /5/

Mit der Ergungleichung läßt sich dieser 'Sprung' durch ein entsprechendes Absenken der Porosität bei Überlagerung der gegebenen Porosität durch eine Verteilungsfunktion modellieren.

Abb. 12: Koksofen: Stromfunktion
Reaktionsgeschw. 1 kg/(ms)
 $\epsilon=0,5$ (bei Überlagerung durch Verteilungsfunktion)

Abb. 13: Koksofen: Betrag der Geschwindigkeit

Abb. 14: Koksofen: Permeabilität

zu Abb. 12-14:

Die Permeabilität sinkt in der plastischen Zone um fünf Zehnerpotenzen auf 10^{-15}m^2 ; der Stoffstrom wird aus der plastischen Zone zur kalten Seite hin abgedrängt; die Geschwindigkeit an der freien Oberfläche besitzt zwei Maxima.

5. Strömungsfeld im Verkokungsreaktor zu einer vorgewählten Zeit

Bei höheren Temperaturen spalten sich im Halbkoks Methan und Wasserstoff ab. Um die Strömung der beiden Komponenten zu modellieren, werden im 2D-Verkokungsmodell die Temperatur, die Reaktionsgeschwindigkeiten von CH_4 und H_2 , sowie die Porosität berechnet.

Abb. 15: Methan/Wasserstoff: Stromfunktion
Abbruch nach 8h

zu Abb. 15:

die plastische Zone, die durch das Temperaturfeld bestimmt wird, liegt bei $x=0,08\text{m}$.

6. Permeabilität eines Feststoffes mit bimodaler Porenverteilung

Ein Netzwerkmodell für die Porentopologie beschreibt den Zusammenhang zwischen Stofftransport und der sehr komplexen Porenstruktur. Dem hier vorzustellenden Modell liegt ein Bethe-Netzwerk zugrunde.

Abb. 16: Bethe-Netzwerk für $z=3$

Für ein Bethe-Netzwerk ist die Koordinationszahl z maßgeblich. Dabei können die Länge wie der Querschnitt der Poren (Zweige

des Netzes) beliebig variiert werden. Das Netzwerk erfaßt keine Sack- oder Verschlüßporen. Diese Eigenschaft macht das Modell für die Bestimmung der Permeabilität interessant, da so nur die Kenntnis der Gesamtporosität, der Koordinationszahl und der Porenradienverteilung notwendig ist.

Algorithmus zur Bestimmung des effektiven Transportkoeffizienten D_{eff} .

Stinchcombes Arbeit /3/ folgend ergibt sich:

$$D_{\text{eff}} = - (z-1)/(z-2) C'(0) \quad (\text{Gl.15})$$

mit $C(x)$ als Lösung einer nichtlinearen Integralgleichung. Für den lokalen Transportkoeffizienten ist das treibende Gefälle der Druckgradient. Stinchcombe arbeitet mit normierten Verteilungsfunktionen für die lokalen Transportkoeffizienten D_1

$$G(D_1(r)) = (1-\varepsilon) \delta(D_1(r)) + \varepsilon F(D_1(r)) \quad (\text{monomodale Verteilung})$$

mit $\delta(D_1(r))$: Dirac-Delta-Funktion

$F(D_1(r))$: normierte Porenradienverteilungs-Funktion

und

$$G(D_1(r)) = (1-\varepsilon_\mu - \varepsilon_M) \delta(D_1(r)) + \varepsilon_\mu \delta(D_1(r) - D_{1,\mu}) + \varepsilon_M F_M(D_1(r)) \quad (\text{bimodale Verteilung})$$

mit den Indizes: μ, M : Mikro-, Makro- Porenradienverteilung

Erste Rechnungen zeigen, daß die mit dem Modell bestimmten Stofftransportkoeffizienten gut mit gemessenen Permeabilitätskoeffizienten übereinstimmen. Dabei wird für die Mikroporenverteilung $z_\mu = 7$ angesetzt, was durch Messungen von Dutta /6/ bestätigt wird. Bei der Bildung des Gesamtmodells muß berücksichtigt werden, daß sich z mit dem Ort ändert, und bei der Beschreibung der Mikro- und Makroporenverteilung unterschiedliche Koordinationszahlen verwendet werden. Für die ganz anders gearteten physikalischen Vorgänge in der plastischen Zone ist das Netzwerkmodell nicht anwendbar (Blasendispersion).

7. Ausblick

Die Modelle für die Strömung durch porösen Besatz wie zur Berechnung der Permeabilität eines porösen Stoffes wurden vorgestellt und überprüft. Sie sind geeignet zu Beschreibung der Strömungsvorgänge im Verkokungsreaktor.

Abb. 17: Flußbild zur Einbindung des Stofftransportes in das 2D-Verkokungsmodell

Zur exakten Berechnung der Strömung ist die detaillierte Modellierung der Stofftransporteigenschaften des Besatzes unter Einschluß experimenteller Ergebnisse notwendig.

8. Literatur

- /1/ Klose, W.; Vervuert, M.: Zum zweidimensionalen Wärmetransport bei chemisch-kinetisch veränderlichen Stoffwertefunktionen.
Wärme-Stoffübertragung 20(1986), S.347
- /2/ Ergun, S.: Fluid flow through packed columns.
Chemical Engineering Progress 48(1952), S. 89 - 94
- /3/ Stinchcombe, R. B.: Conductivity and spin ware in disordered systems - an exactly soluble model.
J Phys. C: Solid State Phys. 7(1974), S. 175 - 203
- /4/ Voller, V.R.; et al.: Mathematical models of the thermal decomposition of coal:
5. Distribution of gas flow in a coke oven charge.
Fuel 62(1983), S.562-566
- /5/ Wagner, J.: Compressive strength of coke and gas permeability of coal and semicoke in in-situ gasification conditions.
Proceedings 1985 Intern. Conf. Coal Science, Sydney, p. 865 - 868
- /6/ Dutta, S.; Wen, S. Y.; Belt, R. J.: Reactivity of coal and char
1. in carbon dioxide atmosphere.
Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev. 16(1977), p. 20 - 30

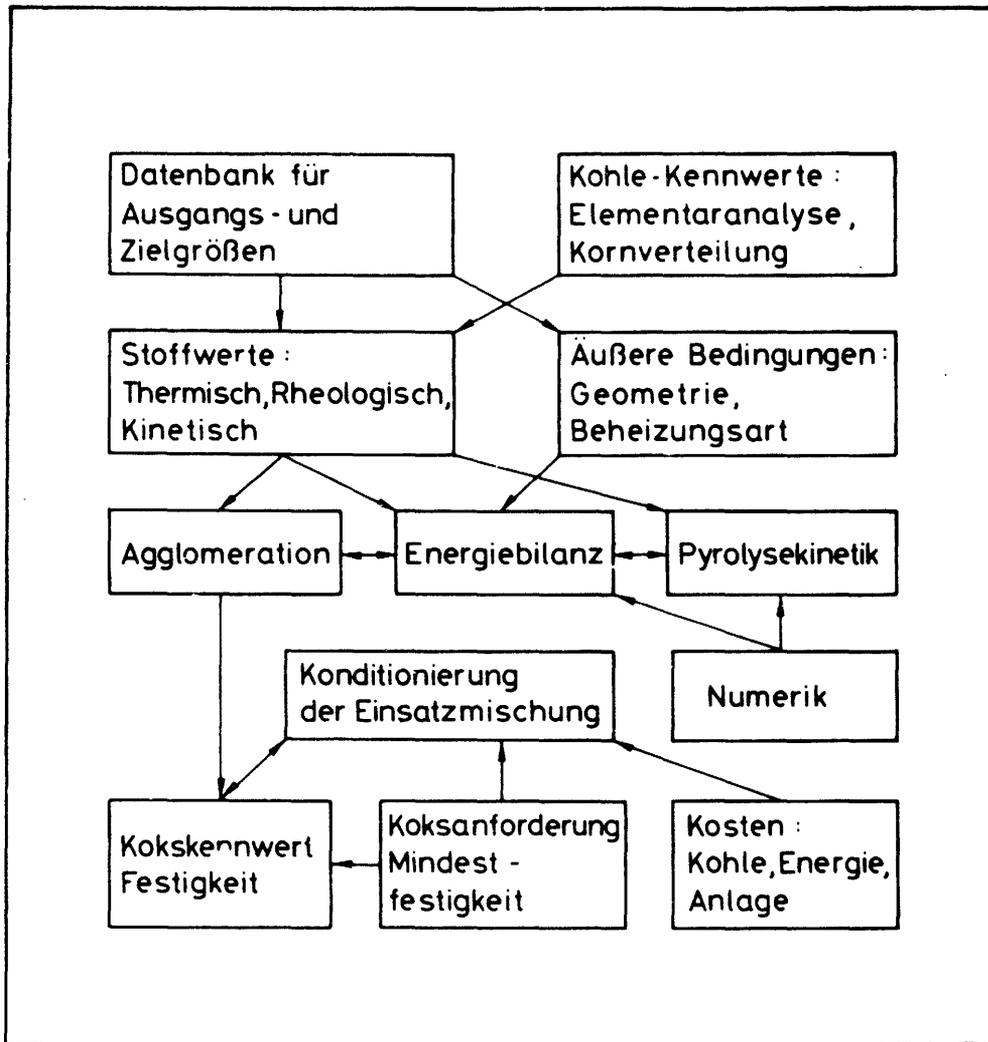


Abb. 1: Vereinfachtes Verknüpfungsschema des Verkokungsmodells.

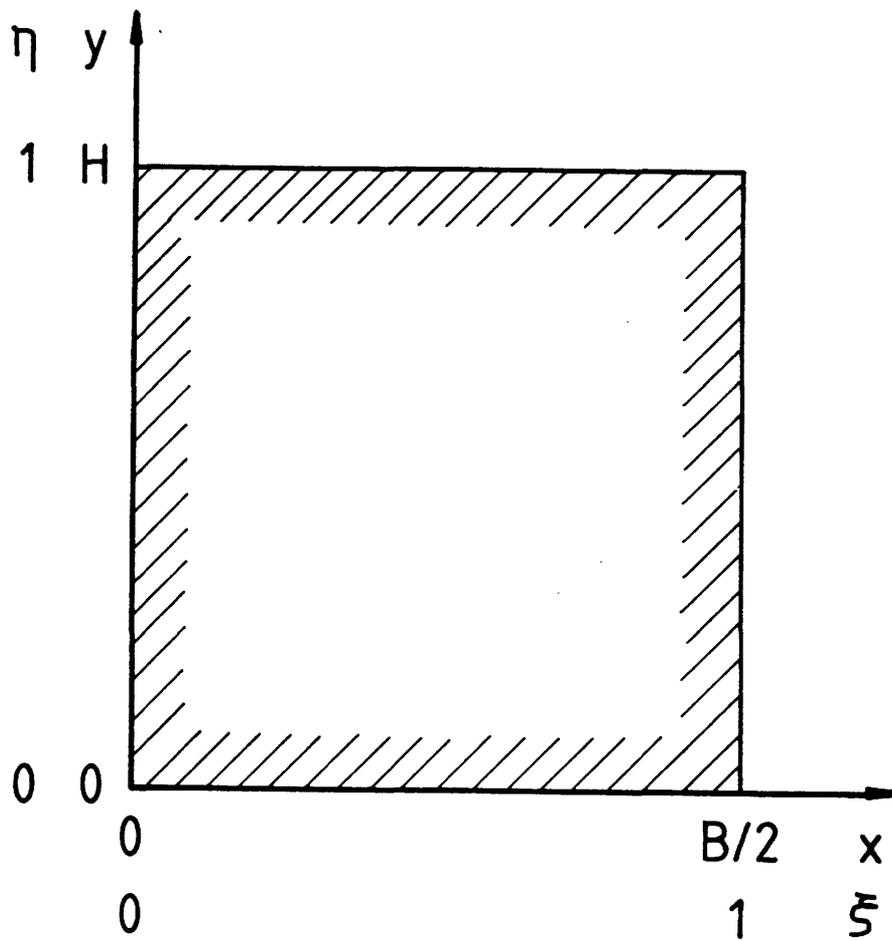


Abb. 2: Bilanzgebiet des Verkokungsreaktors
 H: Höhe; B: Breite
 Koordinatenursprung: Ofenmitte/Boden
 x, y : dimensionsbehaftete Koordinaten
 ξ, η : dimensionslose Koordinaten

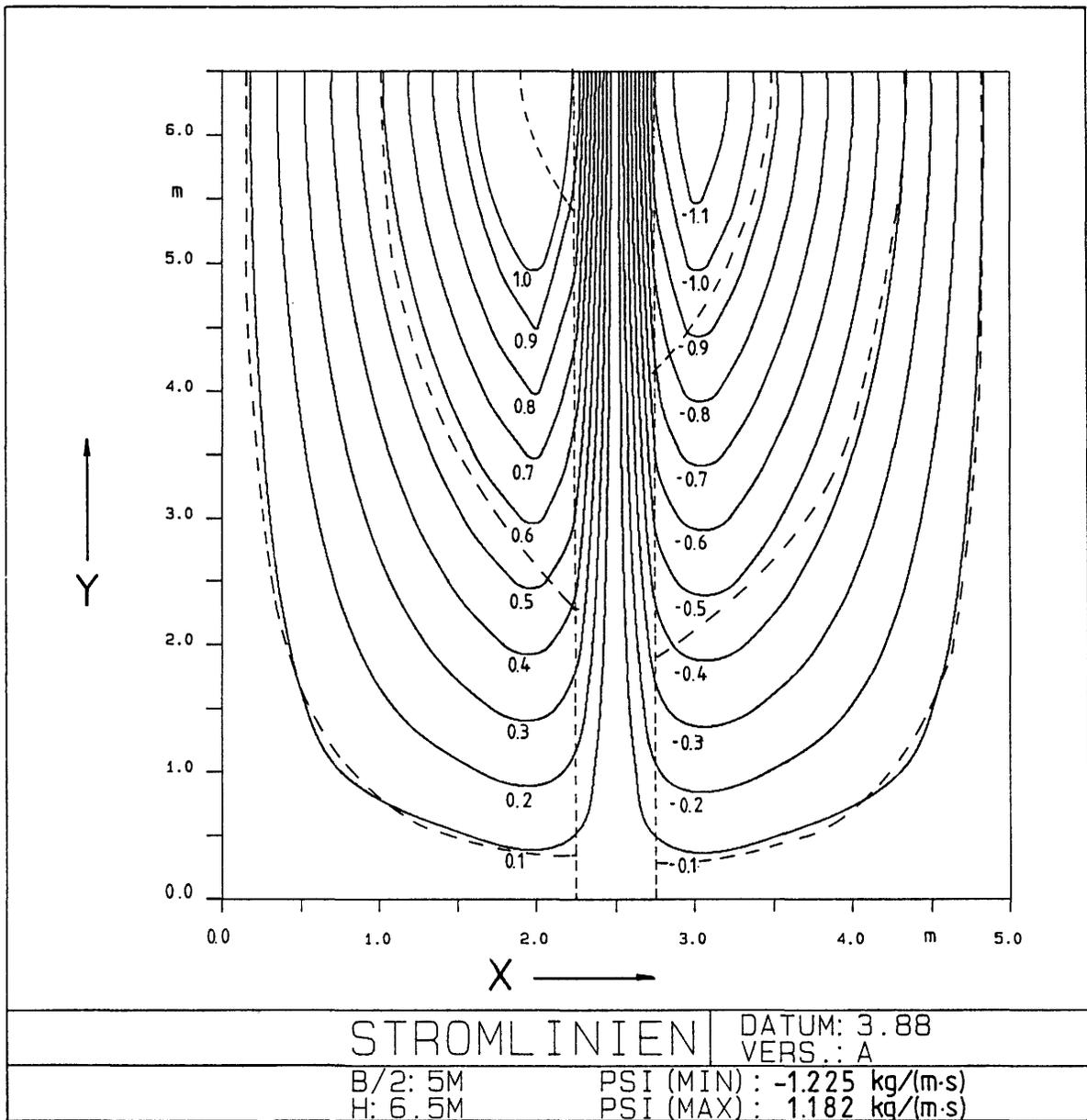


Abb. 3: Fall A: Stromfunktion
eigene Rechnung: — ; Voller : ---

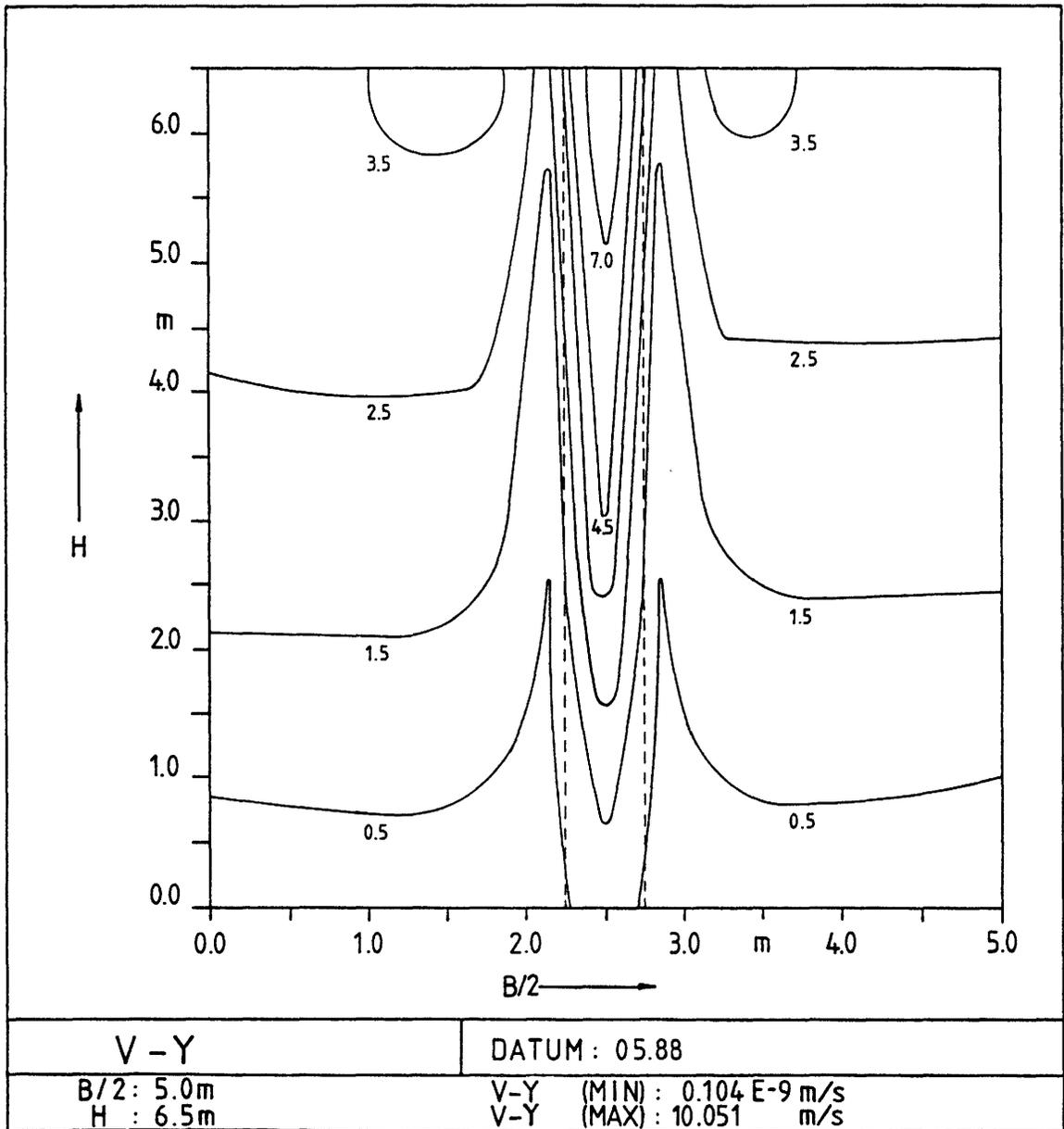


Abb. 4: Fall A: Y-Komponente der Geschwindigkeit

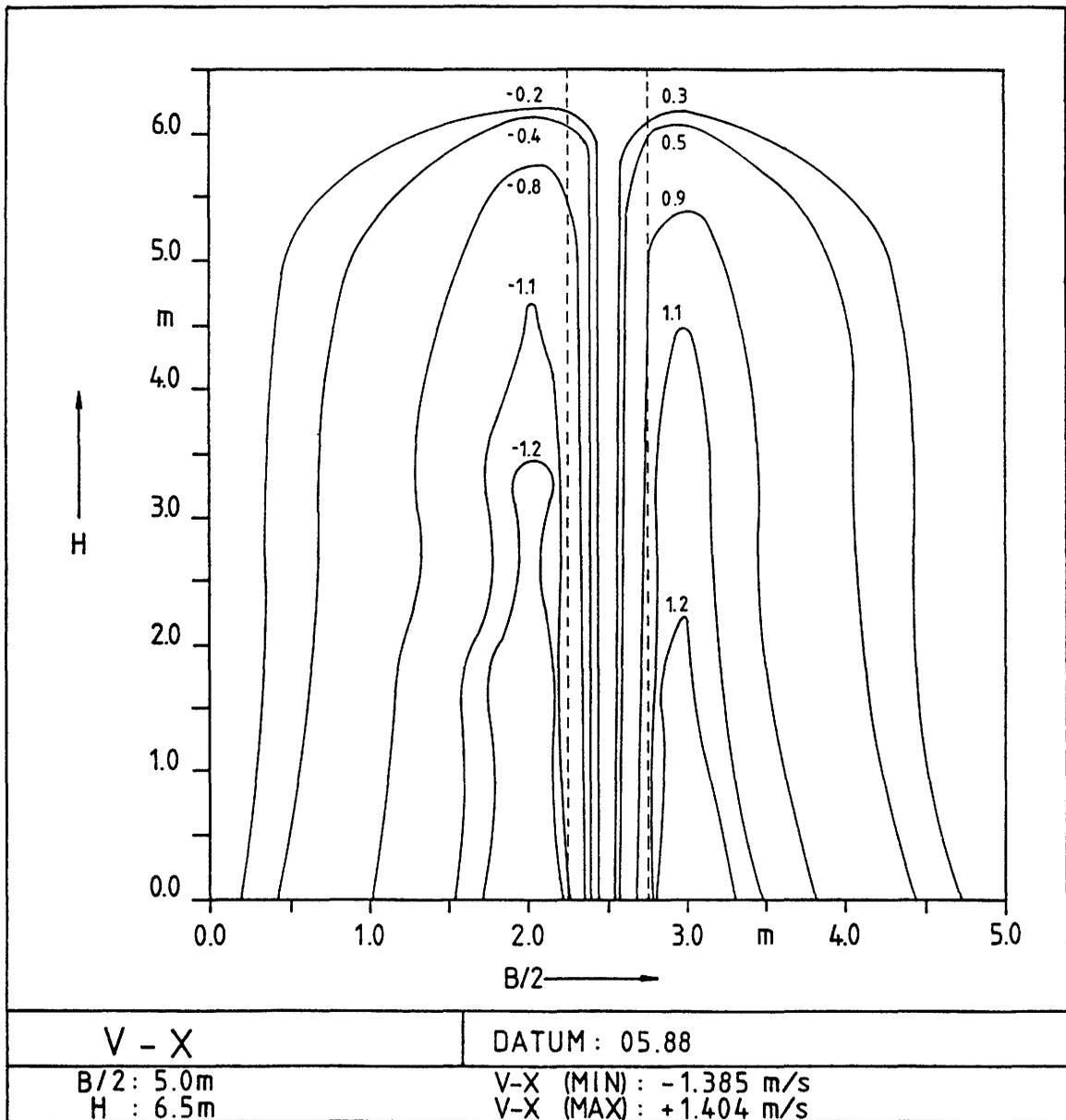


Abb. 5: Fall A: X-Komponente der Geschwindigkeit

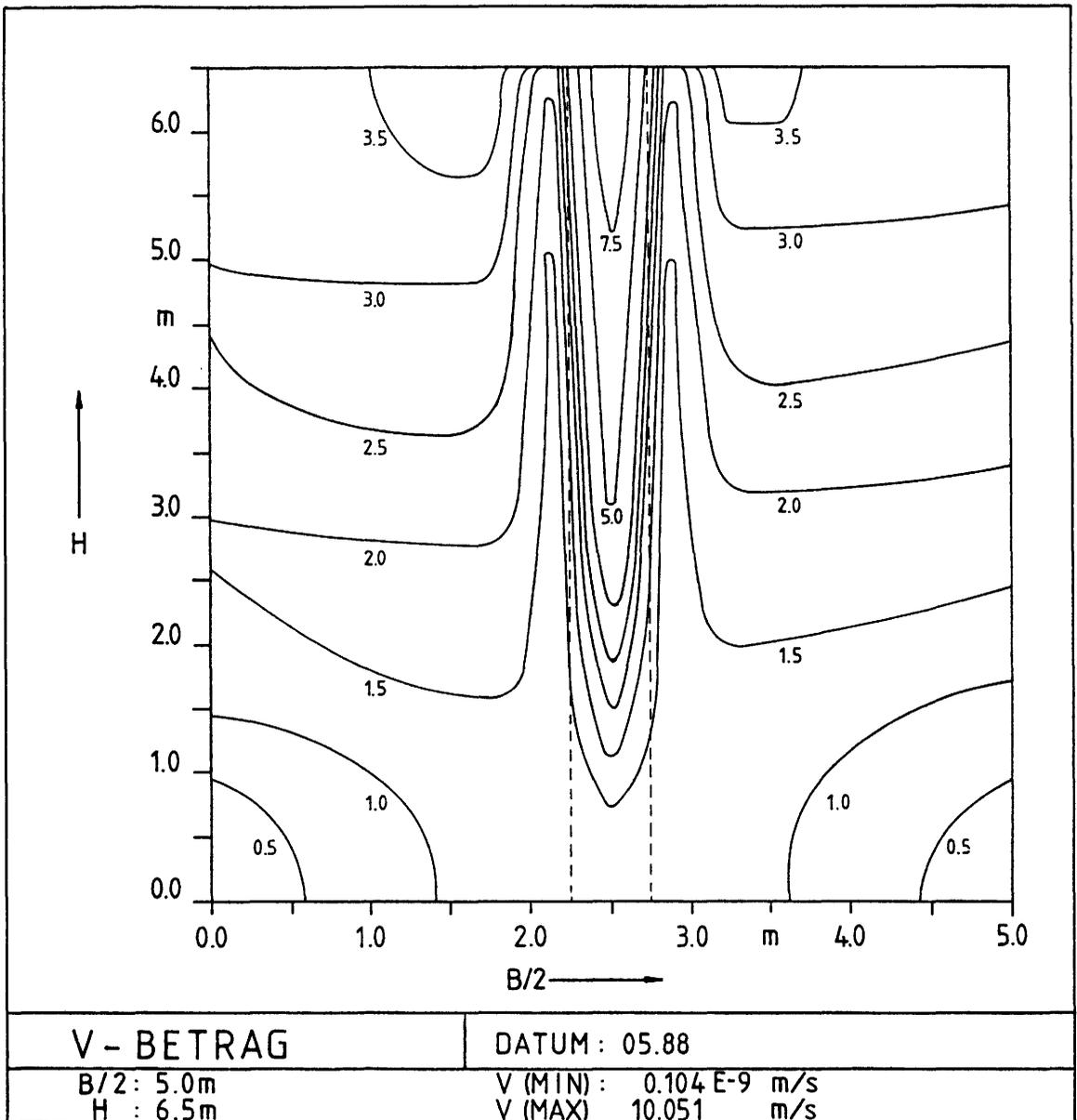


Abb. 6: Fall A: Betrag der Geschwindigkeit

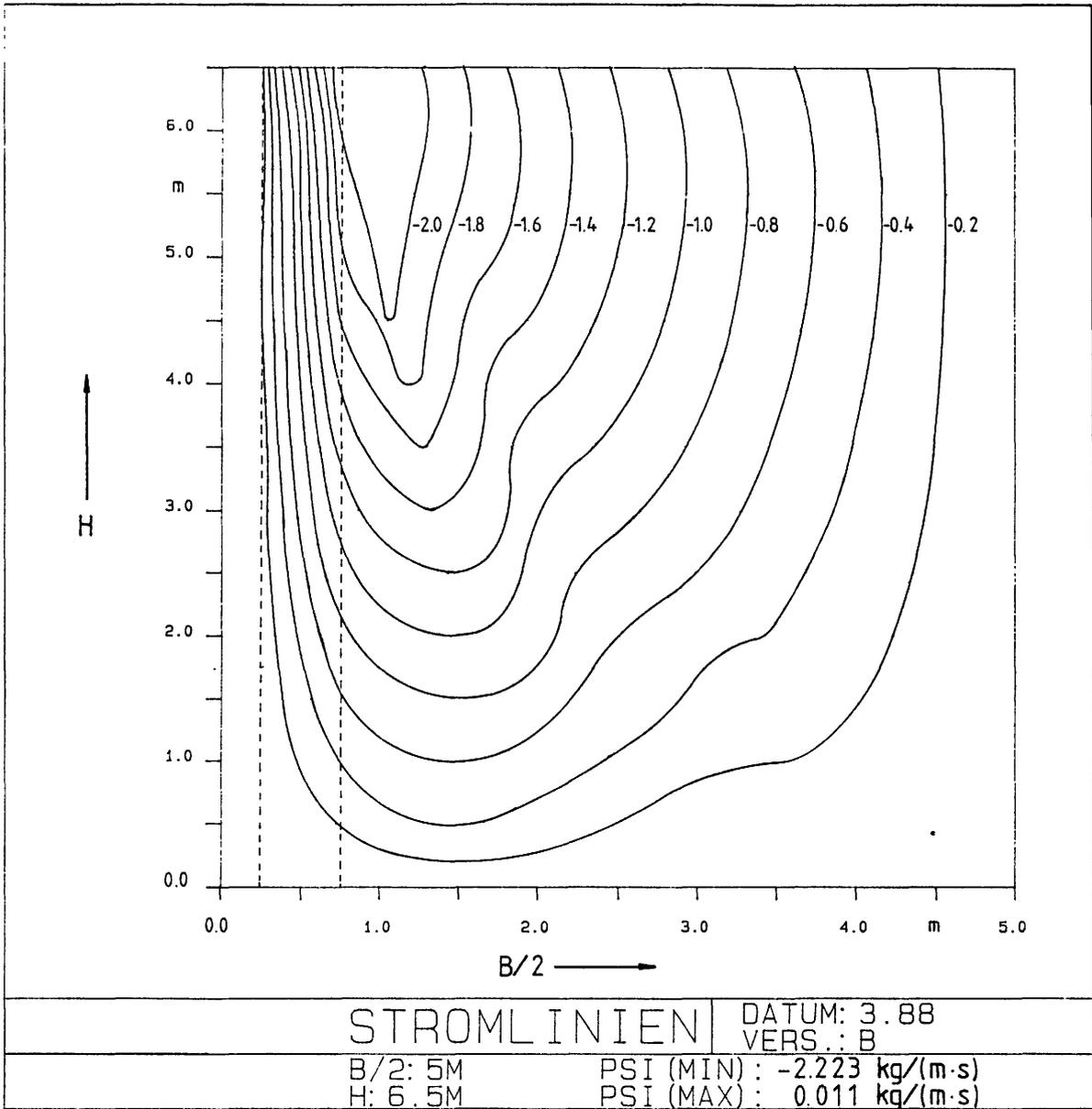


Abb. 7: Fall B: Stromfunktion

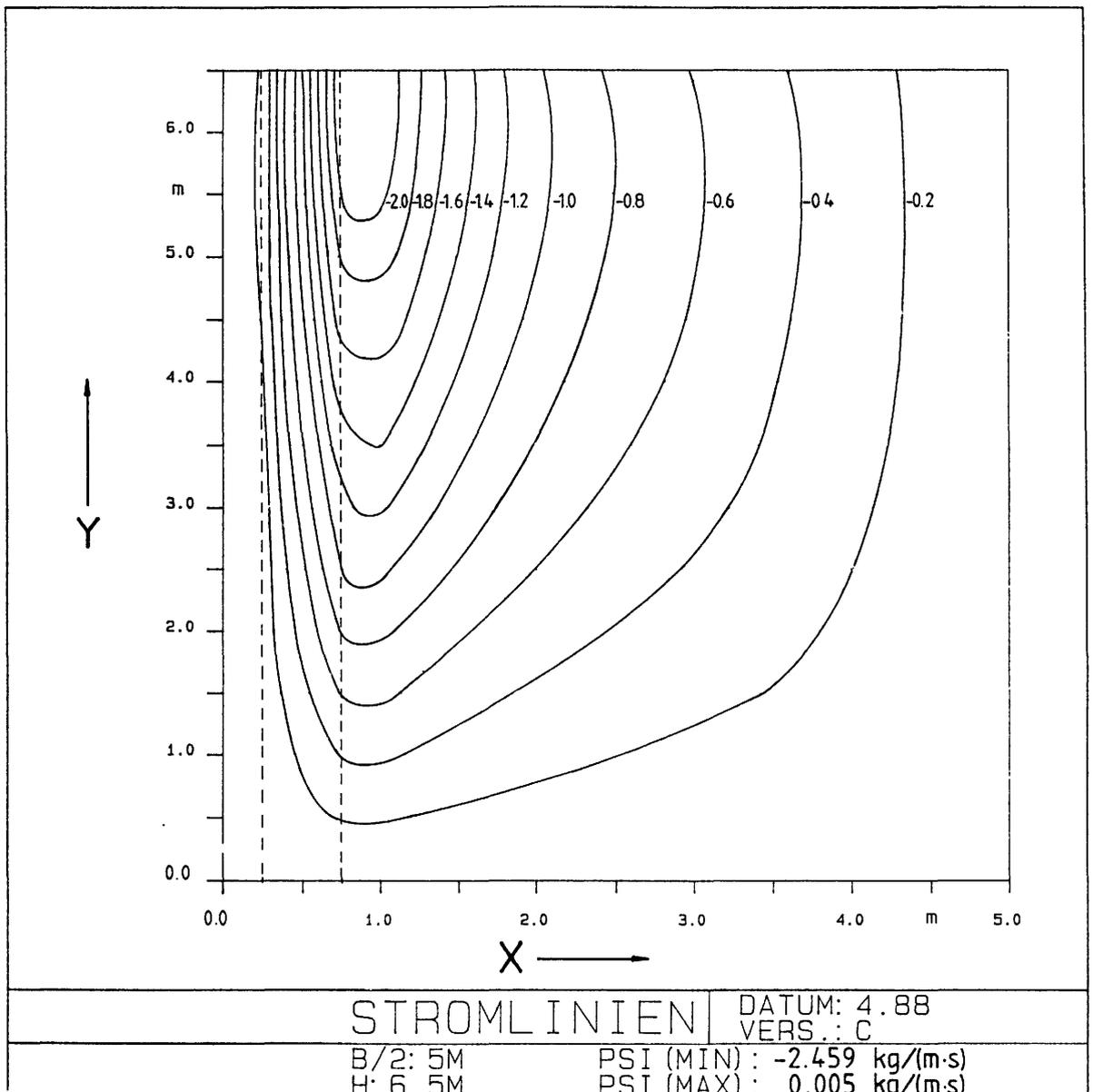


Abb. 8: Fall C: Stromfunktion

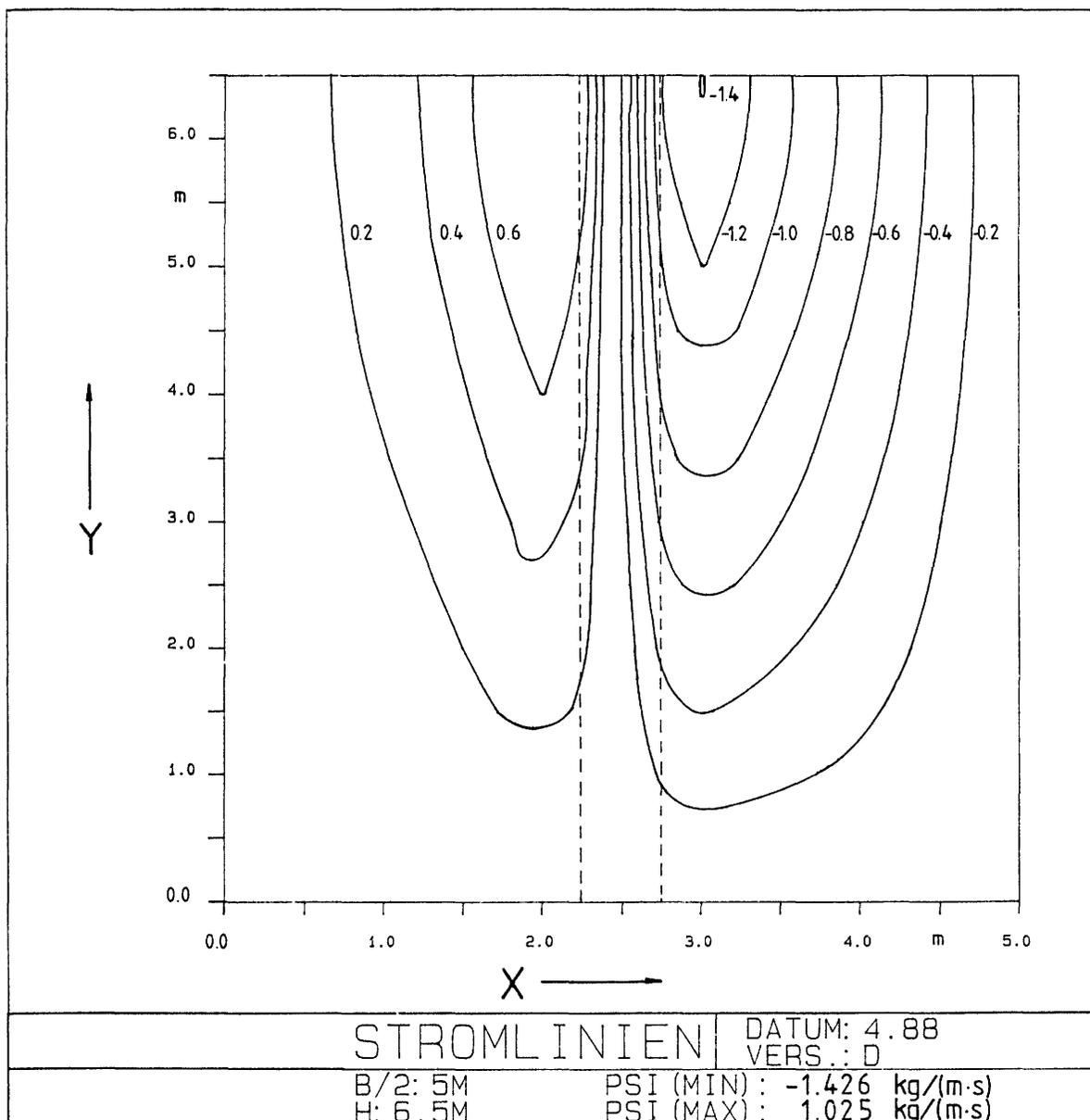


Abb. 9: Fall D: Stromfunktion

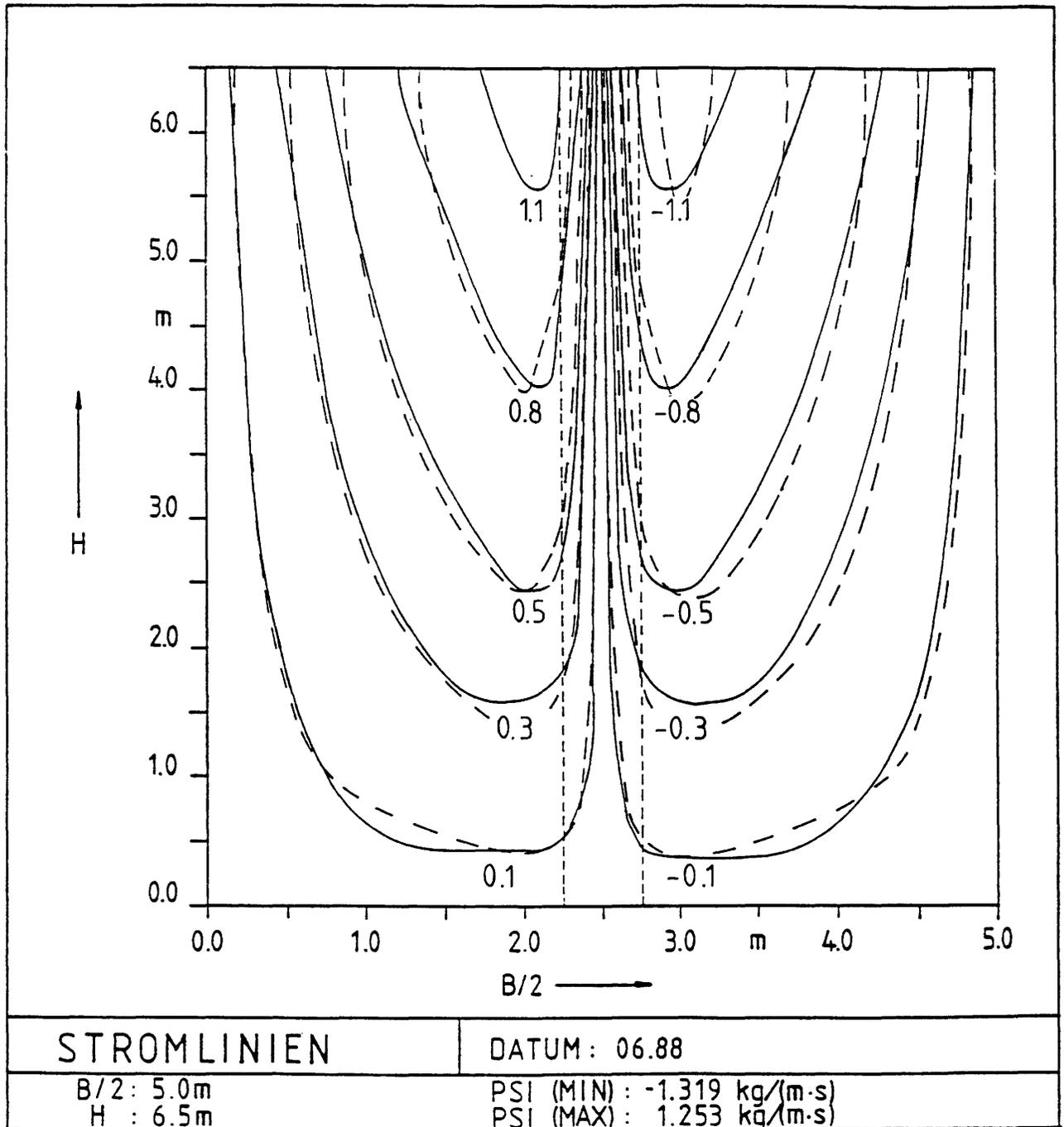


Abb.10: Stromfunktion für $\tilde{k}_2=0,001 \tilde{k}_1$
sonst Werte vom Fall A, isotrop
anisotrop: — ; isotrop: ---

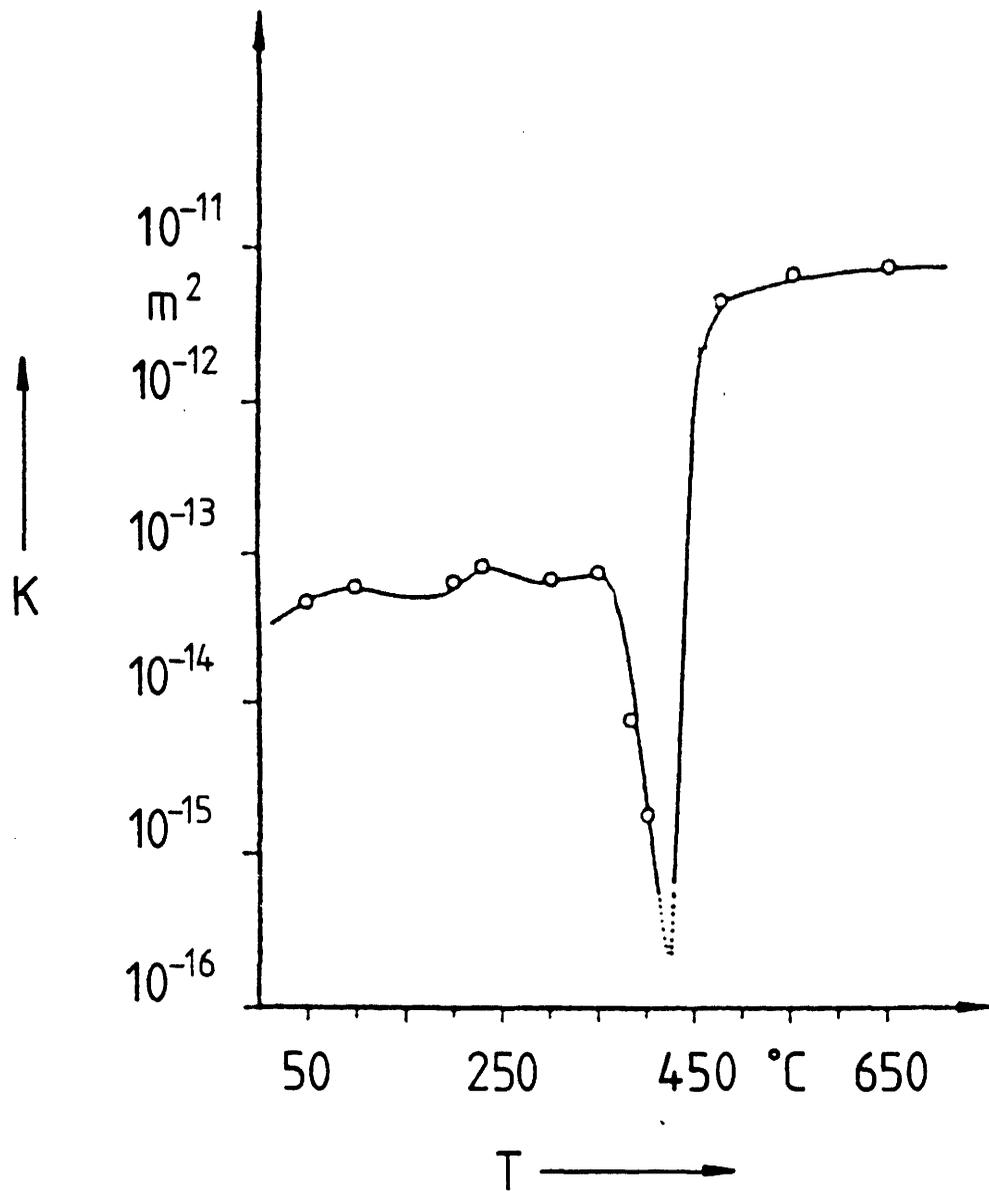


Abb.11: Permeabilitätsmessungen von Wagner/5/ in Abhängigkeit steigender Temperatur

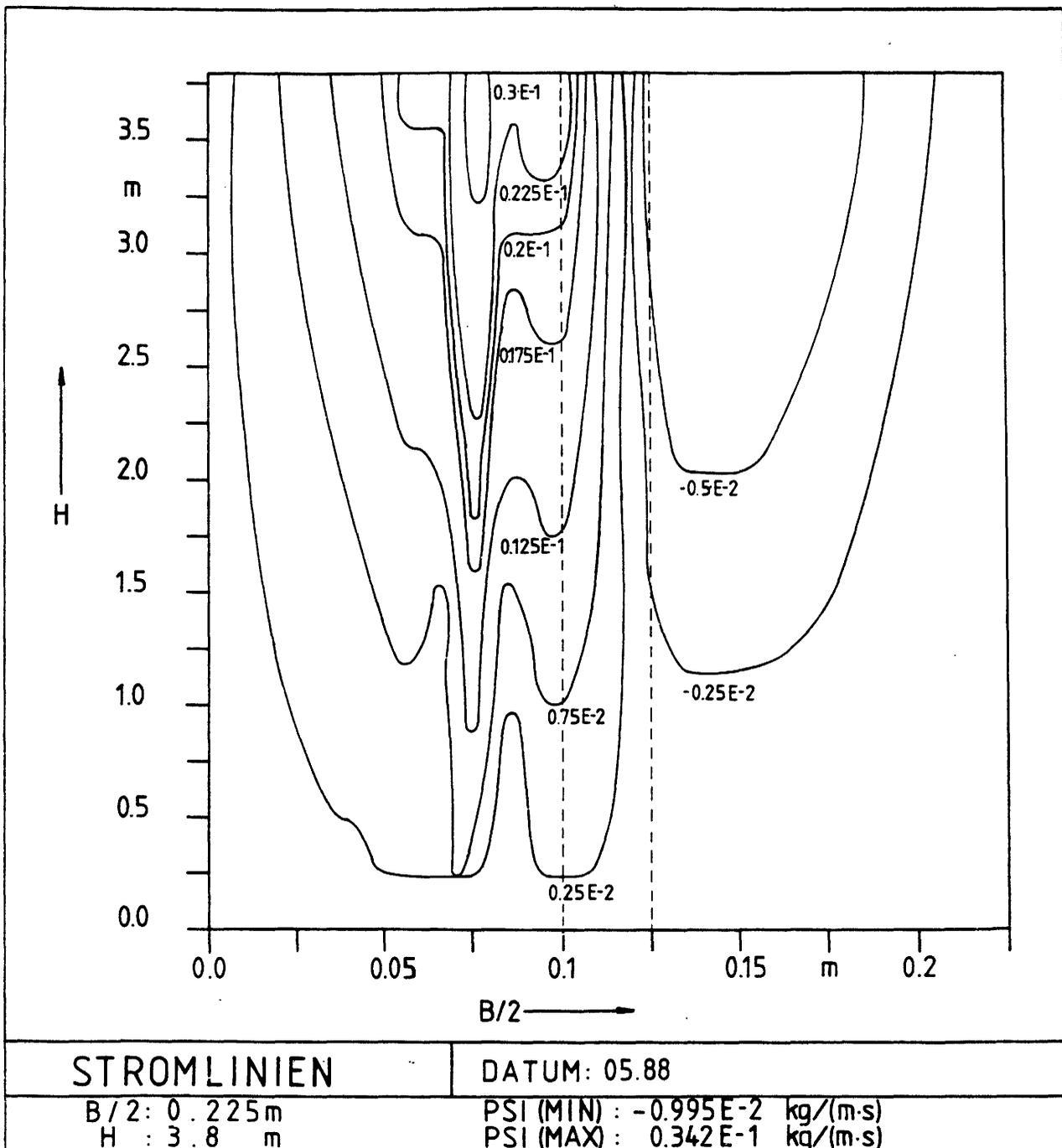


Abb.12: Koksofen: Stromfunktion
 Reaktionsgeschw. 1 kg/(ms)

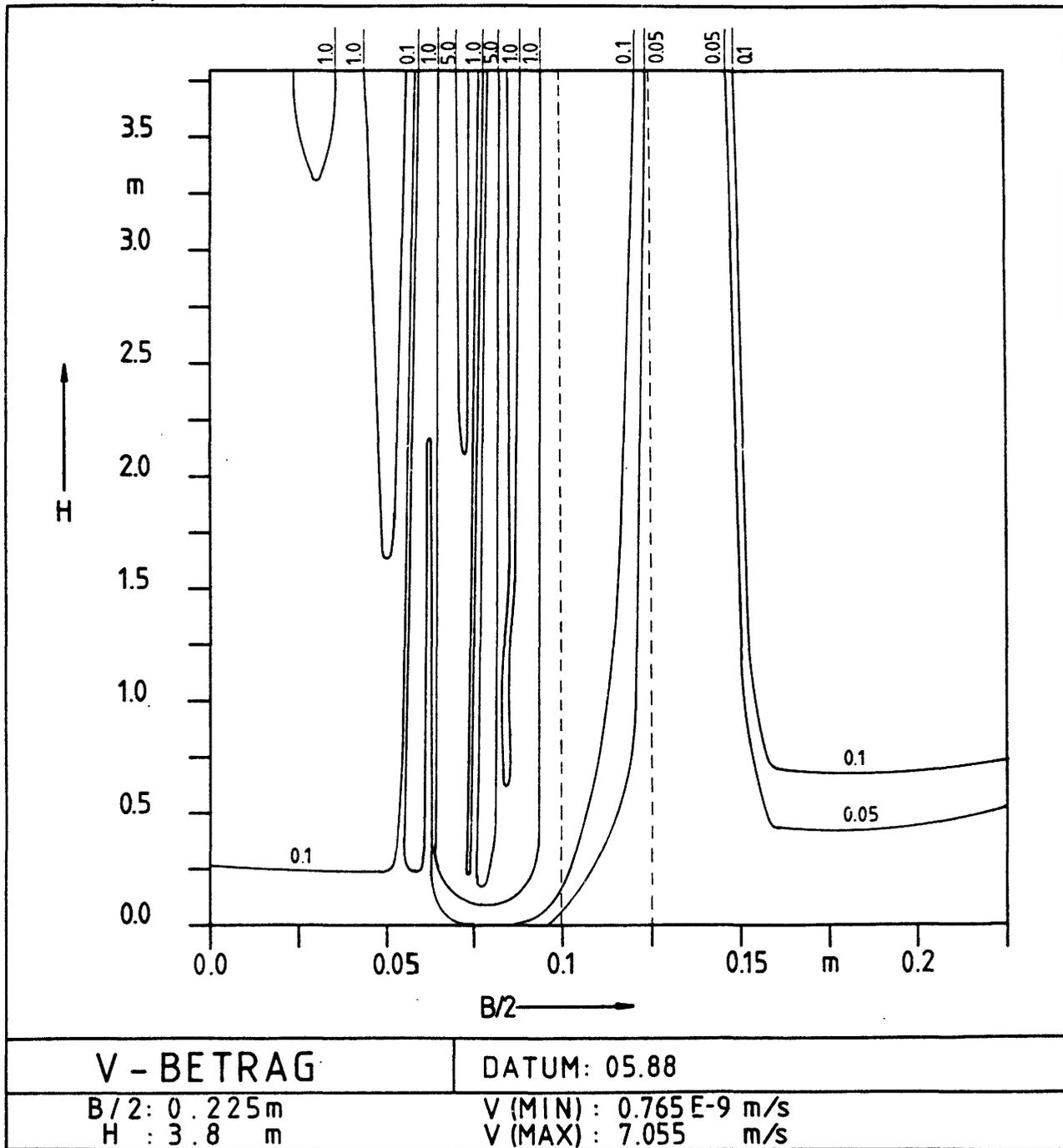


Abb.13: Koksofen: Betrag der Geschwindigkeit

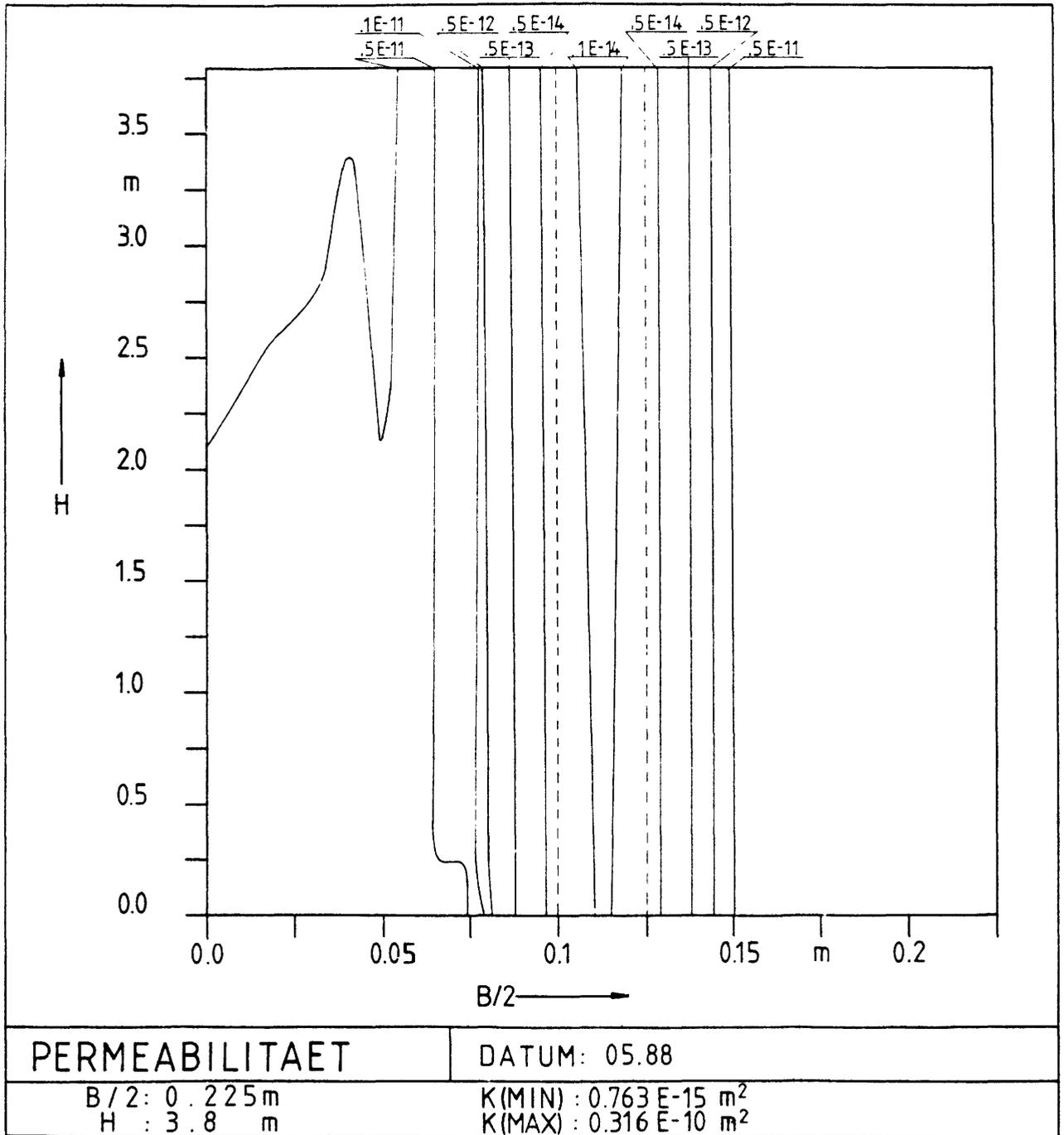


Abb.14: Koksofen: Permeabilität

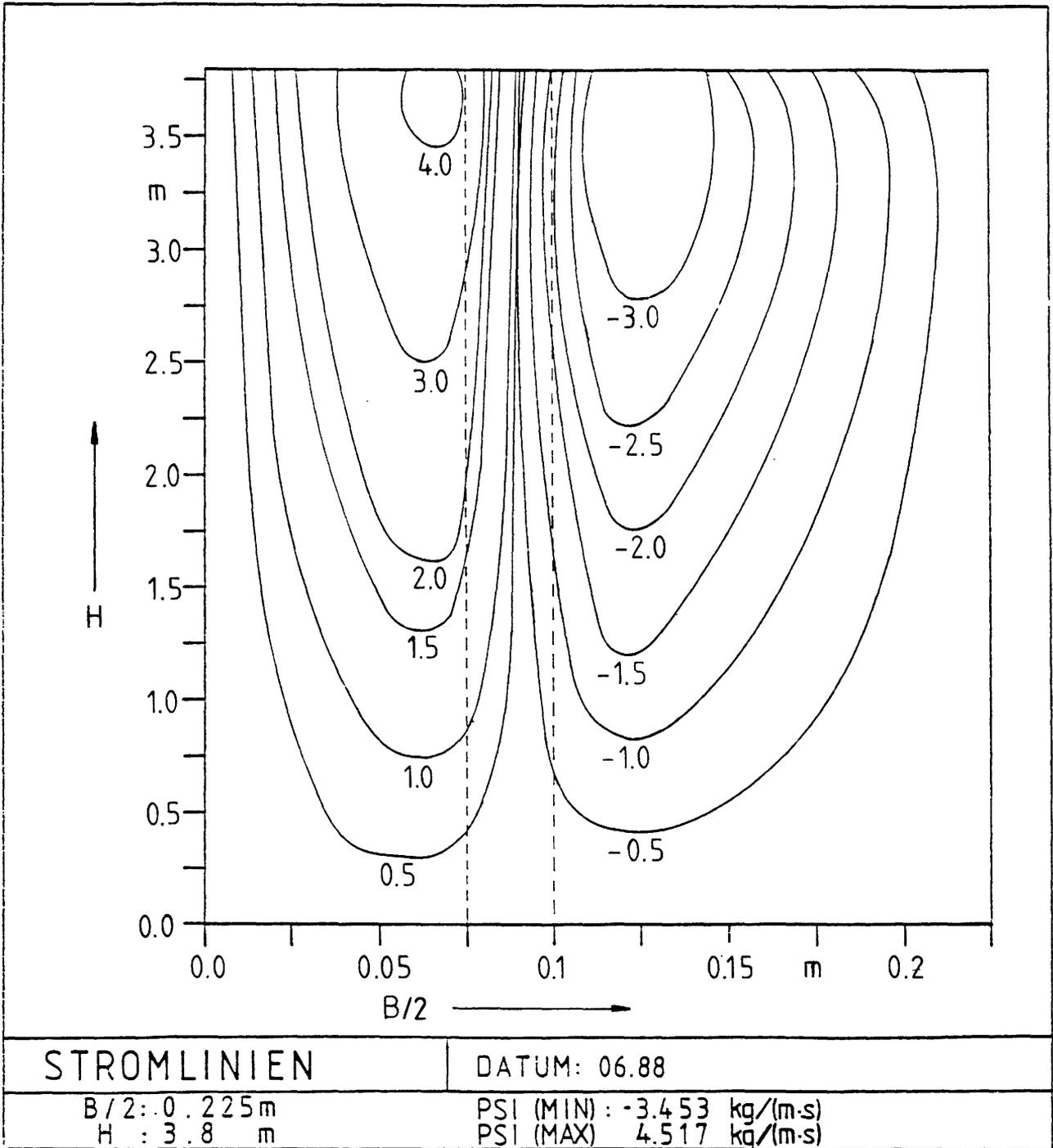


Abb.15: Methan/Wasserstoff: Stromfunktion
Abbruch nach 8 h

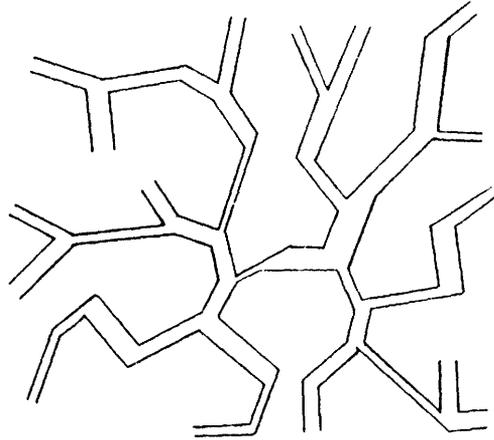


Abb.16: Bethe-Netzwerk für $z=3$

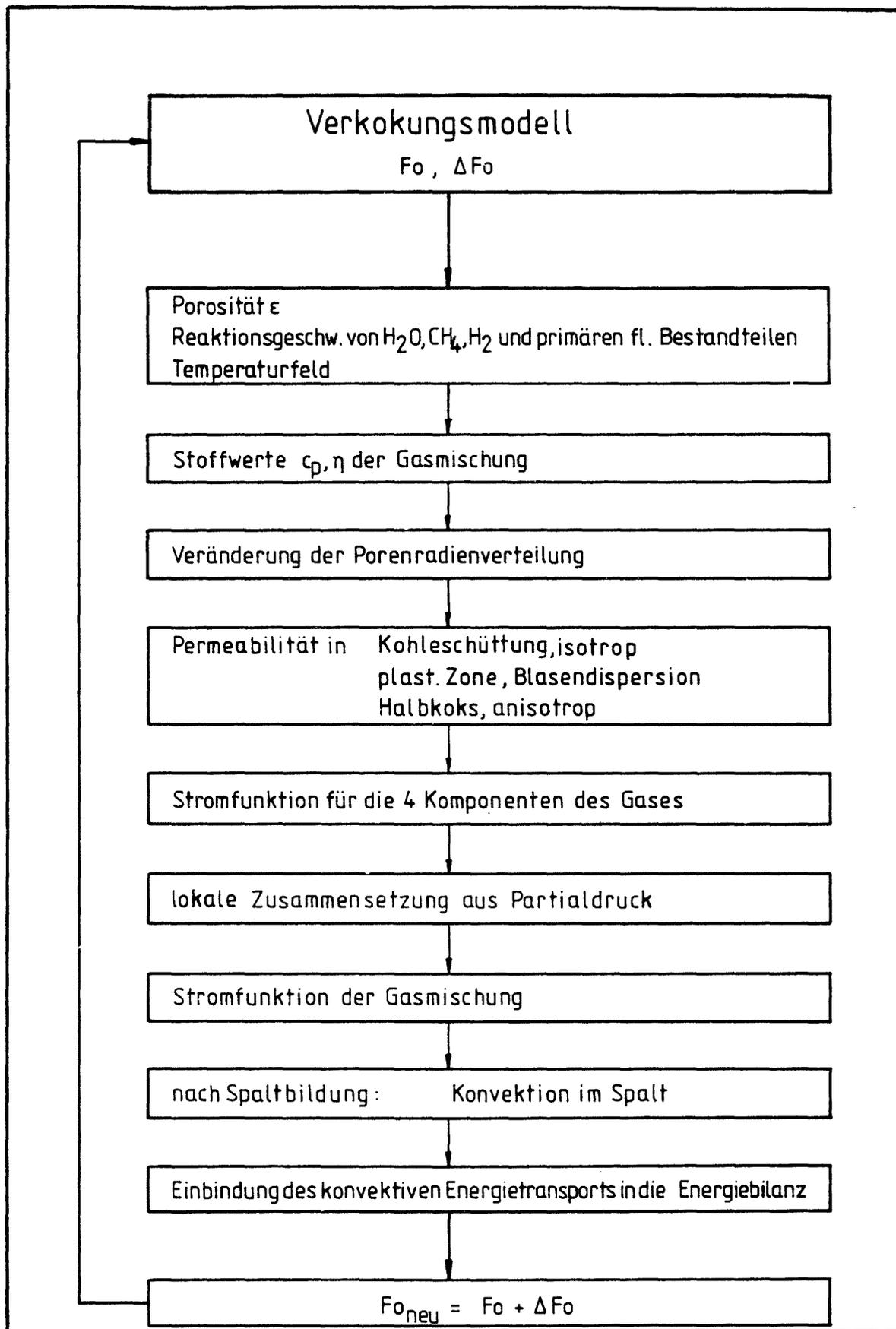


Abb.17: Flußbild zur Einbindung des Stofftransportes in das 2D-Verkokungsmodell

L'AJOUT D'UN SEL METALLIQUE VOLATIL A UN CHARBON PEU COKEFIANT

INFLUENCE LE BILAN-MATIERE DE LA CARBONISATION

R. JOLLY, R.BERTAU

Centre de Pyrolyse de Marienau
F - 57612 FORBACH CEDEX

Résumé

L'ajout de chlorure de zinc au charbon de Merlebach influence le bilan-matière de la carbonisation et la composition des produits. Une augmentation de la production de coke s'accompagne d'une augmentation du dégagement d'hydrogène et d'une diminution de celle du méthane. Les propriétés plastiques du charbon sont détruites par la présence du chlorure de zinc et le coke résultant est pulvérulent. L'ajout induit un dégagement d'hydrogène à basse température et une désalkylation des benzols. L'action du chlorure de zinc est interprétée en termes chimiques, comme un mécanisme de catalyse acide qui se superpose au mécanisme thermique.

1. INTRODUCTION

L'effet des halogénures métalliques sur les différents procédés de transformation du charbon est connu. Que ce soit en hydroliquéfaction (1) (2), en hydropyrolyse (3) ou en pyrolyse (4), l'ajout même à faible concentration d'un sel métallique entraîne une modification du bilan de ces réactions.

Cependant, l'effet observé dépend fortement de l'additif utilisé sans pour autant que son mode d'action soit expliqué. Parmi ceux étudiés fréquemment, le chlorure de zinc est toujours un des plus actifs.

Le fait que le chlorure de zinc soit actif au cours de la pyrolyse suggère qu'il interagit directement avec le charbon pendant sa décomposition thermique. Ceci permettrait d'expliquer, au moins en partie, son activité en hydroliquéfaction et en hydropyrolyse. L'objectif de cette étude est d'étudier le mécanisme de l'interaction entre $ZnCl_2$ et le charbon, et les modifications qui en résultent au niveau de la composition des produits de la carbonisation.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Le charbon utilisé pour cette étude est un Flambant gras A de Merlebach. Sa composition élémentaire est la suivante (% en poids, sur sec) : C 79,82 ; H 4,83 ; O 8,40 ; S 0,79 N 1,00 ; Cl 0,34 ; cendres 4,80.

Le chlorure de zinc est ajouté au charbon par mélange mécanique. Des essais préliminaires ont montré qu'il n'y avait pas de différences de comportement si le chlorure de zinc était ajouté par imprégnation d'une solution aqueuse.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés au cours de cette étude. Le premier dispositif, qualifié d'analytique, est constitué d'une thermobalance couplé à un chromatographe en phase gazeuse. (Figure 1).

Environ 250 mg d'échantillon sont placés dans la balance et sont pyrolysés en programmation lente de température ($3^\circ C/mm$) de l'ambiante à $950^\circ C$. Les matières volatiles sont entraînées hors de la zone chaude par un courant d'hélium. Les goudrons sont piégés sur un filtre en laine de verre et les gaz sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. La concentration en hydrogène et en méthane est mesurée toutes les 5 minutes. Chaque échantillon a été pyrolysé au moins deux fois.

La perte de masse mesurée par ce dispositif ne peut pas être utilisée pour mesurer le rendement en coke car le chlorure de zinc se décompose (5) et se volatilise pendant la pyrolyse. Cependant, il est possible de comparer qualitativement les températures auxquelles à lieu la dévolatilisation pour les différents échantillons.

Le second dispositif expérimental qui a été utilisé est une cornue Jenkner. Un tel appareillage a été décrit précédemment (6). L'objectif est d'étudier l'influence de la masse initiale d'échantillon et d'obtenir des quantités plus importante des produits, ce qui permet de faire un bilan matière et donc de mieux caractériser l'effet du chlorure de zinc. En particulier, il est possible de séparer les benzols et d'en obtenir en quantité suffisante pour les analyser.

Les propriétés plastiques des mélanges charbon/ $ZnCl_2$ ont été estimées à l'aide d'un plastomètre Gieseler selon la norme ASTM D2639-74. Dans le cas des échantillons contenant $ZnCl_2$ celui-ci est ajouté mécaniquement au charbon broyé à la taille nécessaire. 5g de cet échantillon sont utilisés pour le test.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Méthode analytique

Les courbes de l'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour différentes concentrations en $ZnCl_2$ sont présentées sur la figure 2. Rappelons qu'elles ne représentent pas uniquement la perte de masse du charbon, mais prennent aussi en compte la transformation de l'ajout. Nous ne pouvons donc pas estimer les rendements en coke. Par contre, il est possible de comparer les températures de dévolatilisation pour les différents échantillons.

Nous pouvons voir sur la figure 2 que le départ des matières volatiles a toujours lieu dans la même plage de température. Il débute à partir de 350°C, avec un point d'inflexion à 445°C. L'augmentation de la perte de masse à basse température pour les échantillons contenant le plus de $ZnCl_2$ provient de sa transformation et de sa volatilisation.

L'ajout de $ZnCl_2$ induit un dégagement d'hydrogène à basse température sans que ce dégagement soit modifié à plus haute température (Figure 3). Ce résultats est similaire à celui observé par Bodily et Coll (7) lorsqu'ils avaient ajouté 12 % en poids de $ZnCl_2$ à un charbon bitumineux (HIAWATHA).

La température du maximum de ce pic d'hydrogène est sensible à la concentration initiale. Lorsque celle-ci augmente, cela favorise la diffusion de $ZnCl_2$ dans le charbon. $ZnCl_2$ est donc actif à plus basse température.

Cette augmentation de la production d'hydrogène est accompagnée d'une diminution de la production de méthane (Figure 4), mais aucun décalage en température n'est observé dans ce cas. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par Georgiadis et Gaillard (8). Ils ont observé que l'ajout de $ZnCl_2$ induit une diminution de la production des hydrocarbures et particulièrement du méthane.

Le méthane est un produit caractéristique des mécanismes radicalaires de craquage thermique des hydrocarbures. La diminution de la production de méthane montre qu'en présence de $ZnCl_2$, un autre processus de transformation de la matière organique se superpose au craquage thermique. Les mêmes réactifs se transforment différemment en présence du $ZnCl_2$. Il est donc normal d'observer une diminution de la production du méthane sans déplacement en température. Les mêmes réactions, conduisant au méthane, ont lieu, mais la quantité de réactif diminue car une partie est consommée dans les réactions induites par la présence de $ZnCl_2$.

Les mécanismes induits par l'ajout de $ZnCl_2$ conduisent à la production d'hydrogène à basse température. Il paraît donc raisonnable de l'interpréter en termes de craquage catalytique, mécanisme ionique induit par des sites acides. L'étude des phases catalytiquement actives par ce mécanisme est en cours.

3.2. Cornue JENKNER

3.21 - Dégagement gazeux

Les courbes de dégagement d'hydrogène et de méthane pour le charbon seul et contenant 1 ou 5 % en poids de $ZnCl_2$ sont présentées sur les figures 5 et 6. La température reportée en abscisse est la température du

four, c'est-à-dire la température de paroi. Ces courbes sont très différentes des courbes précédentes car il y a un fort gradient de température dans l'échantillon. Une indication en est donnée par la température au centre de l'échantillon qui est reportée sur chaque figure.

Dans le cas du charbon seul, la courbe de dégagement d'hydrogène est une courbe à 2 pics (Figure 5). Le premier est dû à la cuisson rapide lors de l'enfournement. Le deuxième provient de la cuisson lente de l'ensemble de l'échantillon.

L'ajout de $ZnCl_2$ tend à augmenter le deuxième pic, mais aussi à niveler le dégagement d'hydrogène entre les deux pics. Si l'on tient compte du gradient de température dans l'échantillon, nous retrouvons sensiblement le comportement observé avec la méthode analytique sur un échantillon isotherme.

De la même manière, nous observons une diminution de la production de méthane (figure 6). Le décalage en température du début du dégagement du méthane peut correspondre à une modification de la cuisson rapide initiale. Ceci expliquerait aussi la diminution du premier pic de dégagement d'hydrogène. Aucune interprétation de ce phénomène ne peut être proposée pour le moment.

3.22. Bilan gaz

Nous discutons dans ce cas la variation de la production totale des gaz au cours de la carbonisation. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Comme dans les expériences menées avec la méthode analytique, l'ajout de chlorure de zinc induit une augmentation de la production d'hydrogène et une diminution de celle du méthane. Ces variations dépendent de la concentration initiale en chlorure de zinc.

3.23. Bilan-matière

Des bilans-matières des 3 expériences avec 0, 1 et 5 % de $ZnCl_2$ sont reportés au tableau 2.

L'effet le plus net de l'ajout de chlorure de zinc est l'augmentation de la production du coke et une diminution de celle du gaz. L'augmentation de la production d'hydrogène est la preuve d'un craquage plus poussé des hydrocarbures. Une partie du carbone n'est plus volatilisée et contribue donc à augmenter la production de coke.

En présence de chlorure de zinc, il n'est plus possible de faire un bilan sur l'ammoniac car il est neutralisé par l'acide chlorhydrique. De la même manière, il n'est plus possible de faire le bilan de l'anhydride sulfureux car il y a réaction des produits soufrés avec le chlorure de zinc et formation de ZnS (5).

En présence de chlorure de zinc, la mesure de l'eau de carbonisation est relativement délicate. Cette valeur est obtenue par différence entre l'humidité initiale et l'eau totale recueillie par centrifugation des goudrons et extraction à la vapeur de xylène. Mais l'humidité initiale d'un mélange charbon/ZnCl₂ est difficile à mesurer car le chlorure de zinc est très hygroscopique. Il est possible que la valeur de 9,5/1000, obtenue pour l'essai avec 5 % de ZnCl₂, sous estime la production d'eau. De la même manière,, il est possible que l'augmentation de la production de goudron pour cet essai provienne d'une mauvaise séparation entre l'eau et le goudron.

3.24. Bilan du zinc

La répartition du zinc dans les différents postes du bilan matière pour l'essai avec 1 % de ZnCl₂ est présentée dans le tableau 3. Nous pouvons observer que la plus grande partie du zinc reste dans le culot de la cornue.

Pour l'essai avec 5 % de ZnCl₂, le bilan du zinc est nettement moins bon (50 %) probablement à cause d'une forte hétérogénéité de la distribution du zinc dans le culot de coke.

3.25. Bilan des benzols

Le bilan-matière (tableau 2) met en évidence une légère diminution de la production des benzols. L'analyse de ceux-ci montre que l'ajout de chlorure de zinc induit une variation importante de leur composition (tableau 4). Avec 5 % de ZnCl₂, la production des produits plus lourds que le benzène et le toluène est pratiquement nulle. Par contre, nous observons la production en quantité importante de produits plus légers que le benzène.

Ces résultats renforcent l'hypothèse du mécanisme ionique. En effet, ZnCl₂, acide de Lewis, est un catalyseur connu des réactions de Friedel et Crafts et donc de réactions de désalkylation.

3.3. Qualité du coke

Le charbon de Merlebach est un charbon peu cokéfiant. Le coke résultant a un aspect visuel homogène. Le coke obtenu en présence de chlorure de zinc n'est plus homogène. Les grains de charbon semblent mal fondus et le coke est pulvérulent. L'ajout de chlorure de zinc au charbon de Merlebach détruit ses propriétés plastiques comme le montrent les mesures de plastométrie (Tableau 5). Outre l'action au niveau chimique conduisant à des modifications de la composition des produits, l'ajout de chlorure de zinc modifie les propriétés physico-chimiques du charbon au cours de la carbonisation.

Le mécanisme suggéré par ces résultats est une action du chlorure de zinc dès le début de la formation de la mésophase. Le mécanisme catalytique provoque le craquage des hydrocarbures et la repolymérisation. Les unités structurales de bases ne peuvent plus dès lors se réorganiser et se réorienter ce qui conduit à un coke de mauvaise qualité. De plus, cette réticulation prématurée empêche le gonflement de l'échantillon (8). L'absence de pression dans l'échantillon contribue aussi à diminuer sa cohésion après cuisson.

4. CONCLUSIONS

L'ajout de chlorure de zinc au charbon de Merlebach modifie le bilan-matière de la cokéfaction et la composition des produits. Le chlorure de zinc induit un mécanisme de craquage probablement par catalyse acide, qui se superpose au mécanisme radicalaire du craquage thermique. Au niveau du bilan-matière, cela se traduit par une augmentation importante du rendement en coke au détriment de l'ensemble des autres postes du bilan.

L'ajout de chlorure de zinc provoque une augmentation de la production d'hydrogène et une diminution de celle du méthane. La variation de la production d'hydrogène provient de l'apparition, en présence de $ZnCl_2$, d'un dégagement d'hydrogène à basse température qui augmente avec la concentration initiale d'ajout.

En présence de chlorure de zinc, les benzols sont fortement désalkylés avec apparition de produits plus légers que le benzène au détriment de produits plus lourds que le toluène.

Le chlorure de zinc détruit les propriétés plastiques du charbon ce qui provoque une diminution de la cohésion du coke résultant. Ce dernier est pulvérulent et semble contenir l'essentiel du zinc ajouté initialement.

5. REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre du Groupement Scientifique Pyrolyse du Charbon. Nous remercions la CECA pour son aide financière.

6. BIBLIOGRAPHIE

- (1) LYTLE, J.M., WOOD, R.E. et WISER, W.H.
Fuel (1980), 59, 471
- (2) McCANDLESS, F.P., WATERMAN, J.J. et SIRE, D.L.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1981), 20, 91
- (3) SULIMMA, A., LEONHARDT, P., VAN HEEK, K.H. et JUNTGEN, H.
Fuel (1986), 65, 1457
- (4) KANDIYOTI, R. et O'BRIEN, R.J.
Proc. Intl. Conf. Coal Science, Sydney, 1985, 941
- (5) JOLLY R., CHARCOSSET H., BOUDOU J.P., et GUET J.M.
Fuel Processing Technology, à paraître
- (6) R. BERTAU, A. BERNARD. Bilan-matière à la cornue Jenkner
TR. Techniques des Cokeries 24/25 octobre 1984. Bruxelles
- (7) BODILY, D.M., LEE, S.H.D. et WISER, W.H.
ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 19 (1) (1974), 163
- (8) GEORGIADIS, C. et GAILLARD, G.
Chaleur et industrie, 374 (1956) 247

TABLEAU 1

Composition du gaz de carbonisation
pour différentes concentrations de ZnCl_2

	Me %	Me/ ZnCl_2 99/1 %	Me/ ZnCl_2 95/5 %
H_2	54,8	57,8	60,1
CH_4	29,7	28,4	25,6
CO	7,6	7,1	8,5
C_2H_4	3,6	3,8	3,3
C_2H_6	0,6	0,6	0,6
CO_2	2,4	2,0	2,3

TABLEAU 2

Bilan matière de la carbonisation
pour différentes concentrations de ZnCl_2

	Me / 1 000 g charbon sec	Me/ ZnCl_2 99/1 / 1 000 g charbon sec	Me/ ZnCl_2 99/5 / 1 000 g charbon sec
Coke	701,7	710,0	741,9
Goudrons	82,9	81,6	86,8
Benzols	22,6	23,1	19,6
Gaz	162,1	148,7	142,2
Eau	26,2	35,5	9,5
NH_3	2,5	0	0
H_2S	2,1	1,1	0

TABLEAU 3

Répartition du zinc dans les différents postes
du bilan-matière pour l'essai avec 1 % $ZnCl_2$

Culot coke	5,0 g
Colonne craquage	0,6 g
Tête colonne	0,2 g
Goudrons	0,1 g
Eau	<u>0,2 g</u>
	6,1 g

Masse initiale ajoutée : 6,0 g

TABLEAU 4

Composition des benzols issus de la pyrolyse
du charbon de Merlebach pour différentes concentrations de $ZnCl_2$

B : Benzène. T : Toluène. EB : Ethyl Benzène. X : Xylène. St : Styrène

	Me %	Me/ $ZnCl_2$ 99/1 %	Me/ $ZnCl_2$ 99/5 %
Non identifié	0,8	0,6	1,3
Non identifié	0,5	0,9	7,7
B	79,8)	81,4)	77,2)
)))
T	12,7)	13,3)	12,4)
)))
EB	1,0)	0,2)	0,2)
)))
p - X	0,2(98,1%	0,3(97,8%	0,1(90,5%
)))
m - X	2,8)	0,9)	0,3)
)))
o - X	0,2)	0,2)	0,05)
)))
St	1,3)	1,5)	0,2)

TABLEAU 5

Etude de la plasticité des mélanges charbon/ZnCl₂
à l'aide du plastomètre Gieseber

	Fluidité max ddpm	T ₁ °C	T ₂ °C	T ₃ °C
Me	50	386	438	459
Me/ZnCl ₂ 99/1	50	398	439	456
Me/ZnCl ₂ 97,5/2,5	7	397	433	453
Me/ZnCl ₂ 95/5	1	392	431	451

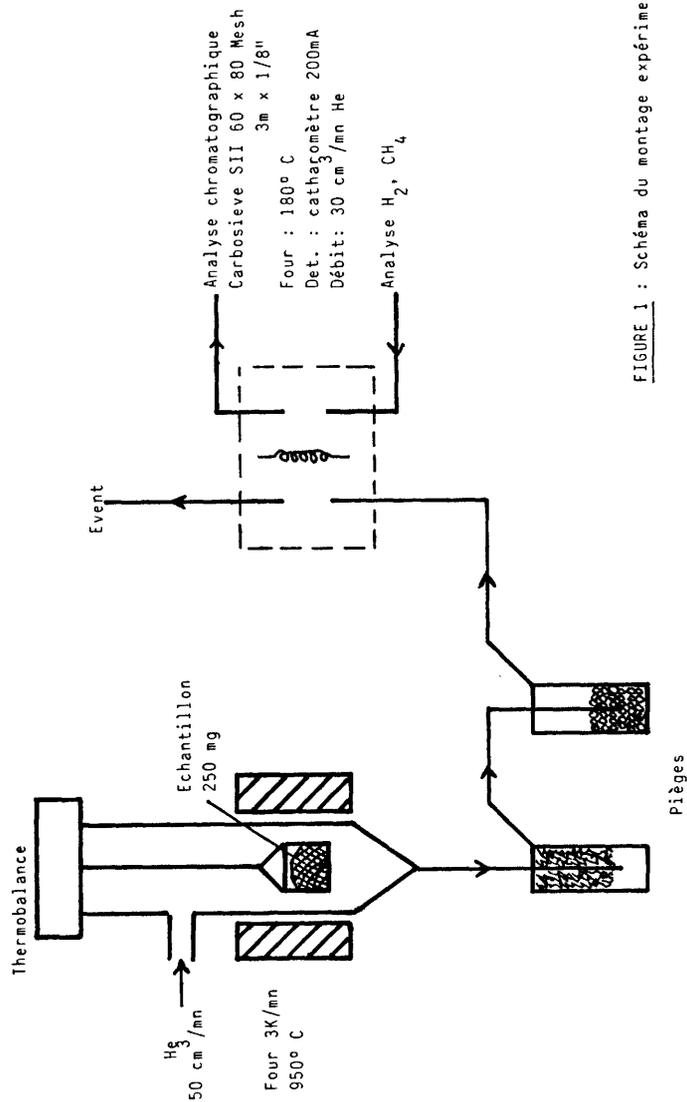


FIGURE 1 : Schéma du montage expérimental

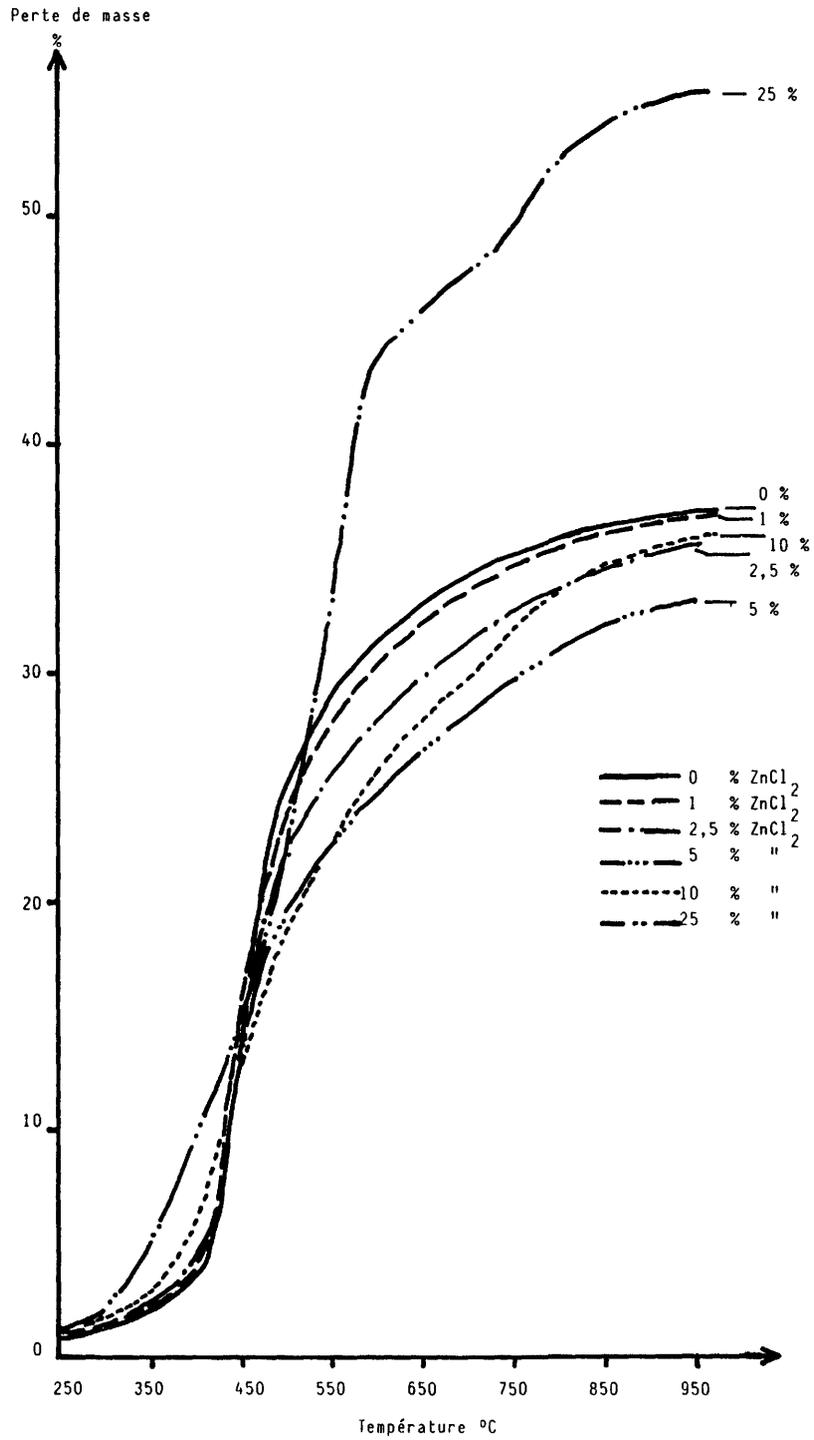


Figure 2 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour différentes concentrations en ZnCl₂

IHL 45-484/84



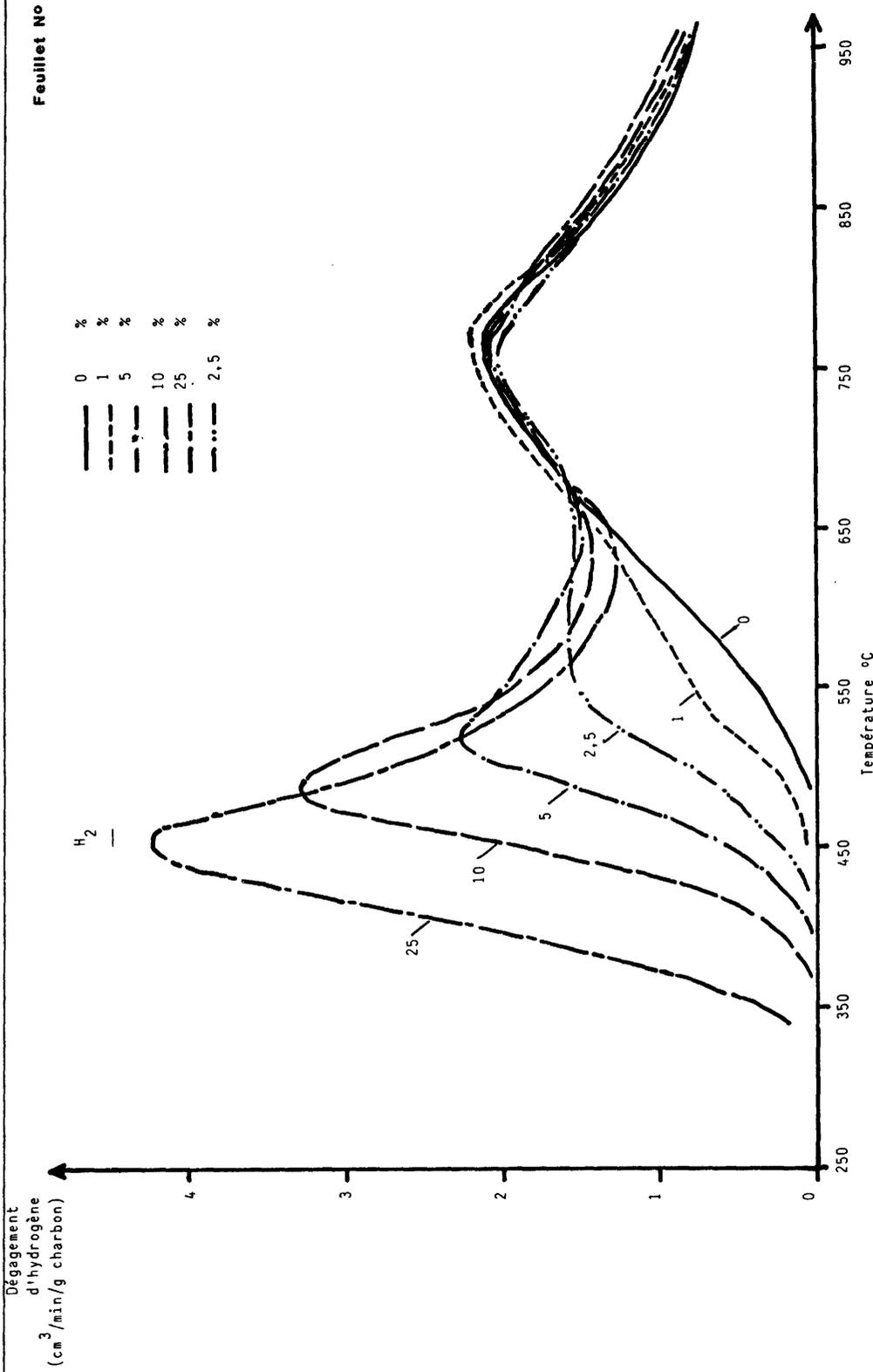
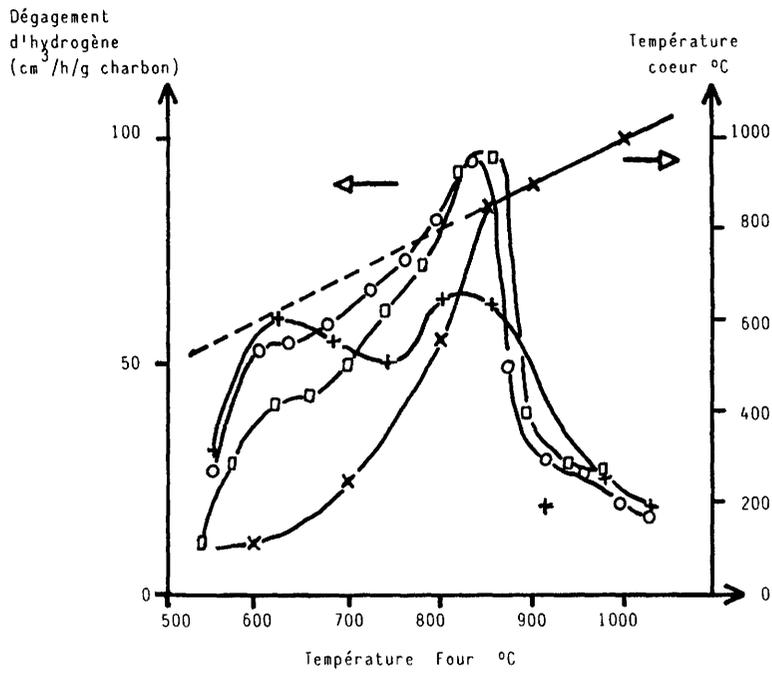


Figure 3 : Dégagement d'hydrogène pendant la pyrolyse lente (3°C/min) du charbon de Merlebach avec différentes concentrations de ZnCl₂

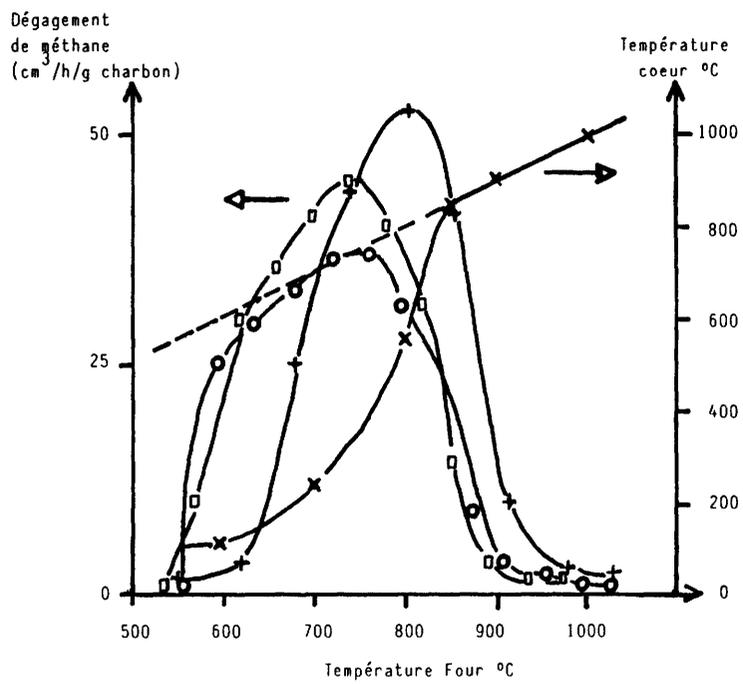
Figure 4 : Dégagement de méthane pendant la pyrolyse lente (30 C/min) du charbon de Merlebach avec différentes concentrations de $ZnCl_2$





- +++ 0 % ZnCl₂
- 1 % ZnCl₂
- 5 % ZnCl₂

Figure 5 : Dégagement d'hydrogène pendant la pyrolyse à la cornue JENKNER du charbon de Merlebach avec différentes concentrations de ZnCl₂



- +++ 0 % ZnCl₂
- □ □ 1 % ZnCl₂
- ○ ○ 5 % ZnCl₂

Figure 6 : Dégagement de méthane pendant la pyrolyse à la cornue JENKNER du charbon de Merlebach avec différentes concentrations de ZnCl₂

THE BEHAVIOUR OF SALT MINERALS IN COALS DURING
FLUIDISED BED COMBUSTION

N.J. HODGES, M.K. MARSH and D.J.A. McCAFFREY

British Coal
Coal Research Establishment
Stoke Orchard
Cheltenham
Glos GL52 4RZ, UK

SUMMARY

Combustion of three UK bituminous coals in a laboratory (70 mm) fluidised bed combustor has shown that condensing salts of sodium, potassium and calcium chlorides and sulphates, and possibly low melting point eutectics, act as adhesives, fixing impinging gas borne particulates and causing deposit build-up. Such initial salt rich deposits were significantly reduced for the coal with the lowest ionisable salt mineral content.

The effect of varying combustion parameters, of probe and bed temperatures, coal feed rate, fluidising gas velocity, combustion atmosphere and time, on the nature and extent of deposition has been evaluated. The results suggest that maximum deposition occurred on probe surfaces of between 500°C and 600°C. Increasing the bed temperature from 850°C to 925°C increased the abundance of sodium, calcium, magnesium and sulphate deposited. Lower oxygen atmospheres favoured deposition of chlorides as opposed to sulphates whereas lower fluidising gas velocities seemingly favoured the deposition of sulphates over chlorides. Deposition rates of the monitored salts appeared to be at least partially dependant on the deposit surface temperature and on the formation of the initial semi molten layer. Coal feed rate had little effect on the nature and extent of deposition.



THE BEHAVIOUR OF SALT MINERALS IN COALS DURING
FLUIDISED BED COMBUSTION

1. INTRODUCTION

The mineral components of some coals are often associated with problems of deposits (fouling and slagging) and corrosion when the coals are burned in conventional or fluidised bed combustion plant. Most of these problems are attributed to the presence of alkali (Na, K) and alkaline earth (Ca, Mg) metal elements and their associated chlorine¹. Such elements are the major water soluble mineral constituents and are often referred to as ionisable salts. Although present as relatively minor components of coal they are of particular importance as it is suggested they are likely species to be released during combustion².

This paper describes an investigation of the behaviour of the ionisable salt mineral components of three UK bituminous coals during fluidised bed combustion, including the effect of some combustion parameters on the release and condensation of these salts. The three coals were selected for study on account of their varying ionisable salt content and their observed behaviour when burned in industrial boiler plant. This work forms part of an investigation to assess the possibility of either removing the deleterious mineral components or modifying their behaviour during combustion so that some of the problems caused by their presence might be alleviated. The minerals, including the ionisable salts, present in the three coals have been identified and estimated in the initial phase of the study³.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Coals

The three coals, supplied as washed singles, were air dried, crushed and screened to $-355 + 180 \mu\text{m}$ before use.

2.2 Laboratory Fluidised Bed Combustor

The combustion apparatus which is shown in Figures 1 and 2 consists essentially of a gas preheater and a 70 mm diameter, two sectional, silica glass reactor containing a coal feeder and probes to collect deposits. The sand bed is supported on a silica glass, 0 grade, sintered disc. The sand is fluidised by air preheated to 510°C and directly heated by kanthal wire wound around the reactor. Bed temperatures are controlled and monitored via an in-bed thermocouple. The fluidised bed has a depth of ~ 130 mm, the

gas velocity through the bed being about five times the minimum fluidising velocity.

Sized coal is fed at a constant rate from a vibratory feeder into the fluidised bed at a point about 40 mm below its ebullating surface. Coal blockage is avoided by using a nitrogen assisted coal feed and a nitrogen cooling jacket.

Combustion deposits are collected on the bases of silica glass probes located symmetrically around the coal feeder in the freeboard of the reactor zone. The probe bases are either fixed or detachable silica discs, both 9 mm in diameter. The temperature of the target surface is monitored by a thermocouple positioned inside the hollow probe. The required target surface temperature is attained by adjusting the height of the probe above the bed after conditions in the combustor have stabilised. The temperature difference between the inner and outer surfaces of the target was found to be insignificant; as was the temperature variation across the target surface. 'Standard' operating conditions are listed in Table 1.

2.3 Combustion Parameters

Each combustion parameter was varied independently from the 'standard' operating conditions (Table 1) and deposits were collected at a range of probe surface temperatures, 400°C to 800°C.

2.3.1 Standard operating condition - Probe surface temperature

The coals were combusted separately under 'standard' operating conditions (Table 1) and deposits collected at a range of probe surface temperatures, 400°C to 800°C.

2.3.2 Bed temperature

Bed temperatures were maintained variously at 850°C, 875°C, 900°C and 925°C with corresponding fluidising gas velocities of 0.173, 0.169, 0.166 and 0.162 msec⁻¹ (at room temperature) respectively.

2.3.3 Coal feed rate

Coal feed rates of 100, 130 and 160 ghr⁻¹ were used. Bed temperatures were maintained at 900°C by reducing heat input to the reactor.

2.3.4 Combustion atmosphere

Fluidising gas atmospheres containing reduced oxygen concentrations of 15 and 10% v/v were used.

2.3.5 Fluidising gas velocity

The effect of lowering the fluidising gas velocity from 0.17 msec⁻¹ to 0.13 and 0.09 msec⁻¹ (at room temperature) was investigated.

2.3.6 Deposit growth

Deposits on three probes of surface temperatures 515, 565 and 620°C were collected as the weight of coal combusted was increased in 100g increments from 100 to 700g over 7h.

2.4 Examination of Deposits

The deposits from the combustion of the three coals were examined chemically and by scanning electron microscopy/energy dispersive X ray analysis.

2.4.1 Chemical analysis

The deposits were dissolved from the probes with dilute nitric acid using an ultrasonic bath. The resultant solutions were made up to 10 ml with high purity de-ionised water and their sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride and sulphate contents determined by ion chromatography and inductively coupled plasma spectroscopy.

2.4.2 Scanning electron microscopy/Energy dispersive X-ray analysis

Deposits obtained at ~600°C on the detachable silica discs were examined using a Philips 9500 Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with energy dispersive X-ray analysis (EDX). The deposits were coated with gold and the discs mounted directly into the microscope.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 The Combustor

The laboratory-scale fluidised bed combustor has been designed to study the nature and abundance of deposits formed from minerals inherent in coal during combustion. However, due in particular to the enormous difference in scale between this type of combustor and industrial fired plant, the temperature gradients in the respective freeboards are bound to differ and the probes used here to simulate heat exchange surfaces are relatively close to the fluidising bed. Consequently deposition of chlorides as opposed to sulphates may be favoured, and additionally, the extent of deposition may be affected by the close proximity of the fluidising sand causing mechanical attrition of deposits. However, the laboratory combustor appears to provide a clean and rapid method of assessing the combustion characteristics of coals, as well as aiding studies of the chemistry of deposit formation under strictly controlled conditions. Thus the effect of varying accurately controlled and monitored combustion parameters on the nature and relative abundance of deposits can be studied.

3.2 Coals

The proximate and ultimate analyses of the three coals together with their mineral matter contents are listed in Table 2. The elemental composition of their high temperature ashes, calculated as oxides, are given in Table 3 and the concentration of minerals in the coals determined by x-ray diffraction and normative analysis³ in Table 4. Full analytical data including petrographic, pore structure and ash melting characteristics for the three coals are reported elsewhere³.

The data suggests that the coals contain essentially the same salts and minerals but that these vary in their relative proportions. Coal 1 contains the highest proportion of carbonates (calcite, dolomite and ankerite), sodium and chlorine, whilst Coal 3 contains higher proportions of the clays (kaolinite and muscovite mica), pyrite and quartz. Coal 2 was middle of the range.

3.3 Standard Operating Conditions - Probe Surface Temperature

The influence of probe surface temperature on the initial deposition of inorganic species from the combustion of the three coals is shown graphically in Figures 3 to 5. Photomicrographs of probe surfaces are shown in Figures 6 to 9.

The major dilute acid soluble components of the initial deposits are chlorine, sulphate, sodium, potassium, calcium and to a lesser extent magnesium. The deposits from Coal 1 were significantly richer in these components than those from either Coal 2 or Coal 3 (Figures 3 to 5). Maximum deposition occurred at probe surface temperatures of between 500°C and 600°C. At temperatures below 550°C, chloride ions were the major anionic species, above 550°C sulphate ions predominated. Chloride ion concentrations in the deposits from Coals 2 and 3 were negligible.

Electron photomicrographs of the deposits formed at 600°C together with EDX analyses show the relatively heavy deposits formed by Coal 1 (Figures 6 and 7) to be predominantly crystalline, consisting of cubic crystals of sodium, potassium and calcium chlorides and rectangular crystals of mainly calcium sulphate. In contrast the lighter deposits from Coals 2 and 3 (Figures 8 and 9) lacked crystallinity and consisted typically of friable loosely adhering particles of dehydrated clays, iron oxides and fly ash. Interestingly, a high proportion of the cubic crystals had rounded edges suggesting a semi-molten state and were firmly attached to the probe surface (Figure 6).

The results suggest that condensing salts and possibly low-melting point eutectics formed from the combustion of the higher chlorine, sodium and calcium content coal, Coal 1, act as adhesives fixing impinging gas borne particles and causing the build-up of deposits.

Sodium is largely present in Coal 1 as ions associated with the coal matrix, potassium predominantly in association with the insoluble micaceous clays and calcium and magnesium as carbonates³. Hydrogen chloride evolved during combustion can react with these compounds or their decomposition products to form volatile chlorides. The volatile chlorides can themselves undergo chemical reactions with gaseous sulphur oxides to form sulphates. Such changes can occur by gaseous reactions in the freeboard or at convenient surfaces eg probes, fly ash particles. The perfect form of the rectangular calcium sulphate crystals (Figure 7) collected on probes suggest such gaseous phase reactions, with subsequent direct condensation of the crystals from the gas phase onto the cooled probes, may be the major reaction mechanism.

The proportion of potassium deposited from Coal 1 is much higher than that from Coals 2 or 3 which contain higher initial concentrations of this element (Table 3 and Figures 3 to 5). Potassium associated with insoluble micaceous clays is normally considered to be non-volatile at combustion temperatures of up to 850°C. The results suggest that the high concentration of sodium in Coal 1 may influence the release of potassium, possibly by interstitial exchange reactions within the dehydrated clay structure.

The initial salt rich deposits did not appear to have been formed to any significant extent in the case of the lower chlorine, sodium and calcium coals, 2 and 3. The effect of varying combustion parameters on the nature (chemical composition) and extent of initial deposit formation has therefore concentrated on the use of Coal 1.

3.4 Bed Temperature

Chemical and microscopic analyses showed the nature of the deposits obtained from the combustion of Coal 1 at the higher temperatures to be similar to those collected at 850°C. Calcium, sodium and potassium chlorides and sulphates were the major species present with smaller amounts of iron oxides and clays. The abundance of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} (in particular Ca^{2+} and Mg^{2+}) in the deposits collected at the highest bed temperature of 925°C was noticeably increased (Figures 10 to 14).

Deposition of K^+ and Cl^- did not appear to be significantly affected by an increase in bed temperature.

The insignificant increase in chloride species detected at the higher bed temperatures may be due to the position of the probes in the freeboard with the gaseous alkali chlorides having a greater opportunity to react with the gaseous sulphur oxides.

Although potassium probably volatilises as its chloride, the mechanism of release of potassium from the micaceous clays, possibly by alkali exchange reactions, may not be significantly affected by increases in combustion temperatures of the order used ie 850°C-925°C.

3.5 Coal Feed Rate

Operation at the higher feed rates produced dirty (high carbon content fly ash) and less stable combustion conditions. Carbon dioxide contents of the flue gases rose to ~12% with a subsequent lowering of oxygen levels.

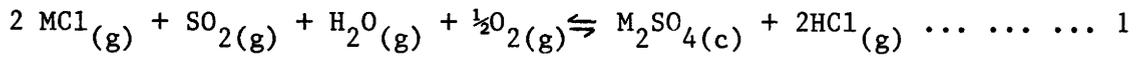
Chemical and microscopic analyses of the deposits formed from the combustion of Coal 1 showed that an increase in feed rate did not appear to significantly affect the nature or extent of deposition for given amounts of coal.

Industrial fluidised bed combustors often operate at high coal feed rates and with fly ash recycle to achieve high combustion efficiencies. The results from the laboratory combustor suggest that higher feed rates should not present additional deposition problems with the proviso that the additional carbonaceous matter may act as a binder for impinging clay and fly ash particles.

3.6 Combustion Atmosphere

Operation at the lower oxygen concentrations of 10% and 15% resulted in flue gases low in oxygen (2 to 6%), carbon dioxide (4 to 7%) and in carbon monoxide (<0.5%) content. Enhanced local reducing environments surrounding the burning particles containing the minerals could be expected.

Chemical and microscopic analyses of the initial deposits formed from the combustion of Coal 1 showed that the release of monitored cations Na^+ and K^+ had not been significantly affected by the lower oxygen atmospheres whilst deposition of Ca^{2+} and Mg^{2+} had increased slightly. For the anions however the lower oxygen atmospheres seemed to favour the deposition of chlorides as opposed to sulphates. This is almost certainly due to suppression of reactions in the freeboard of the type:-



M = Na, K, $\frac{1}{2}\text{Ca}$, $\frac{1}{2}\text{Mg}$

g = gas phase

c = condensed phase

Alkali chlorides form lower melting point eutectics (from 500°C) than their sulphate forms, thus increasing their adhesive properties. Ensuing deposition in lower oxygen combustion atmospheres may become enhanced, as indicated by the small increase in deposition of Ca^{2+} and Mg^{2+} thus adding to the fouling problems in industrial fluidised bed plant.

Figure 15 shows the abundance of sodium and potassium chloride crystals deposited in the lower (10%) oxygen fluidising atmosphere; whilst Figure 16 illustrates the important role that sodium and potassium chloride, and to a lesser extent calcium sulphate crystals play in forming an initial sticky deposit which provides a surface on which gas borne particulates such as clays and iron oxides can adhere.

3.7 Fluidising Gas Velocity

The fluidising gas velocities of 0.17, 0.13 and 0.09 msec⁻¹ were equivalent to factors of ~2.7, 2.0 and 1.3 times the minimum fluidising gas velocity.

Reducing the fluidising gas velocity from 0.17 to 0.13 msec⁻¹ did not appear to significantly affect the deposition of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . For the anions however, the lower gas velocity did appear to marginally favour deposition of sulphates as opposed to chlorides (Figure 17). Presumably the longer residence times of the volatile alkali chlorides at the lower gas velocity increases the opportunity for reactions with gaseous sulphur dioxide to occur.

At even lower fluidising gas velocities, 0.09 msec⁻¹, transportation of the volatile inorganic species appears to be affected. Lower concentrations of all the monitored cations and anions were deposited.

3.8 Deposit Growth

As anticipated, amounts of the monitored ions deposited on three probes of surface temperatures 515°C, 565°C and 620°C, increases with time. Figures 18 to 20 show the variation in rate of increase for Ca^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} and illustrate the significance of the formation of the initial semi-molten alkali chloride layer. The deposition of sodium showed a steady increase with time for all three surface temperatures.

Deposition of calcium and sulphate (Figures 18 and 20) shows an initial steady growth which increases rapidly after 2 hours. Microscopic studies (see section 3.3) have indicated that deposition of calcium sulphate probably occurs by direct condensation of the crystals from the gas phase. This can occur either by nucleation of minute crystals of calcium sulphate on the probe surface and/or by solidification of volatile calcium sulphate in the flue gases on approaching cooler zones in the combustor. In the latter instance initial deposition of calcium sulphate (m.pt $\sim 1450^{\circ}\text{C}$) is at least partially dependant on the formation of the semi-molten alkali chloride layer, which may account for deposit growth as illustrated in Figures 18 and 20. In addition an increase in calcium sulphate content in the initial layer will raise the melting point of the $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaSO}_4$ mixture⁴. However, as the thickness of the deposit increases temperature gradients between inner and outer probe surfaces will become significant and the temperature of the outer target surface will rise. Subsequently deposition of calcium sulphate will become increasingly favoured.

Conversely the rate of chloride deposition decreases (Figure 19), presumably after the initial layer of alkali chlorides has been established. This decrease in deposition rate is more apparent on surfaces of probes at the higher temperature of 565°C and 620°C and may be attributable to reactions between alkali chlorides and gaseous sulphur oxides occurring on, or near, the probe surface (see reaction 1). Sodium, potassium, calcium and magnesium sulphates are thermally more stable than their respective chlorides in combustion atmospheres. At the lower surface temperature of 515°C , the equilibrium between volatilising and condensing alkali chlorides existing at the probe surface, would favour its condensed phase and presumably reaction 1 would be suppressed.

4 CONCLUSIONS

1. Tests in a laboratory scale (70 mm) fluidised bed combustor suggest that this type of equipment provides a rapid and reproducible technique for studying the nature and extent of deposits formed from coals burned under a wide range of conditions.
2. Experiments with three coals of varying ionisable salt content have shown the importance of inherent salt minerals in the build-up of deposits.

3. Condensing salts of predominantly sodium, potassium and calcium chlorides and sulphates together with low melting point eutectics appear to act as adhesives binding gas borne particulates, inducing deposit growth.

4. The nature and extent of deposits formed under varying combustion parameters of probe and bed temperatures, coal feed rate, fluidising gas velocity, combustion atmosphere and time have been evaluated. The data should prove useful in elucidating the mechanisms of release and deposition of the potentially damaging inorganic mineral species during combustion.

5. The nature and extent of deposition of the inherent salt minerals appears to be influenced in particular by combustion parameters of probe and bed temperatures, combustion atmosphere and time.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank British Coal for permission to publish this paper and the European Coal and Steel Community for financial support. The views expressed are those of the authors and not necessarily those of British Coal.

6 REFERENCES

1. Sondreal, E. A., Gronhovd, G. H., Tufte, P. H. and Beckering, W., 'Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases', Ed. Bryers, W., Hemisphere Pub. Corp., 85-112, (1978).

2. Gibb, W. H. and Angus, J. G., J. of Inst. of Energy, 56, 149, (1983).

3. Marsh, M. K., 'A Study of the Role of Mineral Salts Present in UK Coals in Fluidised Bed Combustion Processes', M. Phil. Thesis, Materials Science Dept., Imperial College, Dec (1986).

4. Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, H. F., 'Phase Diagrams for Ceramists', Ed. and Pub. The Am. Ceramic Soc. Inc., (1964).

TABLE 1
STANDARD OPERATING CONDITIONS FOR THE
70 mm FLUIDISED BED COMBUSTOR

Coal size	-	-355 + 180 μm
Weight of coal	-	80 g
Coal feed rate	-	100 g hr^{-1}
Weight of sand	-	300 g
Sand size	-	-500 + 250 μm
Bed temperature	-	850°C *
Probe temperatures	-	400 to 800°C
Gas preheater temperature	-	510°C
Fluidising gas	-	air
Coal coolant and injection gas	-	N_2
Fluidising gas velocity	-	0.173 m sec^{-1} (40 l min^{-1}) at room temperature
Flue gas composition	-	oxygen 8-10%, carbon dioxide 7-9%
Quartz probes	-	9 mm diameter

* For feed rates $> 100 \text{ g hr}^{-1}$ the bed temperature was maintained at 900°C.

TABLE 2

Coal Analysis

		COAL 1	COAL 2	COAL 3
<u>PROXIMATE ANALYSIS</u>				
Moisture		8.0	6.1	4.7
Ash	% ad	3.1	4.9	5.2
Volatile Matter	% daf	39.9	40.1	38.4
<u>MINERAL MATTER</u> *				
	% ad	4.1	6.6	6.6
<u>ULTIMATE ANALYSIS</u>				
C		82.6	82.9	83.2
H		5.3	5.2	5.4
O	% dmmf	9.1	8.9	8.0
N		1.6	1.6	1.7
Cl		0.8	0.7	0.3
CO ₂		0.5	0.5	0.1
S Total	% db	0.84	1.09	1.65
S pyritic		0.17	0.34	0.65
S SO ₄		0.02	0.02	0.03

* Direct measurement from low-temperature ashing

TABLE 3
Ash Analyses
% m/m on ash

COMPONENT	COAL 1	COAL 2	COAL 3
	HTA	HTA	HTA
Na ₂ O	7.1	2.6	2.8
K ₂ O	0.3	1.8	2.3
CaO	19.8	10.2	3.4
MgO	4.1	3.2	1.1
Fe ₂ O ₃	11.1	15.3	16.3
TiO ₂	0.64	0.70	1.0
Mn ₃ O ₄	0.23	0.25	0.05
Al ₂ O ₃	15.8	22.2	27.9
SiO ₂	18.1	31.6	41.1
SO ₃	22.5	10.5	3.0
P ₂ O ₅	0.59	0.82	0.21

TABLE 4

MINERAL CONCENTRATIONS DETERMINED BY X-RAY DIFFRACTION, (XRD), AND NORMATIVE ANALYSIS, (NA)

MINERAL	Coal 1		Coal 2		Coal 3	
	XRD	NA	XRD	NA	XRD	NA
	% in LTA	% in Coal	% in LTA	% in Coal	% in LTA	% in Coal
	(ad)	(ad)	(ad)	(ad)	(ad)	(ad)
KAOLINITE	26.2	1.08	30.1	1.90	43.7	2.97
MUSCOVITE MICA	2.0	0.08	1.8	0.11	5.4	0.37
CALCITE	12.3	0.51	-	-	2.3	0.15
DOLOMITE	21.4	0.88	17.3	1.09	6.4	0.43
ANKERITE	0.14	0.005	3.0	0.19	-	-
PYRITE	6.8*	0.28*	7.8*	0.49*	15.6*	1.06*
QUARTZ	-	-	3.2	0.20	6.3	0.43

ad - air dried basis

LTA - low temperature ash

* Pyrite concentration calculated from pyritic sulphur content of LTA

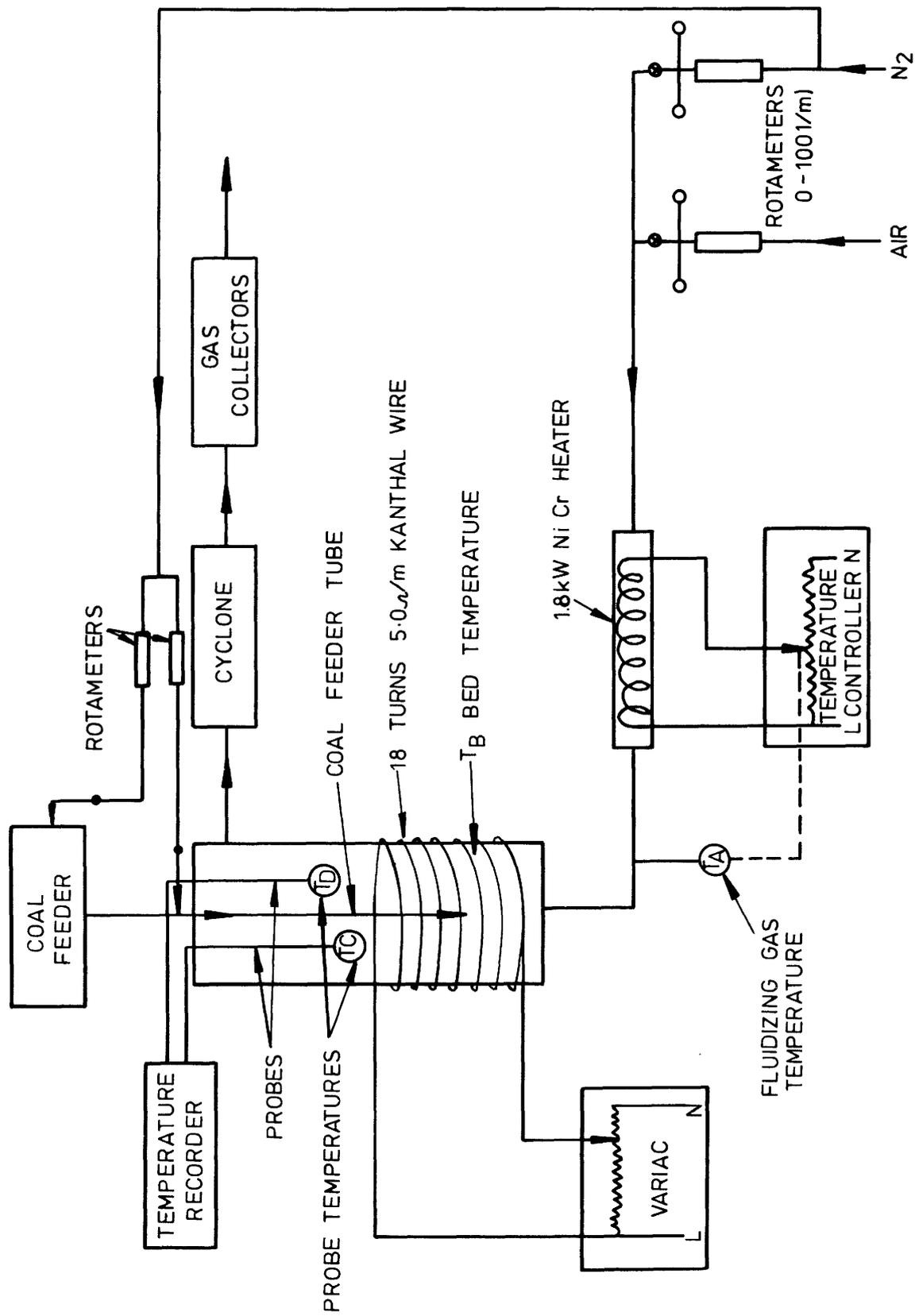


FIGURE 1. SCHEMATIC DIAGRAM OF 70mm DIAMETER FLUIDISED BED COMBUSTOR

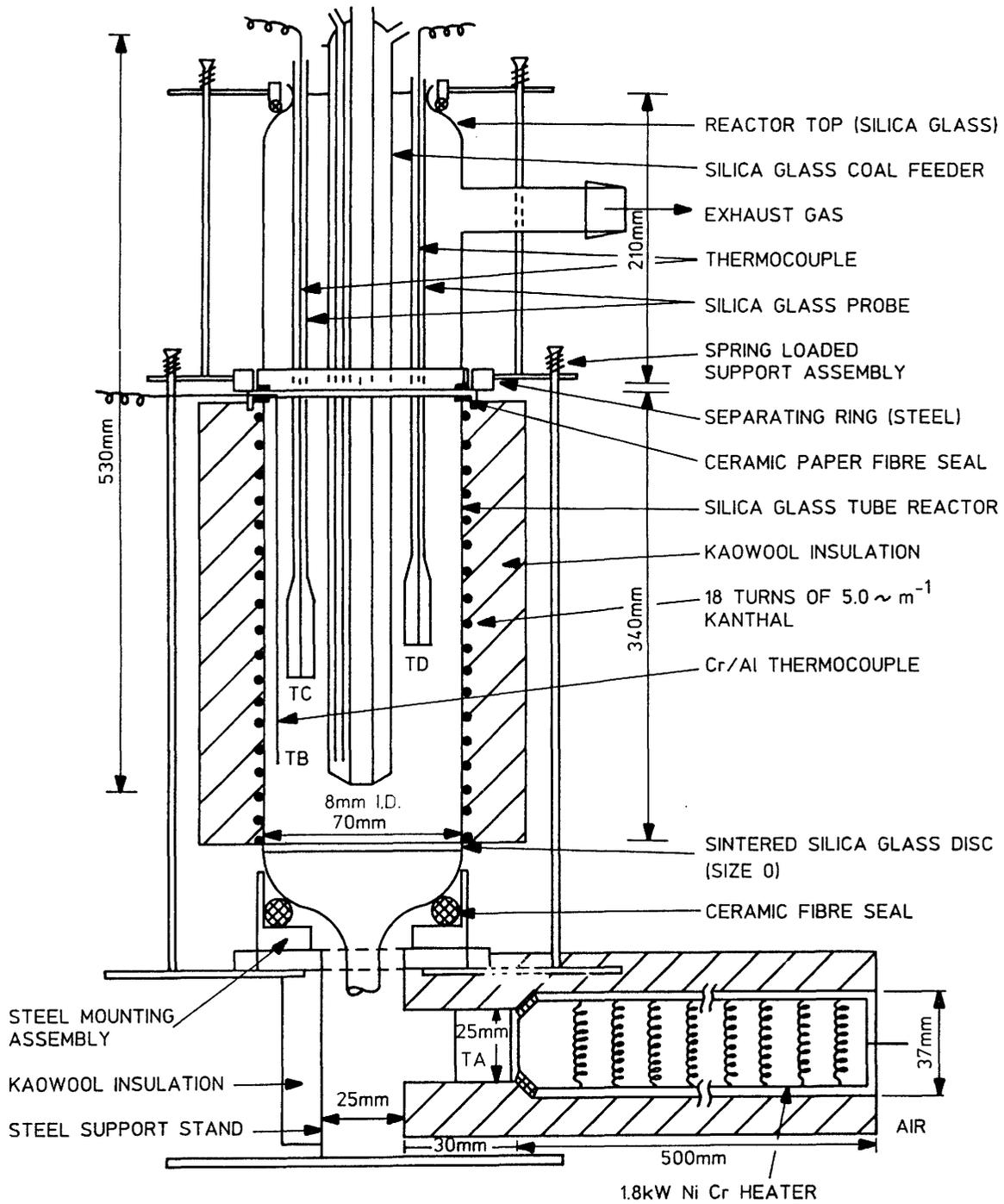


FIGURE 2 70mm DIAMETER FLUIDISED BED COMBUSTOR

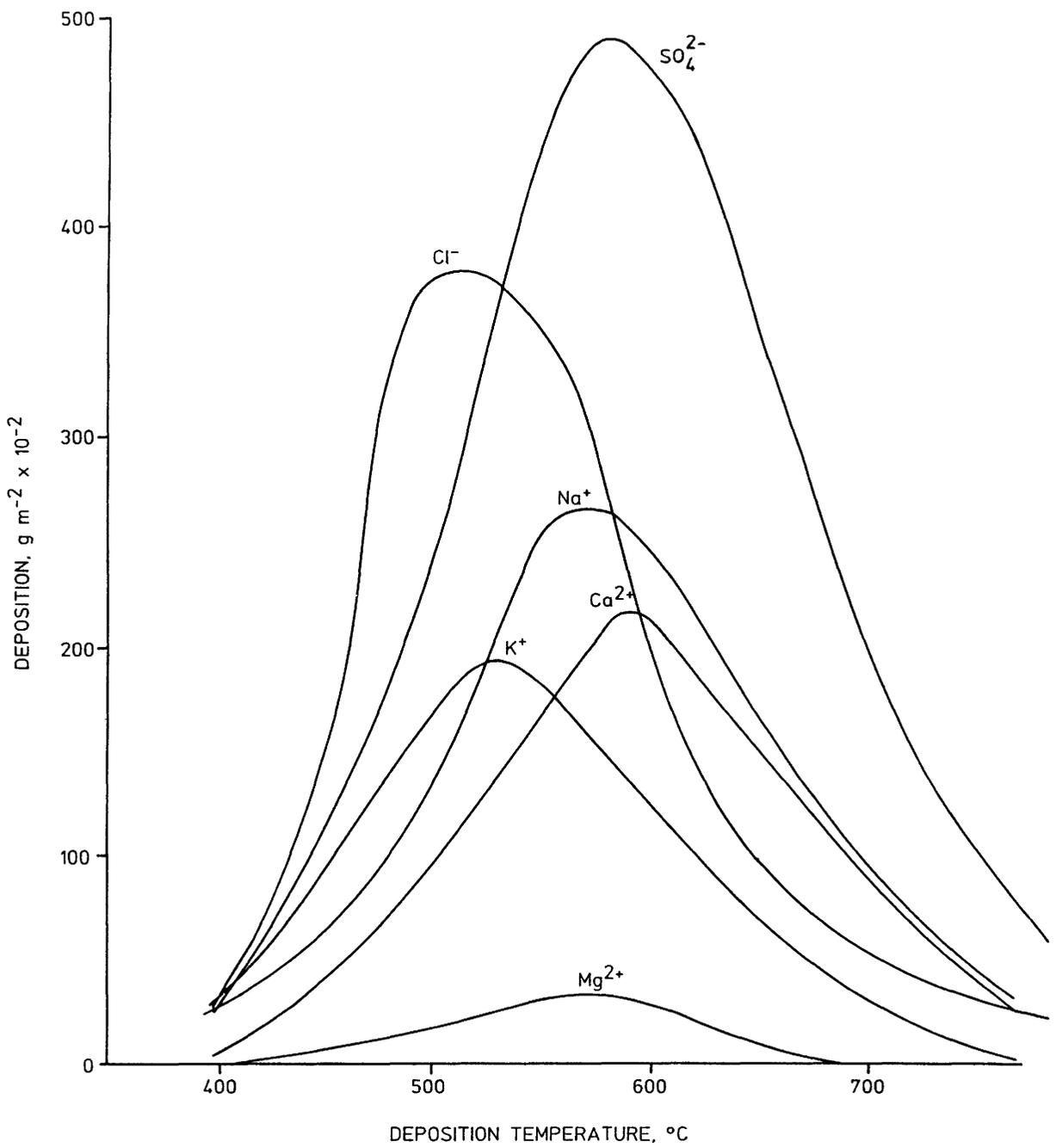


FIGURE 3 DEPOSITION OF SOLUBLE SODIUM, POTASSIUM, CALCIUM, MAGNESIUM, CHLORIDE AND SULHATE FROM COAL 1

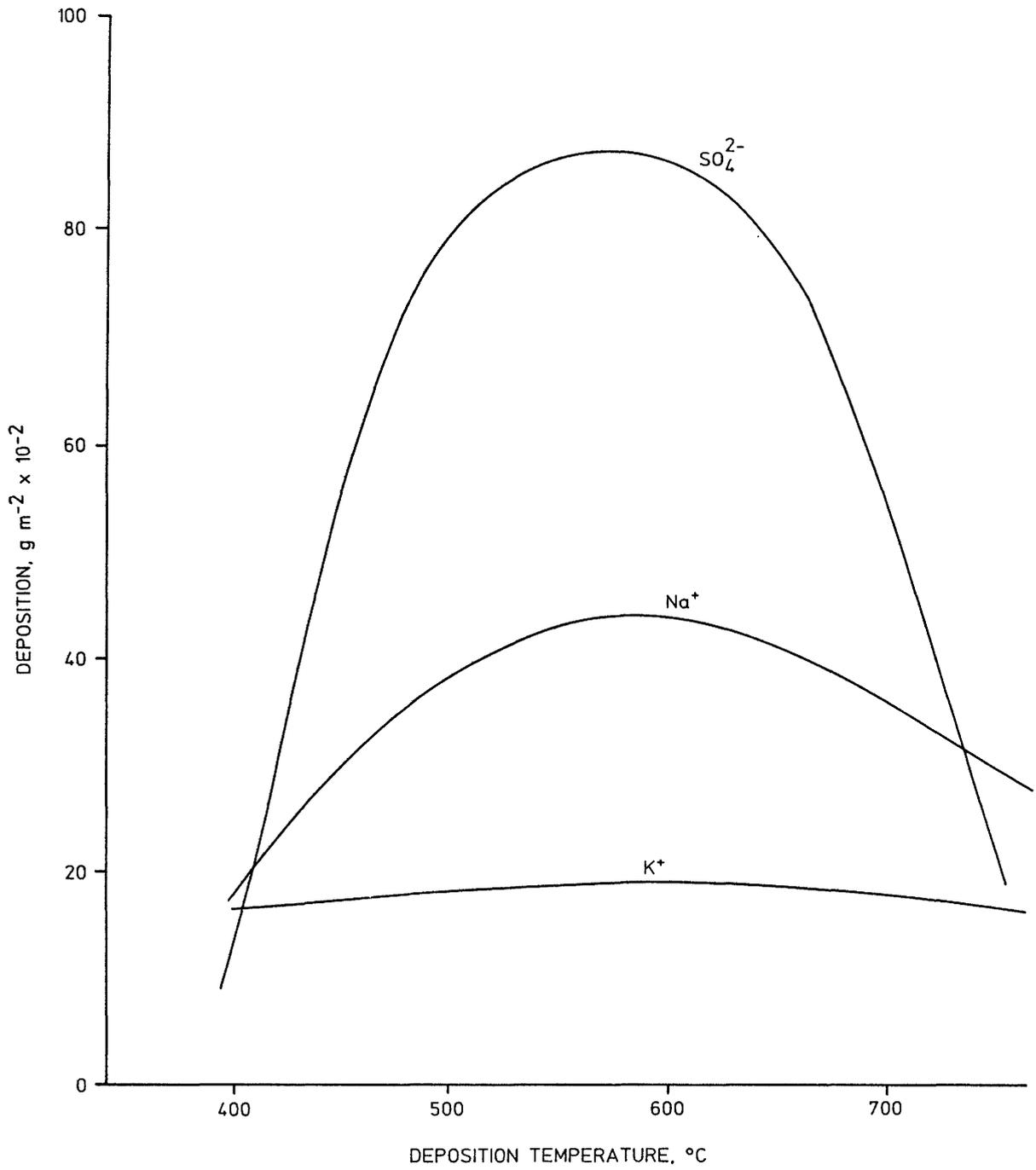


FIGURE 4 DEPOSITION OF SOLUBLE SODIUM, POTASSIUM AND SULPHATE FROM COAL 2

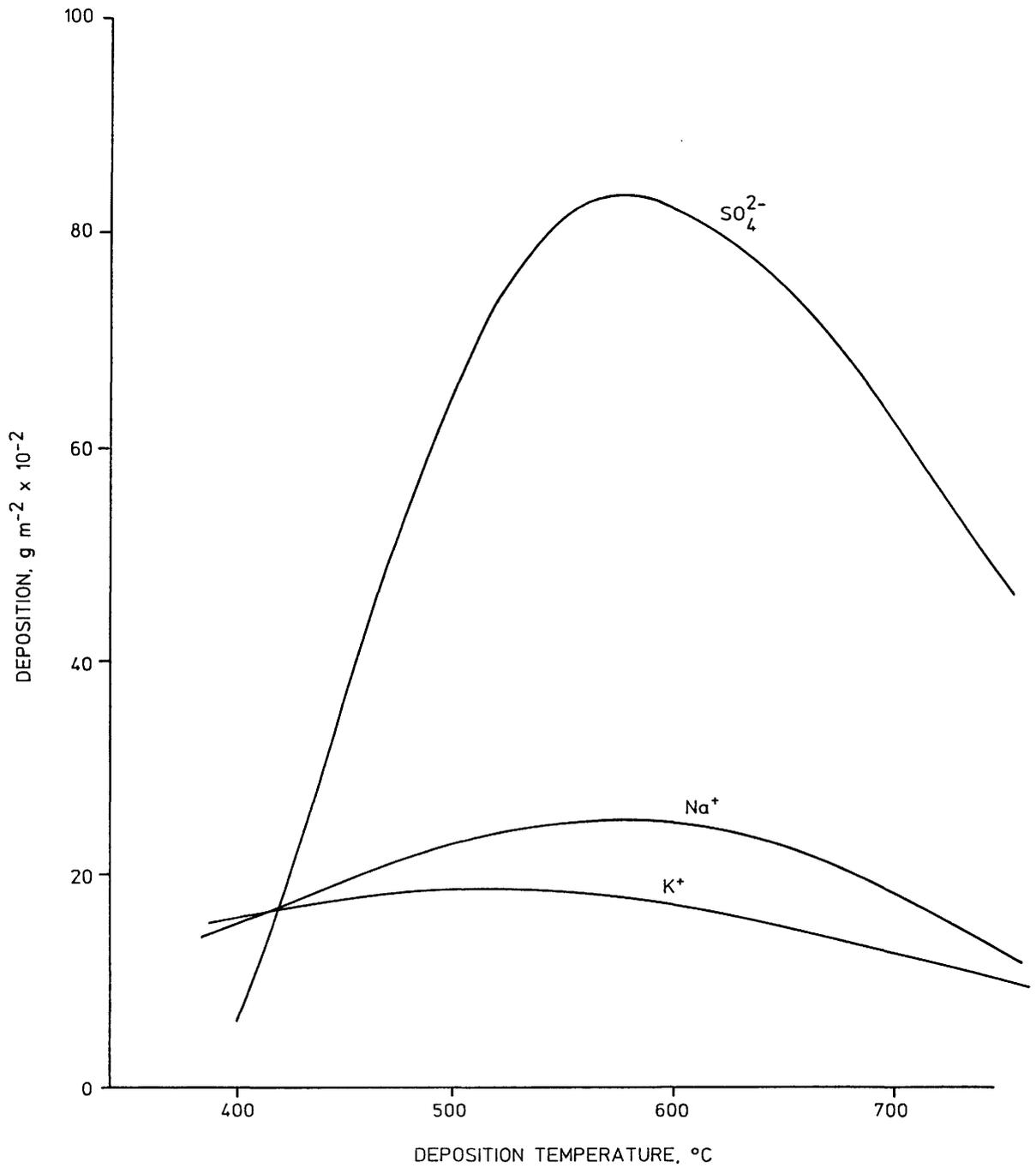


FIGURE 5 DEPOSITION OF SOLUBLE SODIUM, POTASSIUM AND SULPHATE FROM COAL 3

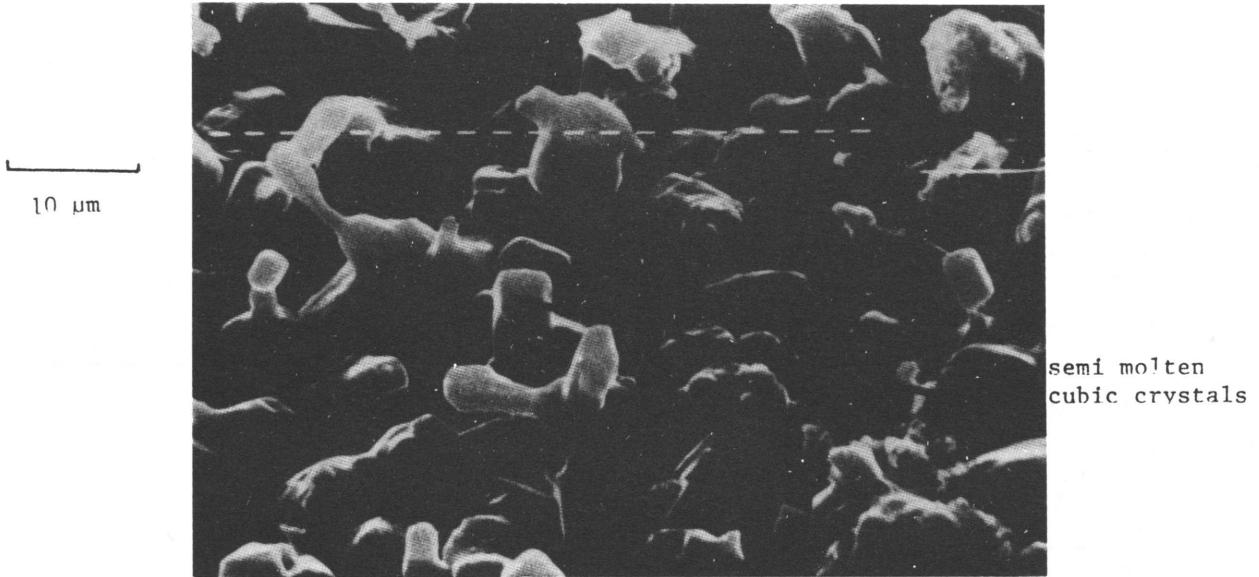


Figure 6 Electron photomicrograph of deposits from Coal 1 showing predominantly cubic crystals of NaCl and KCl

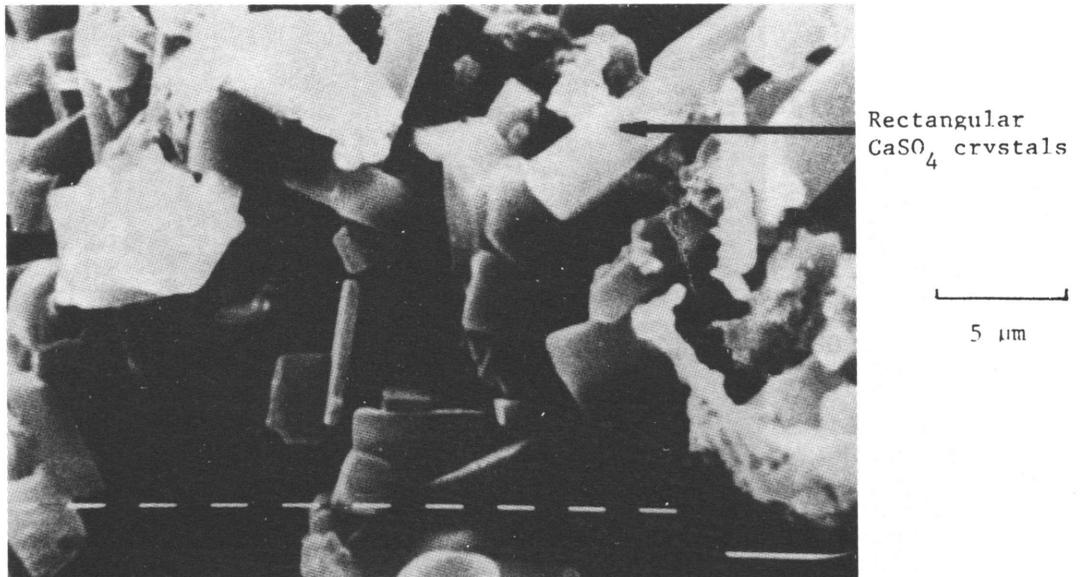
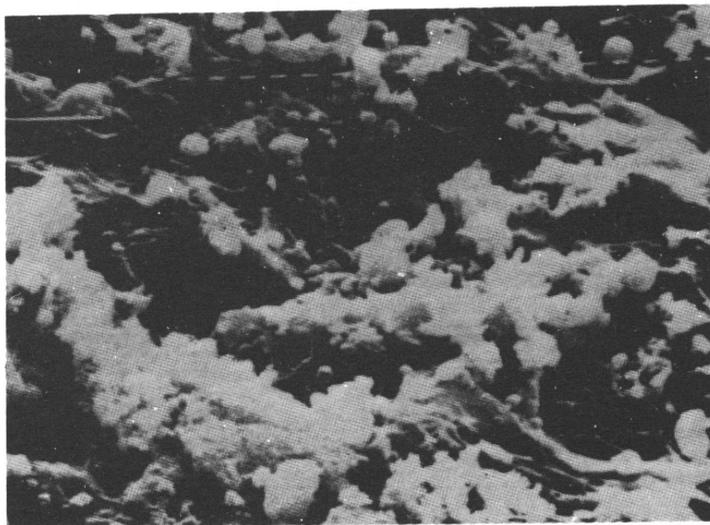
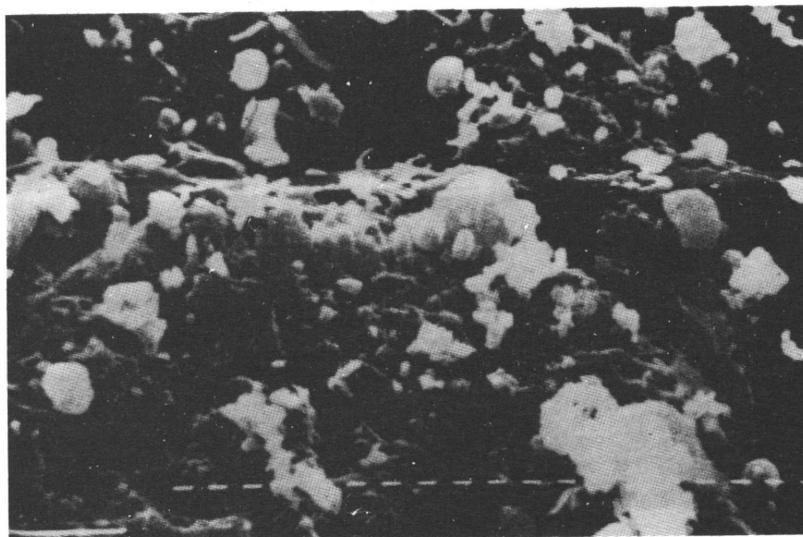


Figure 7 Electron photomicrograph of deposits from Coal 1 showing rectangular CaSO_4 crystals



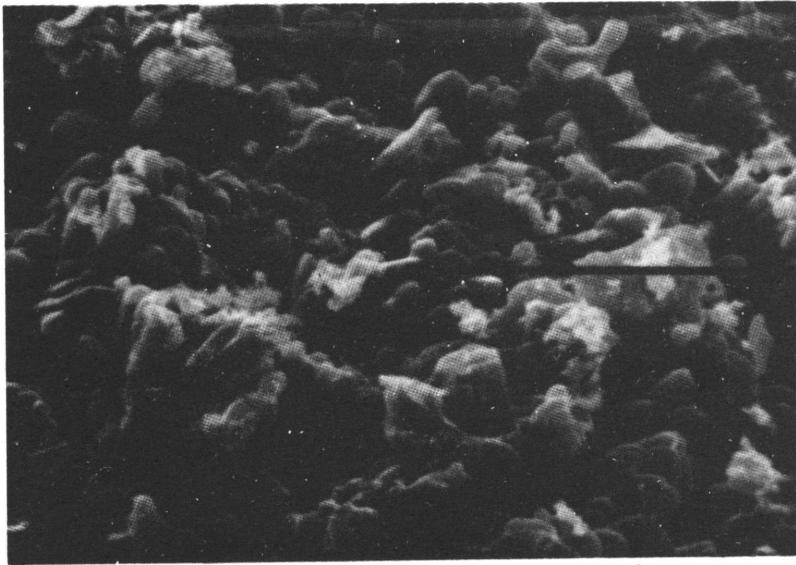
10 μ m

Figure 8 Electron photomicrograph of typical deposits from Coal 2 showing particles loosely adhered to surface



10 μ m

Figure 9 Electron photomicrograph of typical deposits from Coal 3 showing particles loosely adhered to surface



rectangular
 CaSO_4 crystals

┌───┐
10 μm

Figure 10 Electron photomicrograph of deposits formed from the combustion of Coal 1 at 925°C showing the abundance of calcium sulphate crystals

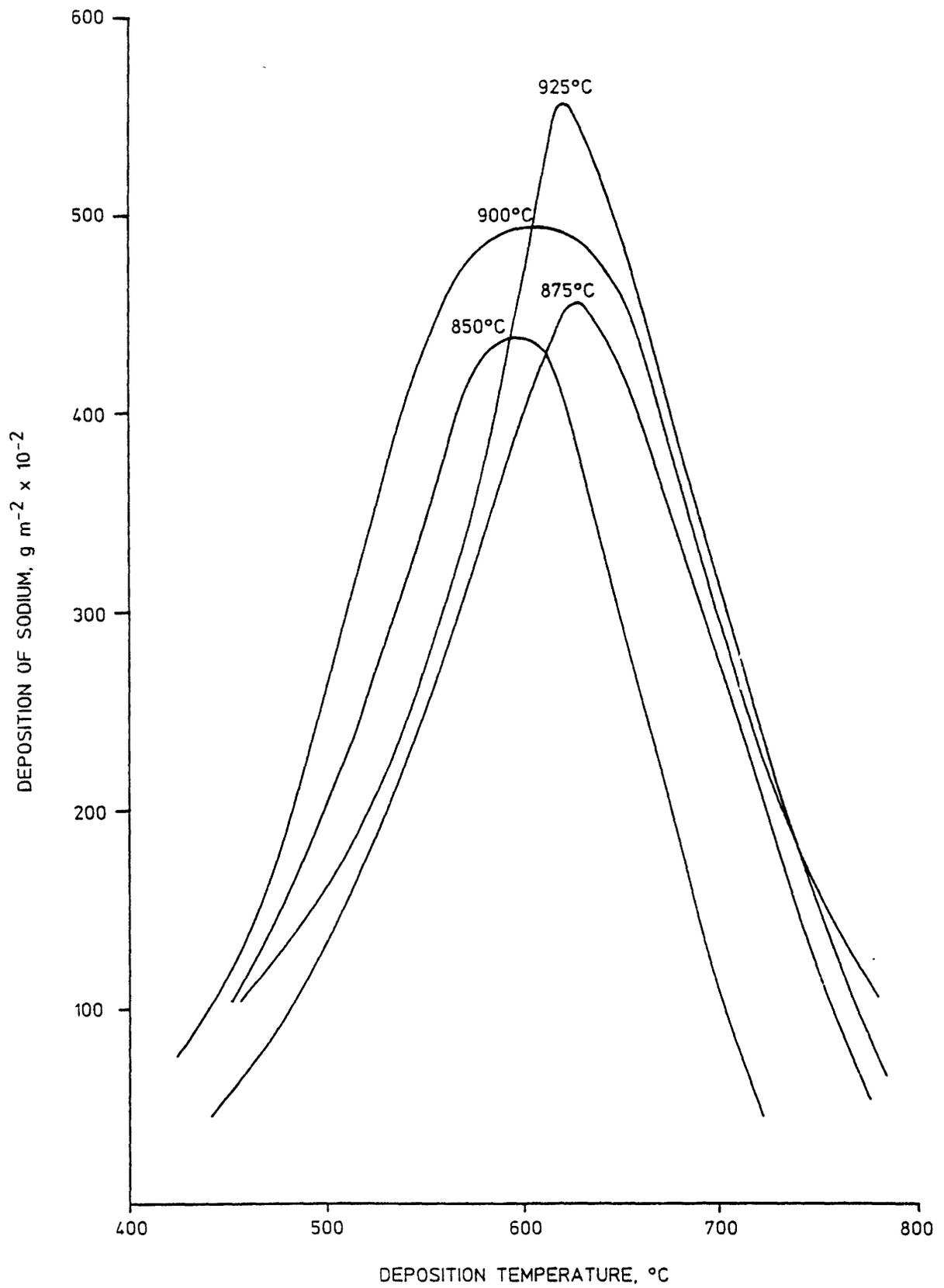


FIGURE 11 DEPOSITION OF SOLUBLE SODIUM FROM COAL 1
AT VARIOUS BED TEMPERATURES

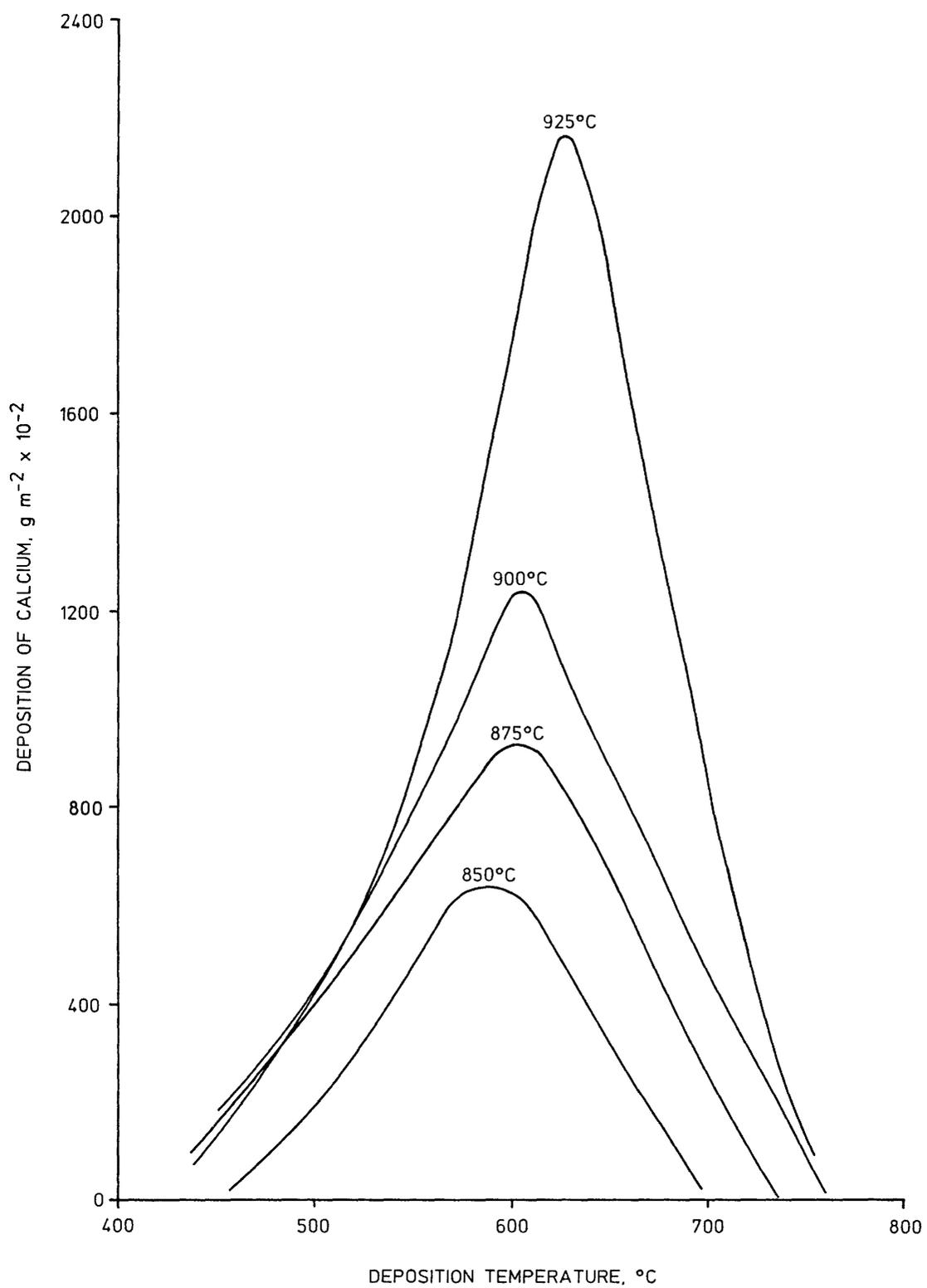
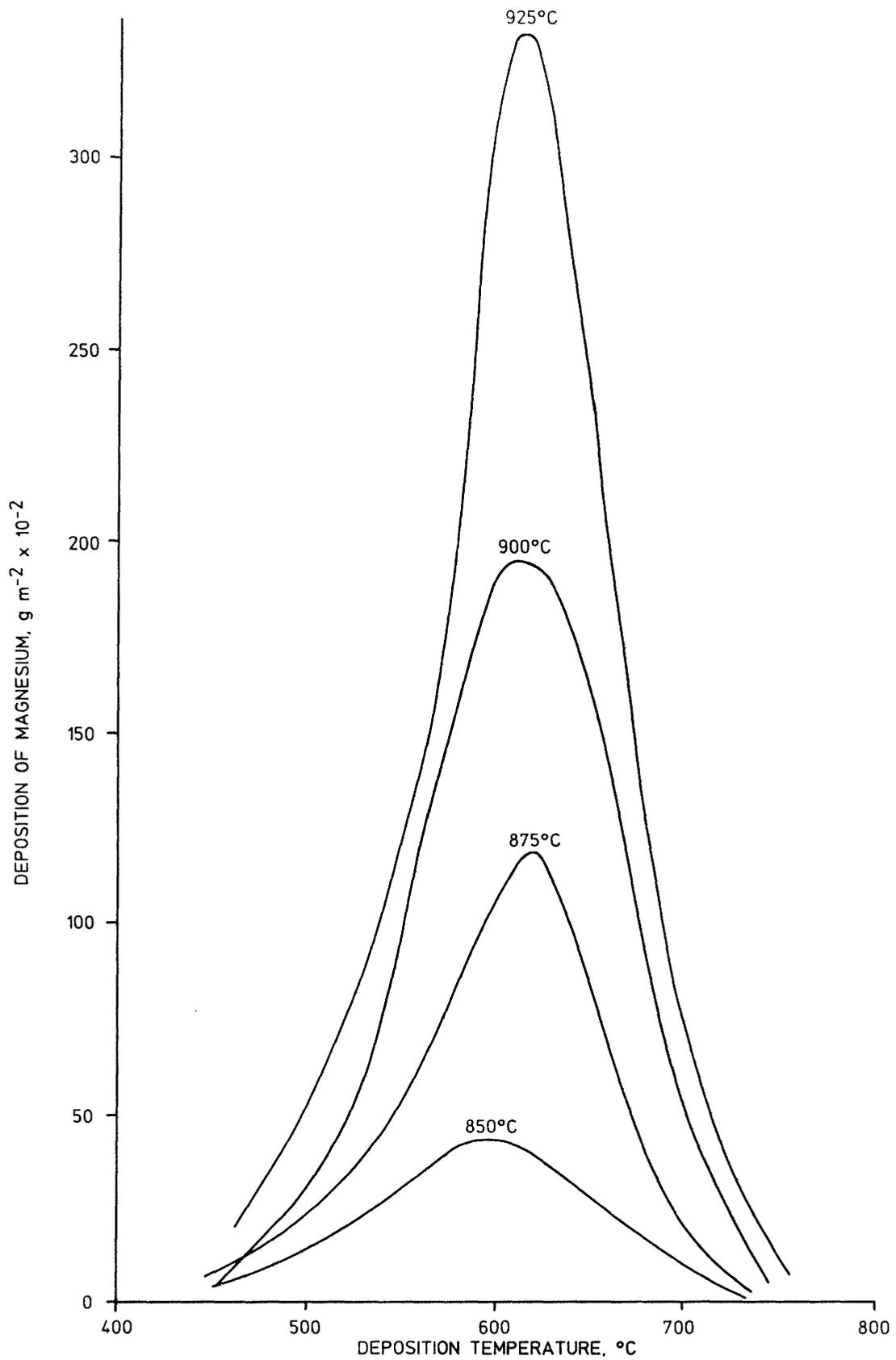


FIGURE 12 DEPOSITION OF SOLUBLE CALCIUM FROM COAL 1
AT VARIOUS BED TEMPERATURES



**FIGURE 13 DEPOSITION OF SOLUBLE MAGNESIUM FROM COAL 1
AT VARIOUS BED TEMPERATURES**

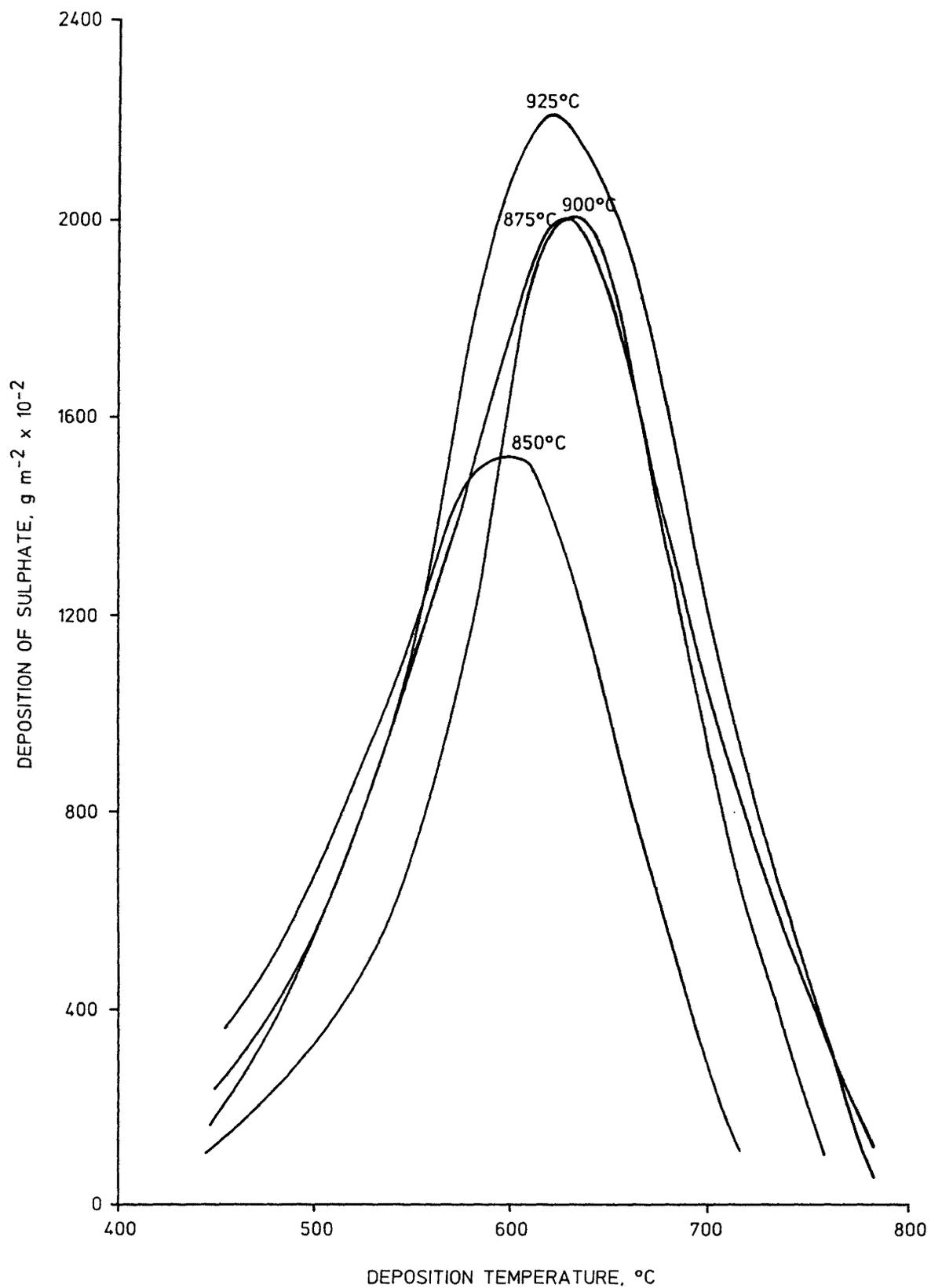
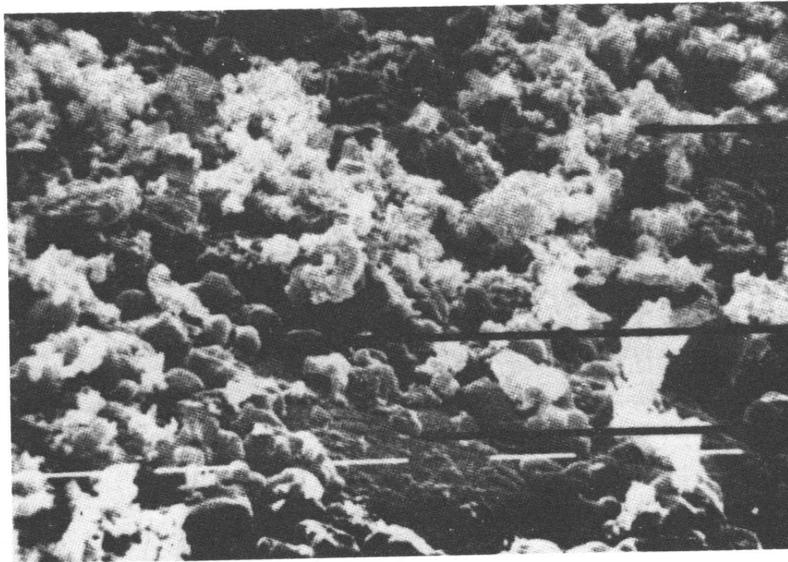


FIGURE 14 DEPOSITION OF SOLUBLE SULPHATE FROM COAL 1
AT VARIOUS BED TEMPERATURES

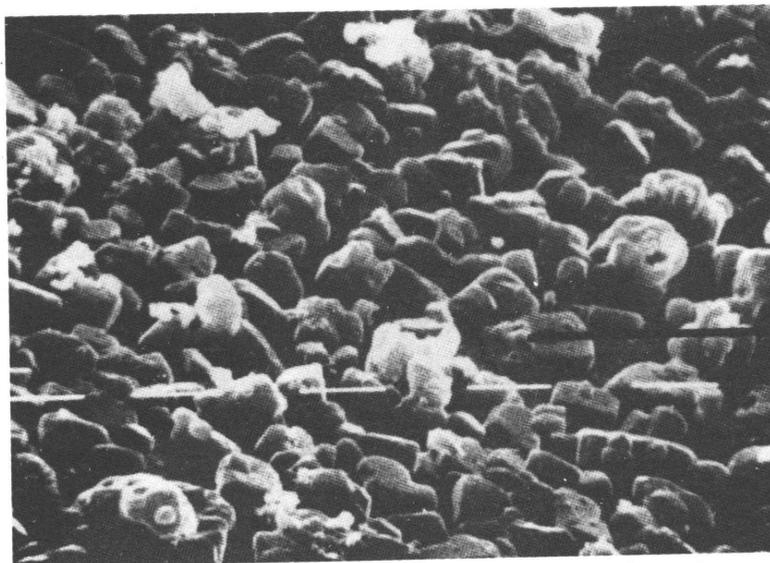
┌───┐
10 μm



cubic NaCl and
KCl crystals

Figure 15 Electron photomicrograph of deposits from Coal 1 combusted in a fluidising gas atmosphere of 10% oxygen showing abundance of cubic sodium and potassium chloride crystals. Some rectangular calcium sulphate crystals are also present

┌───┐
10 μm

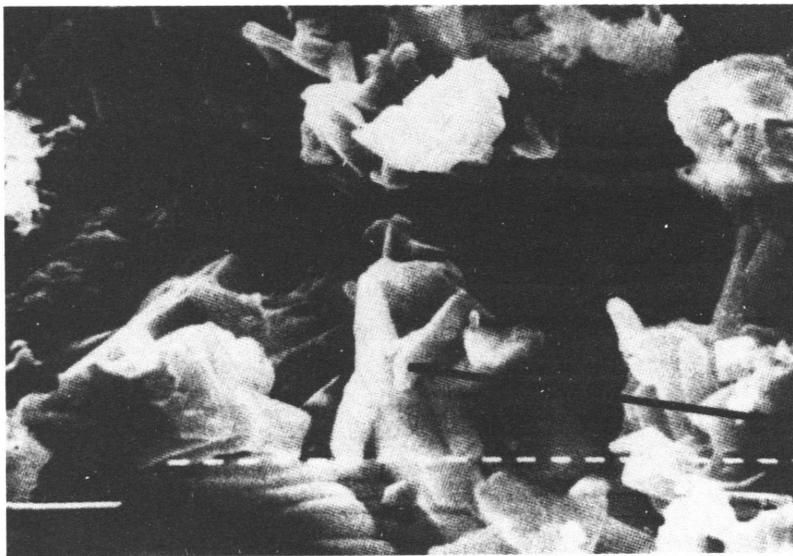


Clays, iron
oxides and fly
ash particles

NaCl, KCl and
CaSO₄ crystals

probe surface

Figure 16 Electron photomicrograph of deposits from Coal 1 showing deposit build up on the probe surface



10 μm

CaSO₄ crystals

Figure 17 Electron photomicrograph of deposits from Coal 1 combusted in a lower fluidising gas velocity (0.13 m sec⁻¹) showing abundance of calcium sulphate crystals

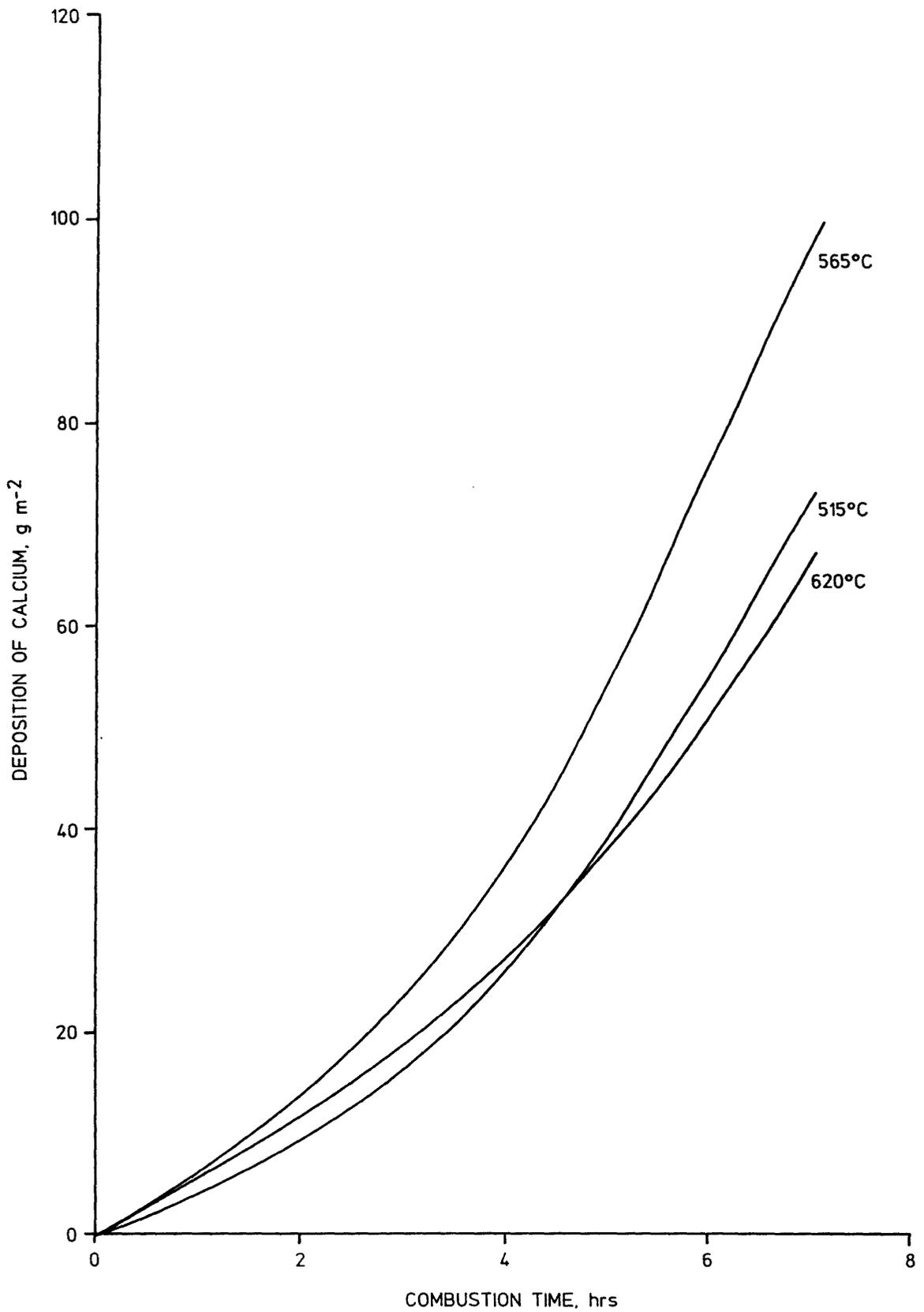


FIGURE 18 RATE OF DEPOSITION OF SOLUBLE CALCIUM FROM COAL 1
AT THREE SURFACE TEMPERATURES

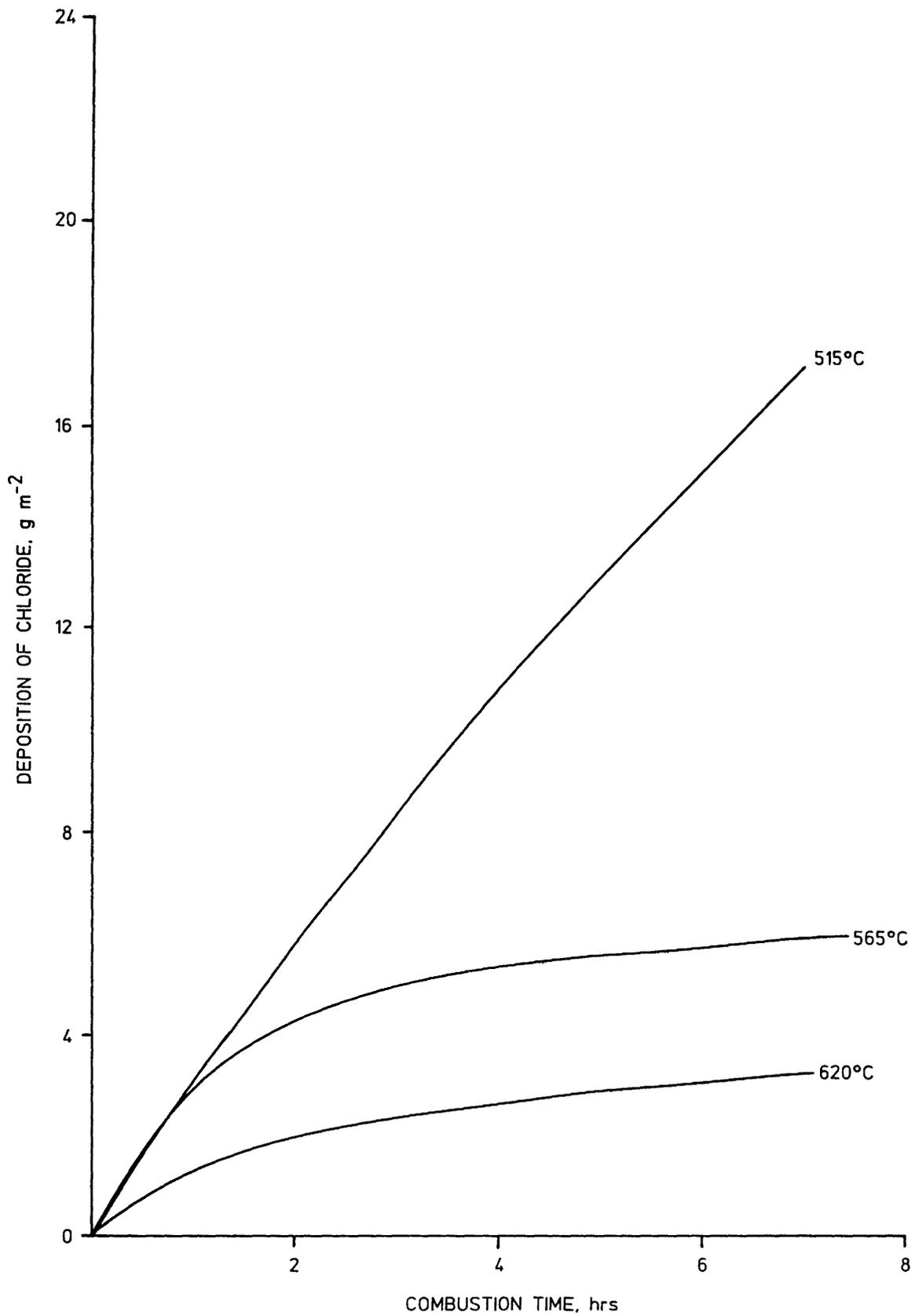


FIGURE 19 RATE OF DEPOSITION OF SOLUBLE CHLORIDE FROM COAL 1
AT THREE SURFACE TEMPERATURES

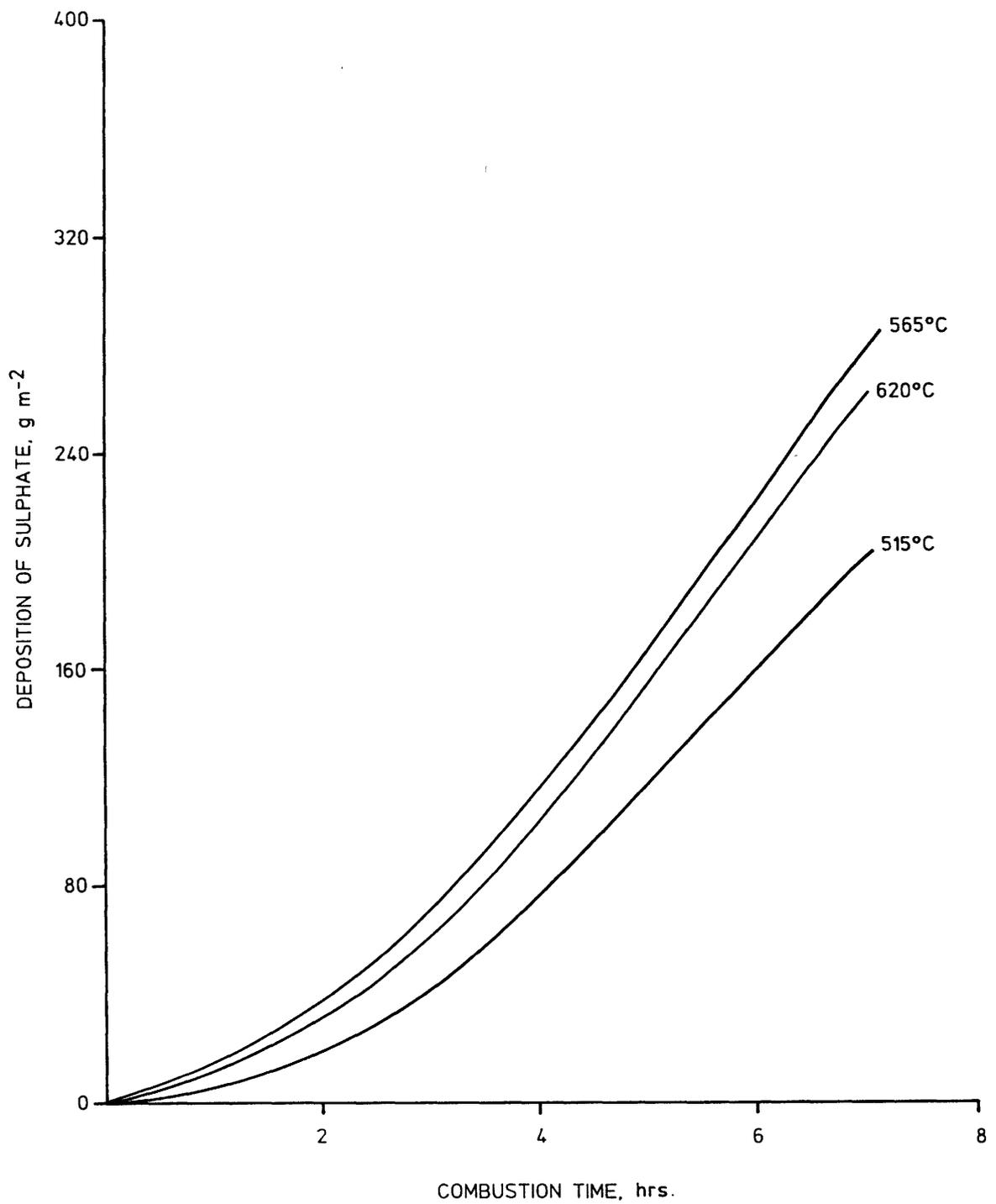


FIGURE 20 RATE OF DEPOSITION OF SOLUBLE SULPHATE FROM COAL 1
AT THREE SURFACE TEMPERATURES

Communautés européennes — Commission

**EUR 12066 — Compte rendu de la table ronde
«Valorisation chimique/physique du charbon»**

M. Steller e.a.

Luxembourg: Office des publications officielles des Communautés européennes

1989 — VI, 236 p. — 21,0 × 29,7 cm

Série : Recherche technique charbon

FR

ISBN 92-825-9484-X

N° de catalogue : CD-NA-12066-FR-C

Prix au Luxembourg, TVA exclue : ECU 18,75

La Commission des Communautés européennes organise chaque année une table ronde consacrée à l'examen des résultats des recherches effectuées dans le domaine de la science du charbon. Ces recherches font partie du programme de recherche technique charbon de la Communauté européenne du charbon et de l'acier et bénéficient de l'aide financière prévue à l'article 55 du traité CECA.

Au programme de la table ronde qui s'est tenue à Luxembourg le 21 décembre 1988 figuraient l'hydrogénation et l'hydrogénopyrolyse du charbon ainsi que des goudrons de houille, l'analyse et l'utilisation des brais de houille comme liants dans la production de coke et la fabrication d'électrodes au carbone, ainsi que d'autres aspects de la carbonisation et le comportement des composants minéraux de charbon pendant la combustion.

Venta y suscripciones · Salg og abonnement · Verkauf und Abonnement · Πωλήσεις και συνδρομές
Sales and subscriptions · Vente et abonnements · Vendita e abbonamenti
Verkoop en abonnementen · Venda e assinaturas

BELGIQUE / BELGIË

Moniteur belge / Belgisch Staatsblad

42, Rue de Louvain / Leuvenseweg 42
 1000 Bruxelles / 1000 Brussel
 Tél. 512 00 26
 CCP / Postrekening 000-2005502-27

Sous-dépôts / Agentschappen:

**Librairie européenne /
Europese Boekhandel**

Rue de la Loi 244 / Wetstraat 244
 1040 Bruxelles / 1040 Brussel

Jean De Lannoy

Avenue du Roi 202 / Koningslaan 202
 1060 Bruxelles / 1060 Brussel
 Tél. (02) 538 5169
 Télex 63220 UNBOOK B

CREDOC

Rue de la Montagne 34 / Bergstraat 34
 Bte 11 / Bus 11
 1000 Bruxelles / 1000 Brussel

DANMARK

J. H. Schultz Information A/S

EF-Publikationer

Ottillavej 18
 2500 Valby
 Tlf: 36 44 22 66
 Telefax: 36 44 01 41
 Girokonto 6 00 08 86

BR DEUTSCHLAND

Bundesanzeiger Verlag

Breite Straße
 Postfach 10 80 06
 5000 Köln 1
 Tel. (02 21) 20 29-0
 Fernschreiber:
 ANZEIGER BONN 8 882 595
 Telefax: 20 29 278

GREECE

G.C. Eleftheroudakis SA

International Bookstore
 4 Nikis Street
 105 63 Athens
 Tel.: 3226-323
 Telex: 219410 ELEF
 Telefax: 3254 889

Sub-agent for Northern Greece:

Molho's Bookstore

The Business Bookshop
 10 Tsimiski Street
 Thessaloniki
 Tel. 275 271
 Telex 412885 LIMO

ESPAÑA

Boletín Oficial del Estado

Trafalgar 27
 E-28010 Madrid
 Tel. (91) 446 60 00

Mundi-Prensa Libros, S.A.

Castelló 37
 E-28001 Madrid
 Tel. (91) 431 33 99 (Libros)
 431 32 22 (Suscripciones)
 435 36 37 (Dirección)
 Telex 49370-MPLI-E
 Telefax. (91) 275 39 98

FRANCE

**Journal officiel
Service des publications
des Communautés européennes**

26, rue Desaix
 75727 Paris Cedex 15
 Tél. (1) 40 58 75 00
 Télécopieur (1) 4058 7574

IRELAND

Government Publications Sales Office

Sun Alliance House
 Molesworth Street
 Dublin 2
 Tel. 71 03 09

or by post

Government Stationery Office

EEC Section

6th floor
 Bishop Street
 Dublin 8
 Tel 78 16 66

ITALIA

Licosa Spa

Via Benedetto Fortini, 120/10
 Casella postale 552
 50 125 Firenze
 Tel. 64 54 15
 Telefax: 64 12 57
 Telex 570466 LICOSA I
 CCP 343 509

Subagenti:

Libreria scientifica Lucio de Biasio -AEIOU

Via Meravigli, 16
 20 123 Milano
 Tel. 80 76 79

Herder Editrice e Libreria

Piazza Montecitorio, 117-120
 00 186 Roma
 Tel 67 94 628/67 95 304

Libreria giuridica

Via 12 Ottobre, 172/R
 16 121 Genova
 Tel. 59 56 93

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Abonnements seulement
 Subscriptions only
 Nur für Abonnements

Messageries Paul Kraus

11, rue Christophe Plantin
 L-2339 Luxembourg
 Tél 48 21 31
 Téléx 2515
 CCP 49242-63

NEDERLAND

SDU uitgeverij

Christoffel Plantijnstraat 2
 Postbus 20014
 2500 EA 's-Gravenhage
 Tel (070) 78 98 80 (bestellingen)
 Telefax: (070) 476351

PORTUGAL

Imprensa Nacional

Casa da Moeda, E P
 Rua D. Francisco Manuel de Melo, 5
 1092 Lisboa Codex
 Tel 69 34 14

Distribuidora Livros Bertrand Lda.

Grupo Bertrand, SARL

Rua das Terras dos Vales, 4-A
 Apart. 37
 2700 Amadora Codex
 Tel. 493 90 50 - 494 87 88
 Telex 15798 BERDIS

UNITED KINGDOM

HMSO Books (PC 16)

HMSO Publications Centre
 51 Nine Elms Lane
 London SW8 5DR
 Tel. (01) 873 9090
 Fax: GP3 873 8463

Sub-agent:

Alan Armstrong Ltd

2 Arkwright Road
 Reading, Berks RG2 0SQ
 Tel. (0734) 75 17 71
 Telex 849937 AAALTD G
 Fax: (0734) 755164

OSTERREICH

Manz'sche Verlagsbuchhandlung

Kohlmarkt 16
 1014 Wien
 Tel. (0222) 533 17 81
 Telex 11 25 00 BOX A
 Telefax: (0222) 533 17 81 81

TURKIYE

Dünya süper veb ofset A.Ş.

Narlibahçe Sokak No. 15
 Cağaloğlu
 Istanbul
 Tel 512 01 90
 Telex: 23822 dsvo-tr

UNITED STATES OF AMERICA

European Community Information Service

2100 M Street, NW
 Suite 707
 Washington, DC 20037
 Tel (202) 862 9500

CANADA

Renouf Publishing Co., Ltd

61 Sparks Street
 Ottawa
 Ontario K1P 5R1
 Tel. Toll Free 1 (800) 267 4164
 Ottawa Region (613) 238 8985-6
 Telex 053-4936

JAPAN

Kinokuniya Company Ltd

17-7 Shinjuku 3-Chome
 Shinjuku-ku
 Tokyo 160-91
 Tel (03) 354 0131

Journal Department

PO Box 55 Chitose
 Tokyo 156
 Tel. (03) 439 0124

AUTRES PAYS

**OTHER COUNTRIES
ANDERE LANDER**

**Office des publications officielles
des Communautés européennes**

2, rue Mercier
 L-2985 Luxembourg
 Tél 49 92 81
 Téléx PUBOF LU 1324 b
 CC bancaire BIL 8-109/6003/700

AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports scientifiques et techniques publiés par la Commission des Communautés européennes sont signalés dans le périodique mensuel «**euro abstracts**». Pour souscrire un abonnement (1 an : ECU 76,50), prière d'écrire à l'adresse ci-dessous.

Prix au Luxembourg, TVA exclue : ECU 18,75

ISBN 92-825-9484-X



OFFICE DES PUBLICATIONS OFFICIELLES
DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

L - 2985 Luxembourg



9 789282 594841