Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : PRECALCINATEURS DE CIMENTERIE ET COMBUSTION DE SOLIDES PULVERISES

I.1. INTRODUCTION 7

I.2. PRECALCINATEURS DE CIMENTERIE 8

I.2.1. Procédé cimentier - Rappel 8

I.2.2. Four rotatif 9

I.2.3. Tour de précalcination 10

I.2.3.a. Introduction 10

I.2.3.b. Précalcinateur 11

I.2.3.c. Un précalcinateur particulier : le RSP Minox 12

I.2.3.d. Principe de réduction des NO_X par procédé Minox 15

I.2.3.e. Conditions opératoires de combustion dans un précalcinateur RSP 15

I.3. LES COKES DE PETROLE 18

I.3.1. Généralités 18

I.3.2. Les origines des cokes de pétrole 18

I.3.3. Nature physico-chimique des cokes de pétrole 20

I.3.4. Avantages et désavantages du coke de pétrole 20

I.3.4.a. Avantages du coke de pétrole 20

I.3.4.b. Désavantages du coke de pétrole 21

I.3.4.c. Conclusion 21

I.4. COMBUSTION DE SOLIDES PULVERISES 21

I.4.1. Introduction 21

I.4.2. Dévolatilisation 22

I.4.3. L'oxydation homogène 23

I.4.4. L'oxydation hétérogène 23

I.5. CONCLUSION - RESUME 27

CHAPITRE II : FORMATION ET REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE

II.1. EFFETS DES OXYDES D'AZOTE SUR L'HOMME ET SUR L'ENVIRONNEMENT 32

II.1.1. Désignation des NO_X 32
II.1.2. Emissions annuelles 32
II.1.3. Toxicité sur l'Homme 32
II.1.3.a. Le monoxyde d'azote (NO) *32*
II.1.3.b. Le dioxyde d'azote (NO_2) *33*
II.1.3.c. Le protoxyde d'azote (N_2O) *33*
II.1.4. Effets sur l'Environnement 33
II.2. FORMATION DES OXYDES D'AZOTE 34
II.2.1. Introduction 34
II.2.2. Le NO « thermique » 37
II.2.3. Le « NO précoce » (ou NO prompt) 38
II.2.4. Le NO « du combustible » 39
II.2.4.a. Considérations générales *41*
II.2.4.b. Distribution de l'azote entre les matières volatiles et le char *42*
II.2.4.c. Nature des produits azotés de la pyrolyse *43*
II.2.4.d. Oxydation du char et du charbon *43*
II.2.4.e. Schéma réactionnel de formation et réduction des NO_X du combustible *43*
II.2.4.f. Influence de l'environnement *44*
II.2.4.g. Influence des caractéristiques du combustible *45*
II.2.4.h. Influence de la vitesse de chauffe *46*
II.2.5. Le NO_2 46
II.2.6. Le N_2O 46
II.3. REDUCTION DU NO PAR LE SOLIDE CARBONE 49
II.3.1. Introduction 49
II.3.2. Mécanismes réactionnels 49
II.3.2.a. Mécanismes globaux *49*
II.3.2.b. Mécanismes détaillés *50*
II.3.3. Paramètres cinétiques de la réaction 50
II.3.3.a. Modèle cinétique *50*
II.3.3.b. Ordre de la réaction par rapport à la concentration en NO *51*
II.3.3.c. Energie d'activation *51*
II.3.4. Effets des propriétés du char sur la réactivité 53
II.3.4.a. Introduction *53*
II.3.4.b. Effet du rang du charbon et des conditions de pyrolyse *54*
II.3.4.c. Influence de la surface spécifique *56*
II.3.5. Influence catalytique des matières minérales 56
II.3.6. Effet de la présence d'autres gaz sur la réactivité 58

II.3.6.a. Influence du CO ... *58*
II.3.6.b. Influence de O_2 ... *59*
II.3.7. Réduction du N_2O par le solide carboné ... 60
II.4. EFFET DU SOUFRE SUR LES OXYDES D'AZOTE ... 60
II.5. CONCLUSIONS - RESUME ... 62

CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1. INTRODUCTION ... 69
III.2. LE REACTEUR A FLUX ENTRAINE ... 70
III.2.1. Description générale ... 70
III.2.2. Alimentation en combustible ... 71
III.2.3. Préchauffage de l'écoulement gazeux ... 73
III.2.4. Le four ... 75
III.2.5. Le dispositif d'échantillonnage ... 76
III.2.5.a. La canne d'échantillonnage ... 78
III.2.5.b. Le système de filtration ... 79
III.2.5.c. Sécheur à perméation ... 80
III.2.6. Canne d'échantillonnage « échangeur » ... 81
III.3. ANALYSE DES GAZ ... 83
III.3.1. Mesure des hydrocarbures totaux ... 84
III.3.1.a. Principe de mesure ... 84
III.3.1.b. Etalonnage de l'analyseur ... 84
III.3.2. Mesure de O_2, CO, CO_2, NO, et SO_2 ... 85
III.3.2.a. Principe de mesure ... 85
III.3.2.b. Etalonnage des analyseurs ... 85
III.3.3. Mesure de CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8, C_6H_6, CO, CO_2, NO_2, NO, N_2O, HCN, NH_3 et SO_2 ... 86
III.3.3.a. Dispositif expérimental ... 86
III.3.3.b. Principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ... 87
III.4. MESURE DE TEMPERATURES ... 88
III.5. PERTE DE MASSE DES COMBUSTIBLES ... 89
III.6. TEMPS DE SEJOUR DES PARTICULES ET DES GAZ ... 90
III.7. L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) ... 91
III.7.1. Introduction ... 92
III.7.2. Conditions expérimentales ... 94

III.7.3. Choix du protocole expérimental 94
III.7.3.a. Expériences 94
III.7.3.b. Traitement des résultats 95
III.7.4. Détermination des paramètres cinétiques intrinsèques 98
III.8. LES COMBUSTIBLES ETUDIES 106
III.8.1.a. Sélection des combustibles étudiés 107
III.8.1.b. Préparation de la tranche granulométrique 107
III.8.1.c. Caractéristiques physiques et chimiques 108
III.9. CONCLUSION 111

CHAPITRE IV : COMBUSTION DE COKES DE PETROLE : ETUDE DE REACTIONS ISOLEES

IV.1. INTRODUCTION 115
IV.2. DEVOLATILISATION 116
IV.2.1. Profils de gaz de dévolatilisation 116
IV.2.2. Perte de masse 120
IV.2.3. Répartition de l'azote du combustible 124
IV.3. REACTIONS EN PHASE HOMOGENE 126
IV.3.1. Réaction NO + CO 127
IV.3.2. Réaction NO + hydrocarbures 128
IV.3.3. Simulations numériques 129
IV.4. OXYDATION DU RESIDU CARBONE 131
IV.4.1. Cinétique d'oxydation du char en ATG 131
IV.4.2. Cinétique d'oxydation du char en Réacteur à Flux Entraîné 137
IV.5. REDUCTION DU NO SUR LE CHAR 139
IV.5.1. Préparation des chars 140
IV.5.1.a. Méthode expérimentale 140
IV.5.2. Expériences de réduction du NO sur les chars 141
IV.5.2.a. Protocole expérimental 141
IV.5.2.b. Résultats expérimentaux 141
IV.5.3. Méthode de détermination des paramètres cinétiques 142
IV.5.4. Résultats 145
IV.6. CONCLUSION 149

CHAPITRE V : COMBUSTION D'UN COKE DE PETROLE : COUPLAGE DES REACTIONS

V.1. INTRODUCTION 155

V.2. APPROCHE EXPERIMENTALE 156

V.2.1. Expériences de combustion 156

V.2.1.a. Conditions expérimentales 156

V.2.1.b. Résultats 156

V.2.1.c. Répétabilité 159

V.2.2. Recherche de corrélations 160

V.2.3. Effet du soufre sur les émissions de NO 165

V.2.3.a. Effet du soufre naturel 165

V.2.3.b. Effet de l'addition de soufre solide 166

V.2.3.c. Effet de l'addition de dioxyde de soufre 167

V.2.3.d. conclusion 168

V.3. MODELE THERMOCHIMIQUE 169

V.3.1. Objectifs du modèle 169

V.3.2. Description du modèle 170

V.3.2.a. Hypothèses principales 172

V.3.2.b. Description de la composition de la particule 172

V.3.2.c. Réactions chimiques ; cinétiques de réaction 173

V.3.2.d. Les transferts de chaleur 182

V.3.3. Application du modèle à la détermination des paramètres cinétiques de deux réactions et du devenir de l'azote du combustible 184

V.3.3.a. Coefficient de transfert de chaleur h_{fe} 184

V.3.3.b. Paramètres cinétiques de dévolatilisation 185

V.3.3.c. Paramètres cinétiques d'oxydation du char 186

V.3.3.d. Devenir de l'azote du combustible 188

V.4. CONTRIBUTION DES DIFFERENTS MECANISMES A LA FORMATION ET A LA DESTRUCTION DU NO 193

V.4.1. Analyse du déroulement de la combustion 193

V.4.1.a. Evolution de la température 193

V.4.1.b. Evolution de la masse d'une particule 193

V.4.1.c. Facteur d'efficacité de Thiele 194

V.4.1.d. Concentration d'oxygène à la surface de la particule 195

V.4.2. Analyse de la chimie des espèces azotées 196

V.4.2.a. Production de NO en phase homogène gazeuse 197

V.4.2.b. Production et réduction de NO en phase hétérogène 198
V.4.3. Impact de la température sur les émissions de NO 200
V.5. CONCLUSION 203

CONCLUSION GENERALE 209

NOMENCLATURE 215

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 223

ANNEXES

ANNEXE I : PRINCIPE DU SPECTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) 233

ANNEXE II : CALCULS DES CORRECTION DE MESURES DE TEMPERATURES PAR THERMOCOUPLE DANS LE REACTEUR 247

ANNEXE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COMBUSTIBLES SOLIDES 251

ANNEXE IV : SCHEMA CINETIQUE DETAILLE DE LA CHIMIE EN PHASE HOMOGENE 257

Rapport-Gratuit.com

Introduction générale

Introduction générale

Une cimenterie moderne produit des milliers de tonnes de ciment par jour ; elle brûle pour cela plusieurs dizaines de tonnes de combustibles solides. De nos jours, le coke de pétrole, résidu du raffinage du pétrole, est le combustible couramment employé. Malheureusement, l'énergie fournie par la combustion de solides est source de polluants. En effet, de la combustion de cokes de pétrole résultent des émissions d'oxydes d'azote (NO_X), toxiques pour l'Homme et néfastes à la couche d'ozone, et de dioxyde de soufre (SO_2) responsable des pluies acides.

Le précalcinateur de cimenterie est un procédé moderne qui vise à améliorer le rendement de combustion et à réduire les émissions polluantes des usines. Il permet, par la mise en œuvre d'une technique d'étagement d'air, et d'un mélange intime d'air, de combustible pulvérisé, et de calcaire pulvérisé, de maintenir un niveau de température bas, compris entre 800 et 1100°C. Ces conditions opératoires conduisent à une limitation de la formation de NO_X thermique (provenant de l'oxydation de l'azote de l'air à haute température), mais n'agissent pas sur la formation des NO_X du combustible (issus de l'oxydation de l'azote constitutif des combustibles – 1 à 2% en masse pour des cokes de pétrole). A ces températures, des temps de séjour relativement longs, et propices à la formation des NO_X, sont nécessaires à l'obtention d'une combustion complète des solides. En effet, dans le secteur cimentier, les imbrûlés solides provenant du précalcinateur perturbent le procédé en créant à l'entrée du four rotatif des zones riches en combustibles, favorables à la formation de SO_2. Le choix du combustible est donc fondamental, et doit répondre aux conditions fixées par le procédé. La connaissance de caractéristiques des solides qui permettraient de qualifier de façon prédictive sa combustion, présente donc un intérêt industriel majeur : les quantités de polluants émises lors de la combustion de ces cokes apportent un argument nouveau dans le choix du combustible.

Les objectifs poursuivis dans ce travail sont de caractériser la formation des oxydes d'azote lors de la combustion des cokes. Nous cherchons pour cela à :

- caractériser la vitesse de combustion d'un grand nombre de cokes de pétrole (22) et d'un combustible de référence, le charbon, ainsi que les quantités de polluants émises par chacun ;

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

- trouver les caractéristiques des combustibles qui dictent la formation de ces polluants, et particulièrement du NO ;
- accéder à la compréhension des couplages entre les différents phénomènes thermo-chimiques qui favorisent ou réduisent la formation de NO dans une situation de combustion industrielle.

L'organisation de ces travaux se décompose en 5 parties :

- Le chapitre I présente le procédé particulier de combustion à basses températures : la précalcination en cimenterie. Les enjeux industriels y sont indiqués. De manière plus générale, nous décrivons les phénomènes principaux mis en jeu lors de la combustion de particules solides : montée en température, dévolatilisation, oxydation des matières volatiles, et oxydation du résidu carboné.
- Le chapitre II est une consacré à un état de l'art des différents mécanismes chimiques de formation et de réduction des oxydes d'azote lors de la combustion de solides pulvérisés. Tout d'abord, nous indiquerons les effets des oxydes d'azote sur l'Homme et sur l'Environnement. Les différentes espèces de NO_X seront ensuite décrites. Les principaux mécanismes de formation et de destruction des NO_X seront présentés.
- Dans le chapitre III, nous décrirons les deux dispositifs expérimentaux, l'Analyse ThermoGravimétrique et le Réacteur à Flux Entraîné (RFE), ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. En RFE, les espèces azotées entrant dans la chimie du NO seront qualifiées et quantifiées (dans les conditions de chauffe rapide) grâce à la mise en place d'un analyseur Infra Rouge à Transformée de Fourier Haute Résolution, d'un analyseur FID d'HydroCarbures Totaux (HCT), et d'un système d'échantillonnage des gaz particulier. En ATG, une méthode originale de détermination des paramètres cinétiques intrinsèques d'oxydation du résidu carboné sera mise en place. Par la suite, nous réaliserons une caractérisation des cokes et du charbon utilisés dans ce travail, dans laquelle nous indiquons les analyses élémentaires et ultimes, les surfaces spécifiques (BET et Hg_{20}), les pouvoirs calorifiques et l'humidité naturelle de chaque combustible. Les métaux contenus dans les cendres seront quantifiés pour 5 cokes.

- Le chapitre IV est consacré à l'étude de réactions isolées mises en jeu lors de la combustion de cokes de pétrole. Dans un premier temps, la dévolatilisation sera étudiée (sous atmosphère de N_2) pour caractériser la cinétique de la réaction et la production détaillée des matières volatiles des cokes et d'un charbon. Des conclusions importantes pour la chimie du NO seront établies. Dans un deuxième temps, une étude expérimentale des réactions en phase gazeuse entre le NO et CO ou des hydrocarbures sera réalisée dans le RFE. Par la suite, nous déduirons d'expériences en ATG et en RFE la cinétique d'oxydation des chars. Enfin, la réaction hétérogène de réduction du NO sur le char sera étudiée. L'obtention des paramètres cinétiques nous conduira à des conclusions importantes sur les effets catalytiques des cendres et sur l'importance de la surface réactive prise en compte dans la modélisation de la réaction.

- Nous entreprenons dans le chapitre V l'étude de la formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions aussi proches que possible de celles qui règnent dans un précalcinateur de cimenterie. Dans ces conditions, l'ensemble des phénomènes thermochimiques décrits dans l'étude bibliographique, et dont certains ont été caractérisés individuellement dans le chapitre IV, se produisent simultanément. L'enjeu est donc d'accéder à la compréhension des « couplages » entre ces phénomènes dans une situation de combustion industrielle. Des expériences de combustion de nos solides sont réalisées dans le RFE. Une recherche de corrélations entre les propriétés des combustibles et les quantités de polluants émises sera mise en place. Nous nous attacherons à caractériser l'effet du soufre naturel du combustible, ou de soufre additionnel sous forme solide ou gazeuse, sur les quantités de NO émises. Par la suite, un modèle thermochimique détaillé, permettant la simulation numérique des combustions réalisées dans le RFE, sera développé. Les simulations numériques seront confrontées aux résultats expérimentaux. Les paramètres cinétiques des réactions de dévolatilisation et d'oxydation du char pourront alors être déterminés. La contribution des différents mécanismes chimiques à la formation et à la destruction de NO sera quantifiée. Enfin, l'impact de la température du réacteur sur les quantités de NO émises sera étudié.

Chapitre I

Précalcinateurs de cimenterie et combustion de solides pulvérisés

CHAPITRE I

PRECALCINATEURS DE CIMENTERIE ET COMBUSTION DE SOLIDES PULVERISES

I.1. Introduction

La fabrication du ciment est un procédé nécessitant de grandes quantités d'énergie. Cette énergie est généralement fournie par la combustion de solides pulvérisés.

La demande en ciment, bien qu'ayant légèrement chuté à la fin des années 90, est en hausse constante, principalement en Asie et dans les pays en voie de développement. Toutefois, le marché du ciment français est entièrement couvert. En 1995, la France produisait plus de 20 millions de tonnes par an de ciment (la Chine en produit plus de 440 millions) [110]. L'industrie cimentière s'oriente donc aujourd'hui vers des modernisations destinées à améliorer le rendement, ou à réduire les émissions de polluants.

Les précalcinateurs de cimenterie, apparus dans les années 70, furent la réponse attendue par les cimentiers à l'accroissement de la demande en ciment. En effet, ces précalcinateurs permettent d'accroître la capacité de production des fours existants, et de réduire la taille et l'investissement des nouvelles unités pour une production donnée. De plus, les cimenteries équipées de précalcinateurs présentent généralement des quantités de NO_X émises plus faibles que les cimenteries classiques.

Les combustibles utilisés dans les foyers des précalcinateurs peuvent être des cokes de pétrole, du charbon, de l'huile, ou du gaz naturel. Mais les difficultés rencontrées par les cimentiers concernent essentiellement la combustion de solides. En effet, les durées de combustion sont longues, et mal connues. Cependant, les phénomènes physiques et chimiques intervenant dans la chimie des polluants sont difficiles à caractériser sur site étant données les conditions hydrodynamiques présentes. Seules les conditions contrôlées de laboratoire permettent de déterminer les mécanismes de formation de polluants.

Ce premier chapitre est tout d'abord consacré à la description du procédé cimentier, et en particulier, de l'étape de précalcination. Il s'agit du procédé moderne le plus courant et représentatif d'une cimenterie actuelle. Nous verrons notamment quelles sont les conditions

opératoires mises en place dans cette cimenterie afin de limiter les émissions en espèces gazeuses polluantes.

La suite du chapitre sera consacrée à la description du procédé dont sont issus les cokes de pétrole. En effet, notre intérêt portera sur ce combustible car il est le plus couramment employé dans les foyers de précalcination.

La fin de ce chapitre sera consacrée à une description détaillée des phénomènes qui se déroulent lors de la combustion de particules solides.

I.2. Précalcinateurs de cimenterie

I.2.1. Procédé cimentier - Rappel

Ce procédé a été décrit de manière détaillée dans la thèse de Van De Steene [111]. Nous rappelons ici les éléments nécessaires à cette étude.

Le ciment est un liant hydraulique obtenu par broyage et cuisson (1450°C) d'un mélange de calcaire (≈80 %) et d'argile (≈20 %). Le produit après cuisson, appelé clinker, est pour l'essentiel une combinaison de chaux, de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique. Le ciment résulte du broyage du clinker et de sulfate de calcium ajouté sous forme de gypse.

Le traitement thermique appliqué à la matière première (appelée "cru" de cimenterie) recouvre toutes les étapes des transformations chimiques menant au clinker. Il s'agit principalement du chauffage, de la décarbonatation vers 800 °C et de la clinkérisation vers 1450 °C. Les deux premières étapes s'opèrent dans le précalcinateur ; la troisième dans le four rotatif.

Ainsi, si l'on se focalise sur la consommation d'énergie thermique, une cimenterie peut être décomposée en deux grandes parties : le four rotatif et la tour de précalcination. (Figure I.2-1).

Le four rotatif a une longueur généralement comprise entre 40 et 100 mètres pour un diamètre variant de 3 à 6 m suivant les usines. La tour de précalcination peut mesurer de 50 à 100 m de hauteur.

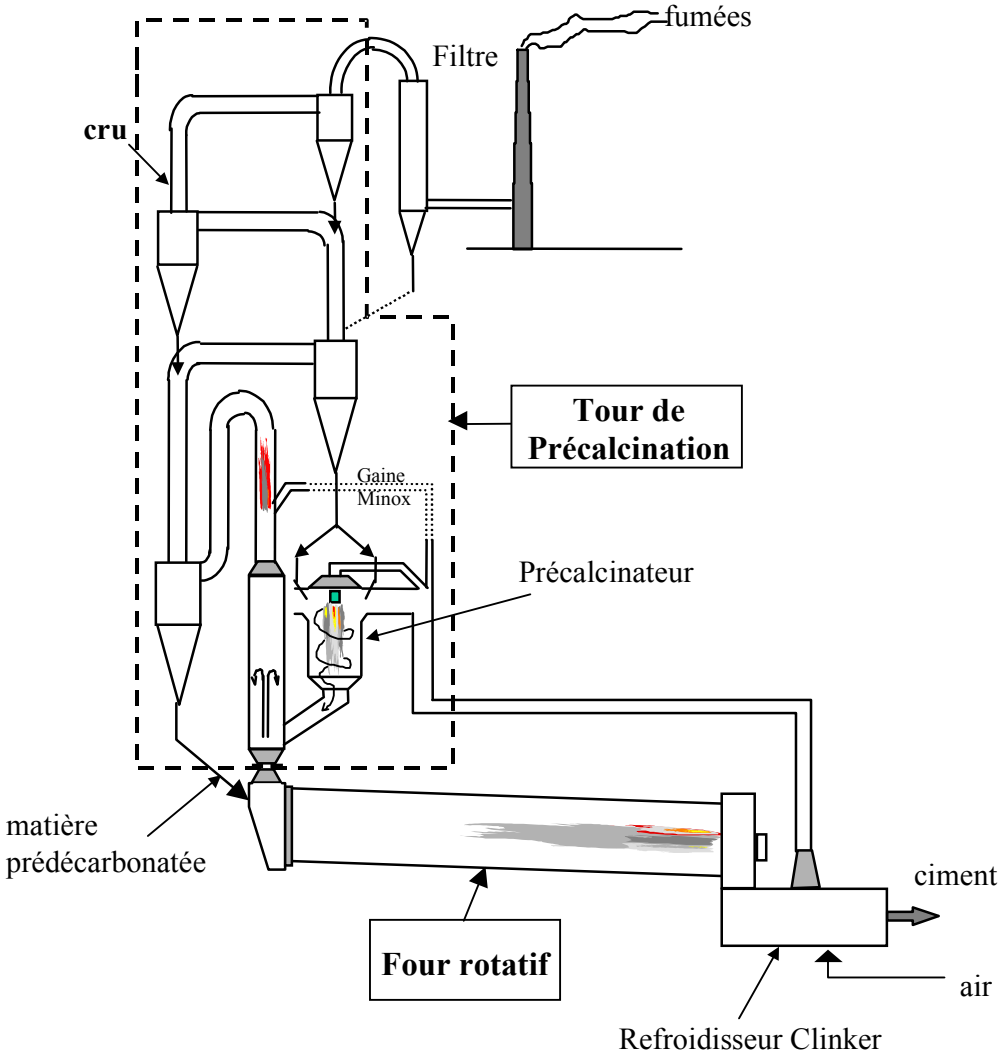


Figure I.2-1: Schéma descriptif d'une cimenterie.

I.2.2. Four rotatif

Les travaux réalisés dans cette thèse concernent le précalcinateur. Toutefois, nous décrivons le four rotatif qui est un réacteur essentiel dans une cimenterie.

Le four rotatif est un cylindre d'acier pourvu d'un revêtement intérieur réfractaire, incliné sur l'horizontale de quelques degrés et tournant autour de son axe. Une des extrémités est équipée d'un brûleur dont la tuyère permet de développer une flamme de plusieurs dizaines de mètres de longueur. Le produit prédécarbonaté arrive dans le four rotatif où s'effectue l'étape la plus importante de sa transformation. L'alimentation se fait à l'extrémité la plus haute du cylindre et opposée au brûleur. La rotation et l'inclinaison du four font progresser la matière.

La première étape du processus de cuisson est caractérisée par la fin de la décarbonatation du produit en début de four pour former la chaux. Ensuite, alors qu'il progresse dans le four, le produit voit sa température augmenter progressivement, permettant la formation des minéraux du clinker. Lorsque la température du produit atteint 1450 °C, le silicate bicalcique se combine à la chaux libre pour donner naissance au silicate tricalcique, principal constituant du clinker.

Le four rotatif est un échangeur dont les coûts d'investissement et d'exploitation sont élevés. L'état de l'art actuel ne permet de réaliser la clinkérisation que dans un réacteur à lit de matériaux dense. Cependant est apparue dans les années 70, l'idée de réduire le rôle du four rotatif par l'application d'autres méthodes : la combustion étagée avec précalcinateur.

I.2.3. Tour de précalcination

I.2.3.a. Introduction

La tour de précalcination a pour rôle d'assurer la prédécarbonatation du calcaire (produit majoritaire du cru) (I-1), avant l'introduction dans le four rotatif. La matière est décarbonatée suivant la réaction fortement endothermique :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (I\text{-}1)$$

Les tours de précalcination à "suspension" sont apparues très rapidement comme les procédés les plus performants pour décarbonater la matière. Elles sont constituées le plus souvent d'une série de cyclones, disposés verticalement sur plusieurs étages (Figure I.2-1). La matière crue se présente sous la forme d'une poudre dont environ 90 % de la masse est constituée de particules de taille inférieure à 100 µm. Celle-ci est introduite dans la partie supérieure de la tour, et mise en suspension dans les gaz chauds venant du four rotatif. Elle se réchauffe au contact des gaz, puis est séparée avant de descendre par gravité à l'étage inférieur, où elle est remise en suspension dans les gaz. Dans ce système classique, le combustible n'est introduit qu'à la tuyère du four rotatif. La matière quittant le cyclone inférieur avec un taux de décarbonatation relativement faible (30 à 50%), elle achève sa décarbonatation dans le four. Comme le four n'est pas un échangeur thermique performant, et la décarbonatation étant très endothermique, c'est l'échange thermique gaz-matière qui limite le débit du four. On adjoint dans ce cas au 4 étages de cyclones un précalcinateur, qui consiste

Rapport-Gratuit.com

en un étage supplémentaire au sein duquel s'opère la combustion d'une grande partie du combustible de la cimenterie.

I.2.3.b. Précalcinateur

Les précalcinateurs ont été développées à partir des années 1970, à une époque où le fuel-oil était le combustible le plus répandu. Cet étage de combustion permet d'augmenter le degré de décarbonatation de la matière à l'entrée du four rotatif (90 à 95% de décarbonatation) et de réduire la quantité relative de combustible à la tuyère du four. Le précalcinateur peut recevoir jusqu'à 60% du débit total du combustible de l'usine. De plus, le CO_2 de la décarbonatation étant dégagé essentiellement dans la tour de précalcination, la marche du four est plus stable.

L'effet de l'ajout d'un tel dispositif sur les cimenteries existantes fut immédiat :

- accroissement de la production de clinker pour un même diamètre de four rotatif ;
- réduction importante de la longueur du four rotatif, et préservation de son briquetage.

La chaleur nécessaire à la décarbonatation du cru dans la tour de précalcination est en partie fournie par la récupération des fumées du four rotatif, et en partie par la combustion du combustible introduit dans le précalcinateur.

Le procédé de précalcination opère sous contrainte énergétique : le rendement thermique doit être élevé étant donné les puissances importantes mises en jeux (plusieurs dizaines de MW). Il est donc de première importance que la combustion y soit complète en ce qui concerne :

- le combustible solide, afin de limiter le carbone résiduel dans les cendres qui peut induire des problèmes de conduite du procédé (appauvrissement local en oxygène dans le four, ce qui entraîne une élévation du dégagement de SO_2 sortie four) ;
- la fraction gazeuse issue de la combustion, afin de limiter des concentrations en "imbrûlés" de type CO et hydrocarbures.

En conséquence, la combustion de solides pulvérisés dans les tours de précalcination est caractérisée par des temps de séjour de plusieurs secondes.

Ce procédé opère aussi sous contrainte environnementale : les rejets atmosphériques d'une cimenterie sont largement conditionnés par cette phase de décarbonatation du cru,

puisque les fumées issues du four rotatif traversent la tour de précalcination avant d'être filtrées et rejetées dans l'atmosphère. Les polluants de type NO ou NO_2 peuvent être formés, en particulier, à partir de l'azote que contient le combustible. En effet, les NO_X produits au four sont principalement de type « thermique », tandis que ceux produits dans la tour de précalcination (précalcinateur + ensemble de 4 cyclones) sont des NO_X du combustible (cf Chapitre II). Dans ce procédé, la limitation des émissions polluantes est possible en raison des basses températures de combustion maintenues (800-1000°C ; 1150-1400°C dans le précalcinateur). L'étagement de l'air de combustion et la charge thermique importante que représente la décarbonatation (très endothermique) du cru sont les deux facteurs principalement responsables de ces bas niveaux de température.

Ce procédé de précalcination est mondialement reconnu, et est intégré à la majorité des cimenteries modernes. Il n'a plus aujourd'hui à prouver ses performances techniques, mais à répondre aux impératifs économiques et écologiques actuels de l'industrie cimentière qui sont [29] :

- la réduction des coûts énergétiques par l'amélioration du bilan thermique, l'utilisation de combustibles moins nobles et la préparation limitée des combustibles ;
- la réduction des coûts d'exploitation par la fiabilisation des installations et l'augmentation de production par des investissements réduits.

I.2.3.c. Un précalcinateur particulier : le RSP Minox

La tour de précalcination est tout d'abord constituée d'une cascade de 3 cyclones qui permet d'élever à environ 800 °C la température du cru. Ensuite, la matière entre dans la zone réactive du précalcinateur (Figure I.2-2), formée notamment d'un foyer, d'une chambre de mélange, d'une crosse et d'un cyclone. Le cru y est porté à une température de l'ordre de 900°C, conduisant à un degré de prédécarbonatation entre 85 et 95 % en sortie du cyclone séparateur. La matière entre ensuite dans le four rotatif où peut s'opérer la clinkérisation, conduisant au clinker.

Ce RSP Minox a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Cle-Technip (Maurice Paliard) référencé sous le numéro 9206579.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

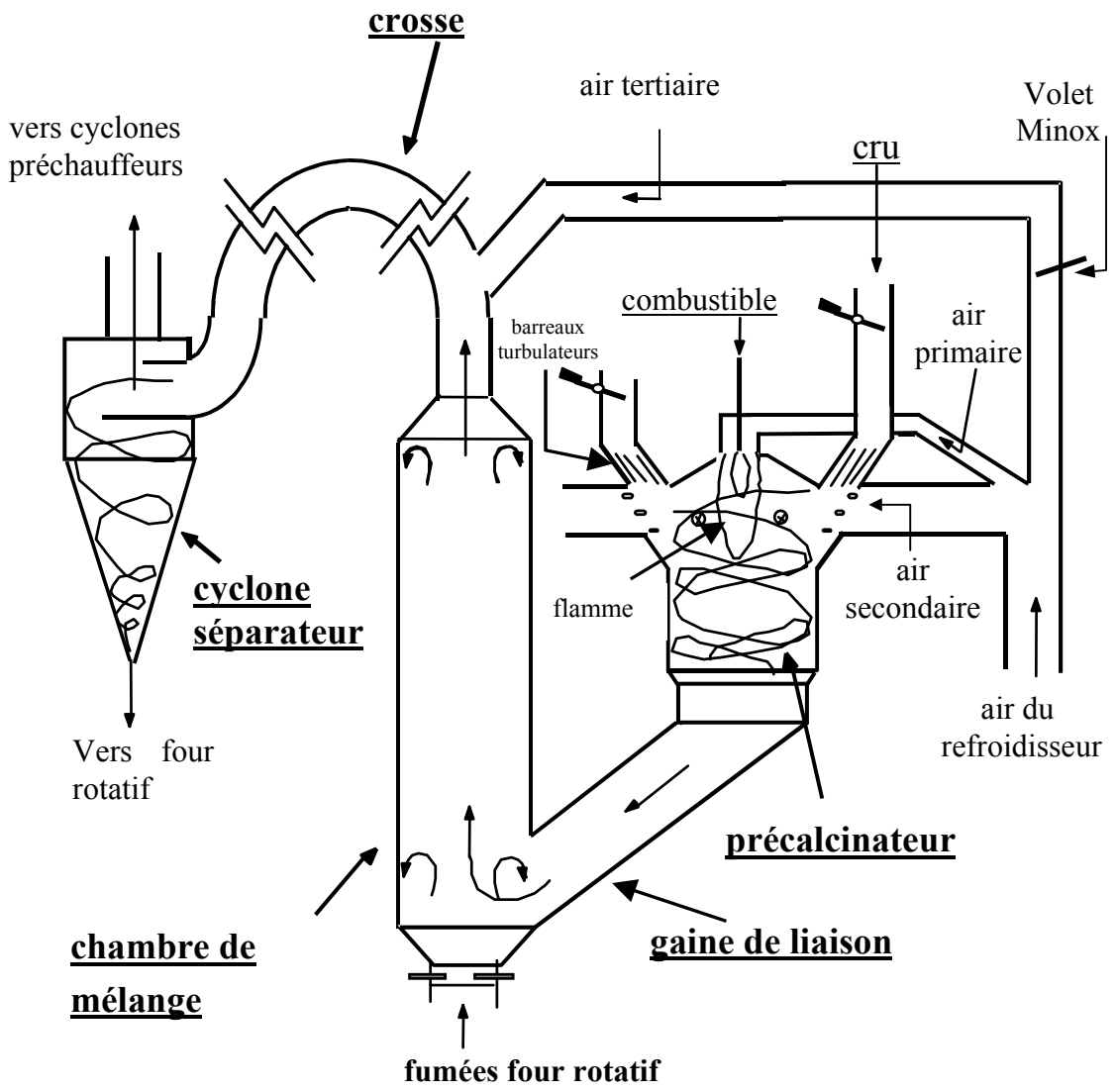


Figure I.2-2 : Détail de la zone réactive de la tour de précalcination RSP.

La combustion dans la zone réactive du précalcinateur RSP s'opère au travers de différents "réacteurs".

– *Le précalcinateur*

Une flamme stable est développée dans le précalcinateur ; sa température est élevée (1150 à 1400°C). Elle est alimentée en combustible par transport pneumatique (3) au travers d'une tuyère (Figure I.2-3). Les airs primaire et secondaire servant à la combustion sont préchauffés par le refroidisseur du clinker (Figure I.2-1). L'air primaire ((1) Figure I.2-3) est introduit par l'intermédiaire d'une volute, lui imposant un mouvement tourbillonnaire. L'air secondaire ((2) Figure I.2-3) est alimenté en mélange avec le cru à décarbonater (a).

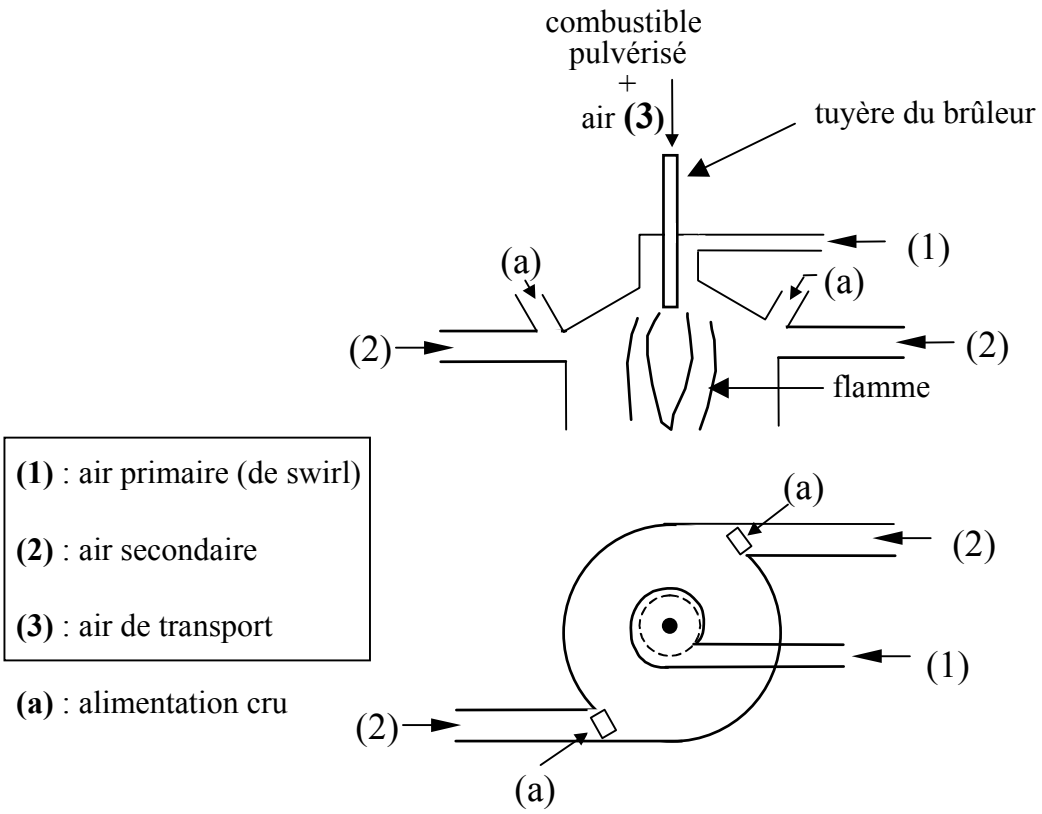


Figure I.2-3 : Schéma détaillé de la partie haute du précalcinateur.

Le précalcinateur est une chambre où l'on injecte environ 1 kg/s de coke de pétrole, et parfois un complément de 0,25 kg/s de combustible liquide. Il comporte un brûleur de puissance importante (environ 45 MW) ; la température est modérée par une haute concentration de particules solides de cru (de l'ordre de 3 à 4 kg/Nm^3, suivant l'ouverture du volet Minox (Figure I.2-2)), qui absorbe l'énergie nécessaire à sa décarbonatation.

– *La chambre de mélange*

Une gaine de liaison amène l'écoulement du précalcinateur à la chambre de mélange où il s'ajoute aux fumées issues du four rotatif (Figure I.2-2). Ce réacteur, de section carrée, est une zone privilégiée de recirculation de la matière, notamment des particules de diamètre plus important. Des vitesses ascendantes comprises entre 10 et 15 m/s rapprochent cette chambre des réacteurs à lit fluidisé entraîné.

– *La crosse*

Elle permet d'augmenter le temps de séjour des gaz et des particules (cru+combustible) avant la séparation des phases solides et gazeuses dans le cyclone séparateur. Sa longueur est

fonction de la nature du combustible utilisé. Elle est inexistante lorsqu'il s'agit de fuel-oil, mais sa longueur peut atteindre plus de 15 m dans le cas de combustibles très pauvres.

Une particularité de cette crosse est qu'elle constitue une zone de post-combustion. En effet, entre 15 et 50 % de l'air de combustion y est injecté sous forme d'air tertiaire, mettant en œuvre la technique d'étagement de l'air afin de limiter les émissions d'oxydes d'azote.

I.2.3.d. Principe de réduction des NO_X par procédé Minox

Un partie de l'air de combustion du précalcinateur est déviée au sommet de la crosse par ouverture du volet Minox (Figure I.2-2). L'atmosphère dans la crosse est alors pauvre en oxygène, depuis la chambre de mélange jusqu'à l'arrivée de l'air de post-combustion [35]. L'intérêt est de créer une longue zone réductrice qui va permettre :

- de réduire le NO formé à la tuyère du four rotatif par la présence de CO [80], d'hydrocarbures, et de radicaux ;
- d'éviter la formation de NO lors de la combustion au sein du foyer, de la chambre de mélange, et de la crosse.

Au sommet de la crosse, l'arrivée de l'air de post-combustion va permettre d'oxyder les imbrûlés solides ou gazeux, à des températures suffisamment faibles pour que la génération de NO soit faible. Cette technique est dite d'étagement de l'air de combustion.

I.2.3.e. Conditions opératoires de combustion dans un précalcinateur RSP

Les conditions de combustion dans un précalcinateur RSP sont essentielles pour atteindre des avancements de combustion des solides suffisants, tout en limitant la formation de polluants.

Vitesses / temps de séjour

La combustion concerne donc des particules solides entraînées par un écoulement de fumées à des vitesses caractéristiques variant entre 10 et 18 m/s. La densité de solides en suspension est importante. Les nombreuses recirculations dans la chambre de mélange permettraient aux solides, selon Desmidt [29], d'atteindre un temps de séjour 4 à 5 fois supérieur à celui des gaz. Les temps de séjour des gaz varient entre 3 et 4 secondes, tandis que celui des solides varie entre 10 et 15 secondes.

Températures

Afin de limiter la formation de NO thermique, une température de combustion peu élevée est maintenue par utilisation de la technique de l'étagement de l'air de combustion. La puissance générée par la combustion dans le précalcinateur est de l'ordre de 50 MW. La quantité importante de cru dans les gaz permet d'absorber toute cette énergie et de maintenir ainsi de bas niveaux de températures (notamment dans le foyer).

Les températures caractéristiques atteintes dans le procédé sont représentées sur la Figure I.2-4.

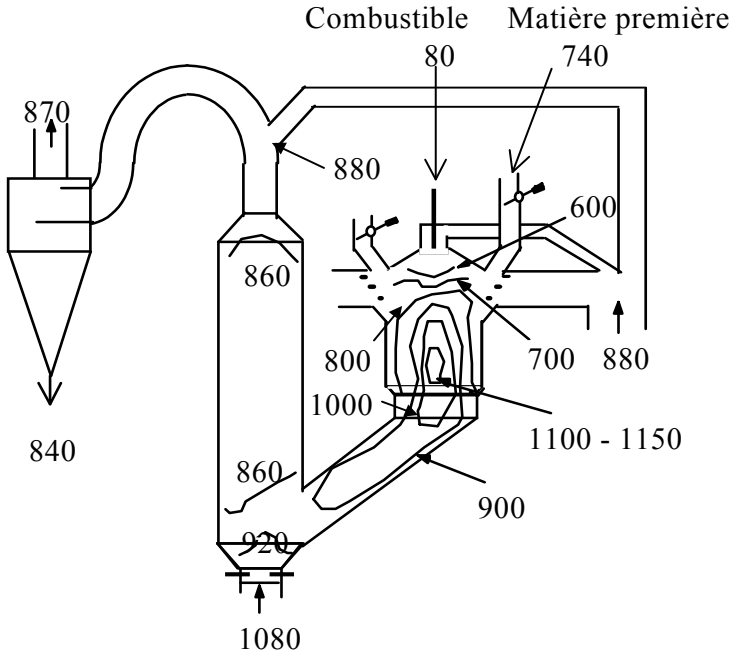


Figure I.2-4 : Températures (°C) des fumées dans la zone réactive du précalcinateur RSP [111].

Atmosphère

Une première zone comprenant le précalcinateur et la chambre de mélange opère en condition globalement riche (en combustible), étant donné qu'une partie importante de l'air du précalcinateur est déviée au sommet de la crosse. La zone jusqu'au sommet de la crosse est donc en atmosphère réductrice, à une température suffisamment faible pour éviter la formation de NO thermique, et assez élevée pour permettre la réduction du NO en N_2.

En aval du point d'injection de l'air étagé dénommé Minox (sommet de la crosse), le mélange est sous stœchiométrique : la concentration en O_2 résiduel des fumées du précalcinateur est de l'ordre de 5 % (Figure I.2-5).

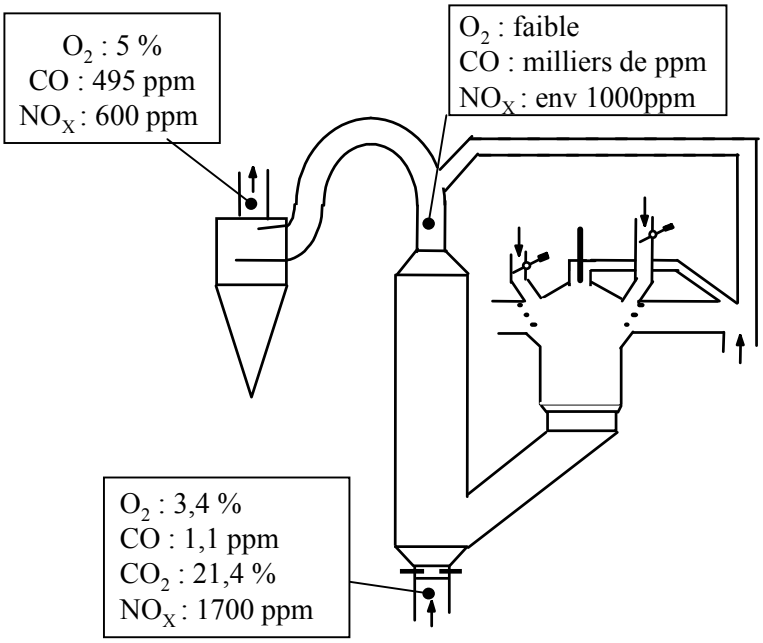


Figure I.2-5 : Exemple de composition chimique des gaz relevée dans la zone réactive d'un précalcinateur RSP.

Turbulence

Une importance particulière est portée à l'obtention d'un écoulement fortement turbulent dans l'ensemble de la zone réactive du précalcinateur, afin :

- d'améliorer le mélange entre le combustible et l'air (en vue d'éviter les imbrûlés solides en sortie de cyclone séparateur) ;
- d'assurer l'homogénéité de la charge thermique que constitue le cru dans le réacteur (pour améliorer la décarbonatation du cru).

A cette fin, le combustible est injecté avec un mouvement de swirl dans la tuyère en partie haute du foyer. Les entrées d'air secondaire se font tangentiellement dans un foyer axisymétrique (Figure I.2-3). Par ailleurs, des "barreaux turbulateurs" sont aménagés aux points d'injection communs de la matière et de l'air secondaire dans le foyer (Figure I.2-2). Des changements de section sont volontairement réalisés : la gaine de liaison et la chambre de mélange ont une section carrée tandis que les autres gaines sont circulaires.

Le nombre de Reynolds de l'écoulement dans la chambre de mélange et dans la crosse est supérieur à 250000. Nous ne disposons pas de résultats de mesure permettant de quantifier les niveaux de turbulence existants.

Granulométrie

La granulométrie du combustible a un rôle jugé significatif sur le procédé de combustion dans les précalcinateurs. Elle présente un important aspect environnemental, car un combustible pulvérisé plus finement peut entraîner une diminution de la formation des NO_X : il permet de réaliser la combustion avec de plus faibles excès d'air tout en maintenant la stabilité adéquate de la flamme.

La granulométrie est, par ailleurs, un critère déterminant dans le dimensionnement d'une installation, par son influence sur la durée de combustion. La granulométrie est un paramètre qui permet aux cimentiers d'adapter de nouveaux combustibles plus difficiles à brûler par un broyage plus fin. Un combustible typique aura comme caractéristique 90%<80µm et 20%<10µm.

I.3. Les cokes de pétrole

I.3.1. Généralités

Le coke est un matériau solide résultant de la carbonisation du charbon, brai, résidus pétroliers, et autres matériaux contenant du carbone. Il existe divers types de cokes : le coke haute température (résultat de la carbonisation du charbon bitumineux entre 900 et 1050°C), le coke de fonderie, le coke basse et moyenne température (résultat de la carbonisation du charbon à température plus basse, 500°C), le pitch coke (extrait du goudron et résidu de charbon), le coke de pétrole, …

C'est précisément le coke de pétrole qui nous intéresse ici. Il est un produit secondaire du raffinage poussé du pétrole brut ; il est donc peu coûteux.

I.3.2. Les origines des cokes de pétrole

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que carburants et

combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes.

Economiquement, il est intéressant pour les pétroliers de pousser le plus loin possible la conversion des bruts, de manière à extraire un maximum de produits légers valorisables. Aussi, les raffineurs se sont-ils équipés d'unités de conversion de plus en plus élaborées. Le coke de pétrole est aujourd'hui le résidu solide résultant d'un craquage thermique sévère du pétrole et permettant de supprimer tout rébus dans une raffinerie.

En France, il n'existe pas à l'heure actuelle de coker (unité de fabrication sous vide de coke à partir de résidus) ; par contre, ils sont nombreux dans certains pays comme les USA, ou d'autres pays européens.

Le schéma ci-dessous (Figure I.3-1) montre le principe général de l'origine du coke de pétrole.

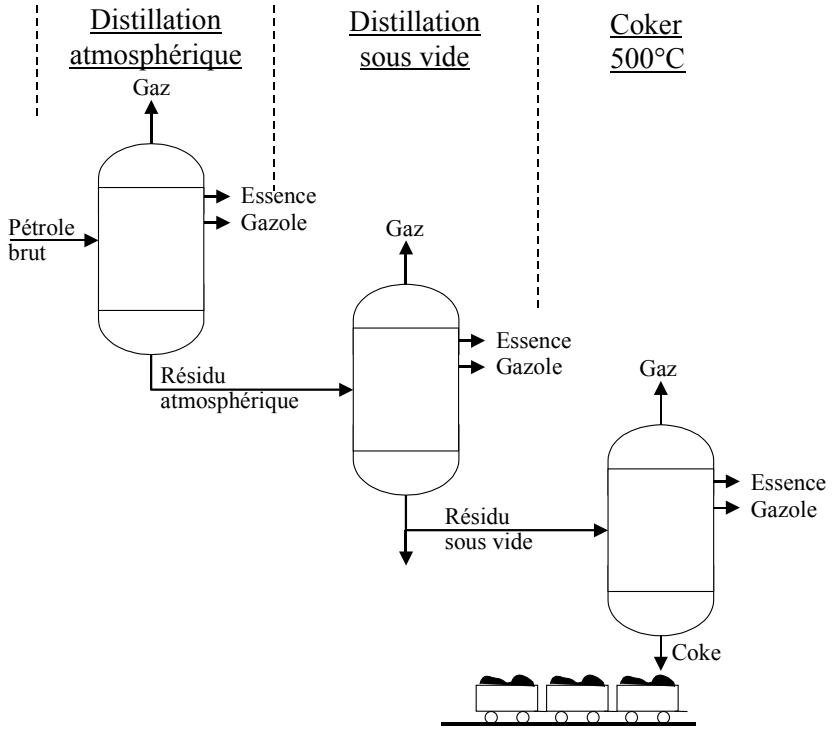


Figure I.3-1 : origine des cokes de pétrole

On voit sur la Figure I.3-1 que trois étapes sont nécessaires à la fabrication du coke de pétrole. La première étape consiste en une distillation à pression atmosphérique dont le principe est de créer par vaporisation partielle du pétrole brut une phase vapeur et une phase liquide.

La deuxième étape est également une séparation liquide-vapeur, mais pour provoquer la vaporisation partielle sans décomposer le produit par la chaleur, l'opération est réalisée « sous vide » (sous une faible pression) en injectant de la vapeur surchauffée.

La troisième étape de cokéfaction est une décomposition thermique sévère à une température de 500°C sous des pressions élevées.

I.3.3. Nature physico-chimique des cokes de pétrole

Nous présentons ci-dessous les caractéristiques types d'un coke de pétrole :

PCI sur sec	33000 à 35000 kJ/kg
C	85 +/- 5%
H	3,5 +/- 1,5%
O	0,5 à 5%
N	0,5 à 1,5%
S	2 à 8%
Cendres	0,5 à 5%
Matières volatiles	8 à 15%
Humidité sur brut	<1%

Une teneur caractéristique en soufre est difficile à indiquer, car les cokes de pétrole sont des mélanges et la fourchette de la teneur en soufre peut être très large. La forte teneur en soufre, que l'on peut parfois observer sur certains cokes, est en rapport direct avec les caractéristiques du brut utilisé dans le raffinage, et avec le type de procédé employé.

I.3.4. Avantages et désavantages du coke de pétrole

I.3.4.a. Avantages du coke de pétrole

- Haut pouvoir calorifique (supérieur à celui cu charbon)
- Basse teneur en cendres
- Pour un même unité calorifique, le coût de transport est plus faible que pour le charbon
- Peu d'adsorption d'humidité
- Moindre tonnage dans les broyeurs à charbon, à PCI égal
- Risque d'explosion plus faible que pour le charbon
- Moindre coût de l'unité calorifique

Rapport-Gratuit.com

I.3.4.b. Désavantages du coke de pétrole

- Difficulté de combustion
- Mélange parfois difficile avec un autre combustible solide
- Teneur en soufre souvent élevée
- Risque de formation de concrétions en forme d'anneaux au sommet du four rotatif plus important que pour le charbon, dû à la quantité de soufre souvent élevée

I.3.4.c. Conclusion

Malgré les inconvénients liés à l'usage du coke de pétrole, les avantages qu'il présente ainsi que son faible coût en font un combustible de choix par rapport au charbon par exemple.

I.4. Combustion de solides pulvérisés

Jusqu'à présent, nous avons présenté les aspects industriels de la combustion de solides pulvérisés. Toutefois, l'étude des phénomènes entrant en jeu dans la combustion de ces solides (ainsi que la formation de polluants) nécessite une approche précise des mécanismes qui se déroulent.

I.4.1. Introduction

Nous nous intéressons dans cette partie à l'ensemble des réactions chimiques et aux phénomènes physiques qui sont mis en jeu lors de la combustion d'un solide hydrocarboné pulvérisé. Les phénomènes décrits sont par ailleurs le « support » de la chimie des oxydes d'azote, espèce minoritaire de la combustion. Ces considérations seront à la base des choix établis dans le modèle thermochimique qui sera étudié par la suite (Chapitre V).

Nous nous intéressons plus particulièrement ici à une seule particule pour décrire les phénomène qui interviennent lors de la combustion. Une particule solide injectée dans un écoulement s'échauffe au contact des gaz chauds. A partir d'une certaine température, il se produit un dégagement de matières dites « volatiles » : c'est la dévolatilisation. La fraction solide résiduelle de la dévolatilisation est appelée char (ou résidu carboné).

Les matières volatiles, constituées majoritairement de gaz combustibles, s'oxydent dans l'environnement gazeux autour de la particule : c'est l'oxydation homogène.

Une fois que l'oxygène de l'environnement gazeux atteint la surface de la particule, il oxyde le résidu carboné, conduisant à la formation de gaz (CO et CO_2) et de cendres : c'est l'oxydation hétérogène.

Dans la suite de ce paragraphe, nous détaillons les trois phénomènes qui se déroulent lors de la combustion de solides : la dévolatilisation, l'oxydation homogène des matières volatiles, et l'oxydation hétérogène du solide carboné résiduel.

I.4.2. Dévolatilisation

Généralement, la dévolatilisation débute à des températures proches de 300°C. Elle peut être dissociée en trois mécanismes bien distincts [111] :

- La dévolatilisation primaire qui se produit à l'intérieur même de la particule ;
- La diffusion et la convection forcée des gaz vers la surface extérieure de la particule ;
- La dévolatilisation secondaire, qui correspond à un ensemble de réactions des produits primaires avec des réactifs gazeux ou des constituants de la matrice solide.

Les matières volatiles produites pendant la dévolatilisation sont composées de :

- volatiles précoces : hydrocarbures, CO, CO_2, H_2 et H_2O [100]. D'après Suuberg et al. [100], les hydrocarbures sont composés de CH_4, C_2H_4, et C_2H_6, avec peu de C_3H_6 et C_3H_8.
- goudrons, qui subissent à leur tour par la suite une dévolatilisation.

Le char, résidu solide après dévolatilisation, est un combustible qui possède des rapports H/C et O/C inférieurs à ceux du charbon d'origine [111].

Il est intéressant de rappeler que la vitesse de chauffe des particules joue un rôle dans la production de matières volatiles. En effet, les auteurs ont mesuré des pertes de masse en chauffe rapide (10^3 à 10^4 K/s) qui sont de 1,2 à 1,5 fois [78] plus grandes que celles obtenues en chauffe lente (quelques dizaines de K/min).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

De la même manière, une élévation de la température maximale atteinte lors de la dévolatilisation entraîne une élévation du taux de matières volatiles produit [100], dont les rapports H/C et O/C [75] décroissent quand la température augmente.

I.4.3. L'oxydation homogène

Il s'agit de l'oxydation des matières volatiles dans l'environnement proche de la particule. Cette oxydation peut provoquer un appauvrissement local en oxygène, qui va ralentir l'oxydation hétérogène du solide.

Les réactions qui se réalisent en phase homogène sont complexes, et généralement mal connues. Il existe 2 types d'approche :

- la chimie globale simplifiée : elle consiste à décrire l'ensemble des (nombreuses) réactions à partir de quelques réactions qui représentent de manière globale l'évolution de l'ensemble des gaz. Cette approche utilise la cinétique de l'ensemble du mélange de gaz combustibles ;
- la chimie détaillée : elle est décrite à partir de plusieurs centaines de réactions qui représentent de manière précise l'évolution de l'ensemble des gaz. Cette approche est lourde en temps de calcul : les schémas chimiques détaillés mettent en jeu plusieurs dizaines d'espèces et plusieurs centaines de réactions.

I.4.4. L'oxydation hétérogène

On admet qu'une fois l'oxydation homogène terminée, l'oxygène de l'environnement gazeux peut atteindre la surface de la particule. Il pourra alors diffuser à l'intérieur de la particule où aura lieu la réaction d'oxydation du résidu carboné. Il s'agit d'une réaction hétérogène, qui se produit à la surface réactive d'un solide poreux.

Les deux réactions principales sont énoncées par [111] comme étant :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (I\text{-}2)$$

$$C + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow CO \qquad (I\text{-}3)$$

Suivant les vitesses relatives de diffusion de l'oxygène (du gaz environnant jusqu'à la surface de la particule ainsi qu'au sein de la particule) et des réactions chimiques d'oxydation du char, les réactions se déroulent dans un des trois régimes de combustion :

- le régime I dans le cas où la diffusion de O_2 est beaucoup plus rapide que la consommation par la réaction chimique ;
- le régime II où la diffusion dans les pores est le phénomène limitant la combustion ;
- le régime III où le transport de l'oxygène du gaz environnant jusqu'à la surface de la particule est le phénomène limitant.

Suivant le régime de combustion, la surface réactive à prendre en compte est différente : la surface réactive totale du combustible dans le régime I, et seulement la surface externe de la particule dans le cas des régimes II ou III.

Dans notre domaine de température, la combustion se réalise souvent dans un régime intermédiaire entre les régimes I et II. La concentration en oxygène au sein de la particule présente alors un gradient avec une valeur maximale à la surface de la particule. Dans ce type de situation, Thiele [104] a défini un facteur d'efficacité η, qui permet de prendre en compte le fait que O_2 est consommé au sein de la particule tandis qu'il diffuse vers le cœur. La vitesse de réaction s'écrit dans ces conditions :

$$\frac{dm_C}{dt} = \eta . k_{oxC} . S_r . P_{O_2}^n \qquad \textit{(I-4)}$$

avec

m_C : masse de carbone (kg)

k_{oxC} : constante cinétique de l'oxydation du C ($kg.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-n}$)

S_r : surface réactive (totale) de la particule (m^2)

P_{O_2} : pression partielle d'oxygène à la surface de la particule (atm)

n : ordre de la réaction

η : facteur d'efficacité de Thiele

La détermination de l'ordre de réaction n pour l'oxydation du carbone a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Les valeurs indiquées par la littérature varient typiquement entre 0,5 et 1 ; l'ordre 1 est considéré comme valeur de référence. Tyler [109] rapporte une valeur de l'ordre de 0,6 pour les cokes de pétrole qu'il a caractérisés. Nous adopterons dans ce travail un ordre 1 : nous n'avons pas réalisé d'expériences spécifiques à sa détermination. La définition du facteur d'efficacité de Thiele n'est mathématiquement rigoureuse que pour une réaction d'ordre 1.

Le facteur η, compris entre 0 et 1, est le rapport entre le taux de réaction réel et celui qui existerait en l'absence de restriction par la diffusion (régime I). Sa valeur vaut donc 1 en régime I et tend vers 0 en régime II. L'expression de cette efficacité résulte de l'intégration sur le volume de la particule de l'équation de conservation de l'espèce O_2, qui diffuse vers le centre tout en étant consommée par la réaction chimique. Les auteurs [104] montrent que :

$$\eta = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right) \qquad \textit{(I-5)}$$

où le module de Thiele ϕ est défini par [104] :

$$\phi = \frac{d_p}{2}\left(\frac{\beta S_v k_{oxC} . P_{O_2}^n}{M_{O_2} D_{eff}[O_2]}\right)^{0.5} \qquad \textit{(I-6)}$$

avec,

β : coefficient stœchiométrique massique ($kg_{O_2}.kg_C^{-1}$)

D_{eff} : diffusivité effective de O_2 dans la particule ($m^2.s^{-1}$)

S_V : surface réactive volumétrique de la particule ($m^2.kg^{-1}$)

La diffusivité effective de O_2 dans la particule est une grandeur délicate à calculer. Selon la taille des pores présentés par le milieu, le transfert d'O_2 peut se faire par un mécanisme de diffusion moléculaire, ou par un mécanisme dit de Knudsen.

• La diffusion de Knudsen

La théorie de Knudsen est applicable si le diamètre des pores est petit devant le libre parcours moyen de la molécule d'O_2 ($\frac{d_{pore}}{\lambda_{O_2}} < 0{,}1$) soit pour des diamètres inférieurs à 0,01 µm [111].

La diffusivité de Knudsen s'écrit :

$$D_{Knup} = \frac{d_{pore}}{3}\sqrt{\frac{8.R.T_{env}}{\pi M_{O_2}}} \qquad \textit{(I-7)}$$

Cette diffusivité dépend de la taille des pores. Une approche classique consiste à calculer un diamètre de pore moyen [111] selon :

$$d_{pore} = \frac{4\varepsilon_p}{\rho_p S_{sp}} \qquad (I\text{-}8)$$

avec
S_{sp} : surface spécifique de la particule (m^2/kg)

• La diffusion moléculaire

Si les diamètres de pores sont plus importants ($\frac{d_{pore}}{\lambda_{O_2}} > 10$), le transfert de l'oxygène se fait par diffusion moléculaire. Il est courant d'utiliser le coefficient de diffusion de O_2 dans N_2, fonction de la température selon la relation [67] :

$$D_{molp} = D^0_{molp} \cdot \left(\frac{T + 273}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (I\text{-}9)$$

avec $D^0_{molp} = 1.710^{-5}\, m^2/s$ à $T_0 = 273$ K

• La diffusion effective

La diffusivité effective peut s'écrire selon le modèle simple de [67] qui prend en compte les 2 mécanismes de diffusion :

$$D_{eff} = \left(\frac{1}{\frac{1}{D_{molp}} + \frac{1}{D_{Knup}}}\right) \cdot \frac{\varepsilon_P}{\tau_P} \qquad (I\text{-}10)$$

avec :
ε_p : porosité de la particule

τ_P : tortuosité (rapport entre le trajet la longueur effective de pore et la longueur du milieu poreux selon l'axe principal de diffusion du fluide)

Dans le cas du régime III de la combustion, c'est le transport de l'oxygène dans l'environnement gazeux qui contrôle l'oxydation du résidu carboné. Dans les autres cas, il est possible qu'il y ait appauvrissement en oxygène à la surface de la particule. Dans le cadre de nos travaux, la concentration en oxygène à la surface de la particule sera calculée sur la base de l'équation de transfert d'oxygène par diffusion autour de la particule (cf Chapitre V, §V.3.2.c).

En conclusion, trois phénomènes agissent simultanément sur la vitesse d'oxydation hétérogène d'une particule isolée :

- la diffusion de l'oxygène dans les gaz vers la surface de la particule ;
- la diffusion de l'oxygène dans les pores de la particule ;
- la cinétique de la réaction chimique.

Dans le précalcinateur de cimenterie, la mélange est proche de la stœchiométrie. Par ailleurs, la combustion se produit en régime turbulent afin d'améliorer la combustion en homogénéisant l'écoulement. Dans la suite de notre étude, nous ne traiterons pas le problème de la turbulence. En outre, l'étalement granulométrique des combustibles qui existe après broyage, ne sera pas pris en compte dans notre étude.

I.5. Conclusion - résumé

Les cimenteries sont de grands consommateurs d'énergie, principalement fournie par la combustion de solides pulvérisés. Le combustible solide utilisé majoritairement en cimenterie est le coke de pétrole. Le principal avantage de ce produit du raffinage du pétrole est son faible coût.

L'ajout d'une tour de précalcination est une technique moderne de l'industrie cimentière qui permet de réduire la longueur du four rotatif, tout en augmentant la production globale de l'usine. Environ 60% du combustible total de l'usine est destiné au précalcinateur. La décarbonatation du cru de cimenterie est une réaction très endothermique ; le mélange intime de combustible et de calcaire permet de maintenir des températures relativement basses dans le précalcinateur.

Les cimenteries modernes sont dotées d'un procédé d'étagement d'air dans la tour de précalcination. En maintenant l'écoulement gazeux dans des conditions réductrices à des températures basses, la formation des oxydes d'azote est réduite tandis que la destruction de ceux provenant du four rotatif est améliorée. Des réactions de réduction des oxydes d'azote se produisent jusqu'à l'addition d'air de post-combustion qui complète la combustion.

La combustion de solides pulvérisés met en jeu de nombreux phénomènes : chauffe de la particule, dévolatilisation, oxydation homogène des matières volatiles, et oxydation hétérogène du résidu carboné. La dévolatilisation est caractérisée par le dégagement de matières volatiles principalement composées d'hydrocarbures, de CO, CO_2, H_2, H_2O, et

goudrons. Une fois dégagées, ces matières volatiles s'oxydent en phase homogène gazeuse. L'oxygène pénètre ensuite dans la particule où aura lieu l'oxydation du solide carboné, réaction qui va former du CO et du CO_2.

Cette description présente l'ensemble des réactions chimiques et des phénomènes physiques qui sont mis en jeu lors de la combustion de solides pulvérisés. Ces phénomènes sont le « support thermique » de la chimie des oxydes d'azote, qui fait l'objet de cette thèse. Ces derniers sont des espèces minoritaires de la combustion, dont les mécanismes de formation et de destruction sont développés en détails dans le Chapitre II.

Chapitre II

Formation et réduction des oxydes d'azote

CHAPITRE II

FORMATION ET REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE

« Le rôle des oxydes d'azote dans la pollution atmosphérique, par leur toxicité, et par leur contribution à la formation de brouillards oxydants, ayant été mis en évidence depuis quelques années, on s'est préoccupé de réduire les émissions d'origine chimique (industrie utilisant HNO_3) et surtout d'origine thermique, de loin les plus importantes » déclarait P. Dumoutet [34], chef du département Utilisation du CERCHAR, en en-tête de sa publication, en 1971. En effet, ce n'est qu'en 1952 que Haagen-Smit [31] découvre le mécanisme clé responsable de la formation de brouillards oxydants qui tourmentent les villes de Los Angeles, Tokyo et autres : « la réaction atmosphérique entre les hydrocarbures imbrûlés et le dioxyde d'azote en présence de lumière ultraviolette ».

L'étude des mécanismes de formation du monoxyde d'azote (NO) dans la combustion attendra 1966, année où l'imposition de réglementations a constitué un stimulant pour la recherche. Le NO doit alors son impopularité à son implication dans les mécanismes de formation des brouillards et des pluies acides.

La recherche sur la formation du protoxyde d'azote (N_2O) doit son déclenchement à un « trou » dans la couche d'ozone stratosphérique. En 1985, un rapport de la NASA (National Aeronautics and Space Administration des Etats-Unis) fait mention de l'observation d'une importante et soudaine diminution (50% sur l'ensemble de la colonne, 95% localement entre 15 et 20km d'altitude, là où la concentration est normalement la plus élevée) de la concentration de l'ozone stratosphérique, intervenue au dessus du Pôle Sud. Dès 1986, on commence à étudier les mécanismes responsables de la formation de N_2O lors de la combustion.

Les études menées sur les oxydes d'azote (NO_X) sont donc relativement récentes sur l'échelle temporelle des découvertes scientifiques, et résultent pour la plupart d'une volonté plus ou moins contrainte (législations) de diminuer les aspects néfastes de l'ère industrielle. Certains [69] estiment cependant aujourd'hui qu'il est possible que les plantes survivent ou s'adaptent dans l'avenir aux élévations des quantités de NO_X et à la chute des concentrations d'ozone…

Rapport-Gratuit.com

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons à chacun des mécanismes de formation et de réduction des oxydes d'azote mis en jeu lors de la combustion de solides dans l'état actuel des connaissances dans ce domaine. Pour cela, nous détaillons dans ce chapitre les réactions participant à ces phénomènes. Nous introduisons naturellement ce chapitre par l'effet des oxydes d'azote sur l'Homme et sur l'Environnement.

II.1. Effets des oxydes d'azote sur l'Homme et sur l'Environnement

II.1.1. Désignation des NO_X

D'un point de vue chimique, les oxydes d'azote ou NO_X regroupent tous les composés de formule brute N_XO_Y avec un degré d'oxydation de l'azote variant de I à V ; au regard des industriels, seuls le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et parfois le protoxyde d'azote (N_2O) sont reconnus sous cette appellation.

II.1.2. Emissions annuelles

En 1995, les émissions totales d'oxydes d'azote (NO_X) se sont élevées à 1692 milliers de tonnes [70] pour la France métropolitaine (hors trafic maritime et aérien international). Les sources mobiles (transports) en sont responsables pour 77%, et les sources fixes (installations de combustion, industries, …) pour 23%.

Les émissions de N_2O dans la même période se sont élevées à 207 milliers de tonnes. Les sources principales sont l'industrie (40%) et l'agriculture (35%).

II.1.3. Toxicité sur l'Homme

II.1.3.a. Le monoxyde d'azote (NO)

Son processus de formation a été le plus étudié. Cependant, sa toxicité est mal connue car il s'oxyde naturellement à température ambiante en dioxyde d'azote dans l'atmosphère. Il est donc très difficile d'estimer ses effets sur l'Homme. Cependant, son action se caractérise par une irritation des muqueuses.

La concentration maximale admissible en NO recommandée dans les locaux industriels est de 30 mg/m^3 [36].

II.1.3.b. Le dioxyde d'azote (NO_2)

Le dioxyde d'azote est un gaz de couleur brun-rouge quand il est concentré, et brun-jaune à plus basse concentration. A 5 ppm, il a une odeur piquante. C'est un gaz irritant à caractère fortement oxydant. Les effets indésirables directs sur l'Homme concernent essentiellement les fonctions respiratoires [77, 72] : s'exposer à une concentration en NO_2 supérieure à 5ppm pendant 15 minutes entraîne une détresse respiratoire aiguë, de la toux et des irritations des voies respiratoires. Une exposition continue peut produire une accumulation anormale de gaz dans les bronches (œdème pulmonaire).

II.1.3.c. Le protoxyde d'azote (N_2O)

Le protoxyde d'azote est un narcotique (gaz hilarant) à forte dose. Il était utilisé au début du siècle comme anesthésiant. Mais une de ses principales caractéristiques, rappelées dans le paragraphe suivant (cf II.1.4), est d'être un gaz à « effet de serre » qui entraîne un réchauffement global de la planète. Le protoxyde d'azote participe également à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, qui absorbe la plupart des rayonnements ultraviolets qui provoquent chez l'Homme un dysfonctionnement du système immunitaire, et peuvent être la source de cancers [90].

II.1.4. Effets sur l'Environnement

La participation des NO et NO_2 à la formation des pluies acides [82] peut avoir des conséquences graves sur les sols et les nappes phréatiques. Cette acidification augmente la solubilité des métaux lourds et représente donc un danger pour la santé. Ces pluies acides sont tenues en partie responsables de l'acidification des cours d'eau et des sols, engendrant la disparition de certaines espèces animales et l'appauvrissement des sols [88]. De plus, ces gaz participent à la formation d'ozone troposphérique (jusqu'à une altitude de 15km au-dessus de la surface de la Terre) selon le cycle de Chapman

$$NO_2 \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

où M = troisième corps = molécule auxiliaire de collision.

La concentration en ozone (O_3) dans l'atmosphère, qui est irritant pour les voies respiratoires, est passée de 30µg.m^{-3} à 50µg.m^{-3} en une vingtaine d'années.

Le protoxyde d'azote (N_2O) participe quant à lui au réchauffement global de la planète car c'est un gaz à effet de serre. L'effet de serre, en soi, est un phénomène nécessaire à la vie sur Terre. En effet, il permet de maintenir une température moyenne sur Terre de +15°C [48, 49] au lieu de –18°C si tous les rayonnements émis par la Terre étaient dissipés vers l'espace. Selon Levine [71], la contribution de N_2O au réchauffement global de la planète est de l'ordre de 6%, contre 49% pour le CO_2, 18% pour le CH_4, et 18% pour les CFC.

De plus, en raison de sa durée de vie importante (150 ans en moyenne [74]), N_2O est également stable dans la troposphère (jusqu'à 15 km d'altitude) et peut donc diffuser dans la stratosphère (altitude entre 15 et 50 km) où il contribue à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Cet ozone est indispensable à la vie car il absorbe la plupart des rayonnements ultraviolets qui peuvent être la source de cancers et d'un mauvais fonctionnement du système immunitaire humain.

II.2. Formation des oxydes d'azote

II.2.1. Introduction

L'azote peut se combiner avec l'oxygène à plus ou moins haute température pour former le monoxyde d'azote. Cependant, ces réactions sont dépendantes des énergies de liaison des molécules qui constitueront la source d'azote. L'énergie de liaison de l'atome d'azote dans la molécule N_2 (environ 950 kJ/mol) est plus élevée que dans les molécules azotées organiques présentes dans les huiles lourdes résiduelles et dans le charbon que l'on désigne sous le nom « d'azote du combustible » (ou « fuel-N »). En effet, les valeurs approximatives des liaisons C≡N et C=N ne sont respectivement que de 770 et 615 kJ/mol, les liaisons C–N et H–N étant encore plus faibles (260 à 460 kJ/mol) [31]. Nous distinguerons donc deux groupes de réactifs azotés : d'une part le N_2 de l'atmosphère, d'autre part les espèces azotées du combustible que l'on désignera par le nom « fuel-N ».

Le milieu réactionnel se divise en deux zones distinctes dans la flamme : la zone de front de flamme (caractérisée par la présence de radicaux hydrocarbonés CX, X étant n'importe quel atome ou groupe d'atome, à l'exception de N) et la zone des produits de combustion. La Figure II.2-1 relate les mécanismes courants de formation du NO.

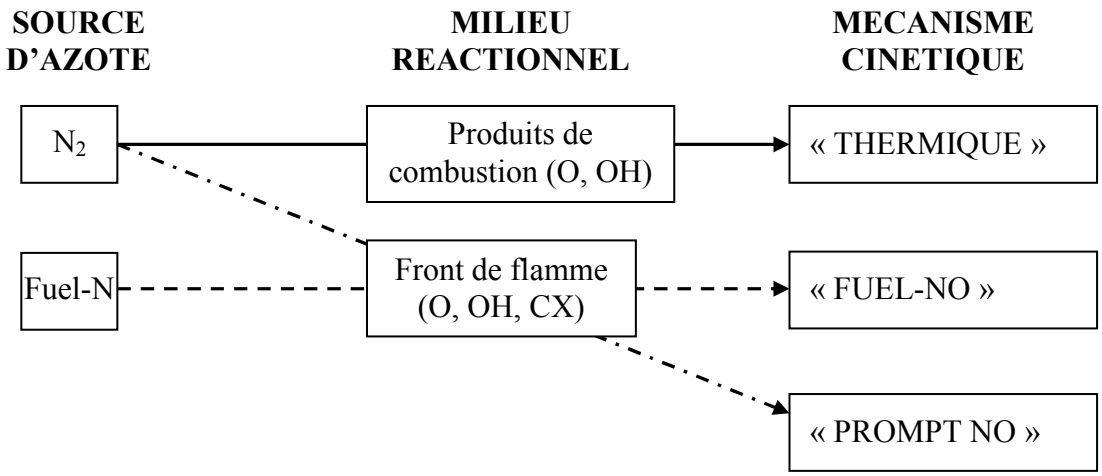


Figure II.2-1 : Définition des trois mécanismes de formation de NO [31]

La formation du NO est influencée par les caractéristiques physiques et chimiques du combustible ; une revue bibliographique est proposée dans la suite sur ces réactions.

Une fois le NO formé, il va réagir selon de nombreuses réactions, détaillées dans la suite de ce chapitre. Ces réactions se réalisent en phase homogène (réactions du NO avec les hydrocarbures, avec le SO_2,…) et hétérogène (réduction du NO sur le résidu carboné) ; des réactions homogènes catalysées par le solide (réactions du NO avec le CO, catalysée par le résidu carboné) seront également décrites dans ce chapitre. La formation de NO_2 et N_2O est également décrite.

La Figure II.2-2 que nous proposons fournit un récapitulatif des principales réactions homogènes et hétérogènes intervenant dans la chimie des oxydes d'azote.

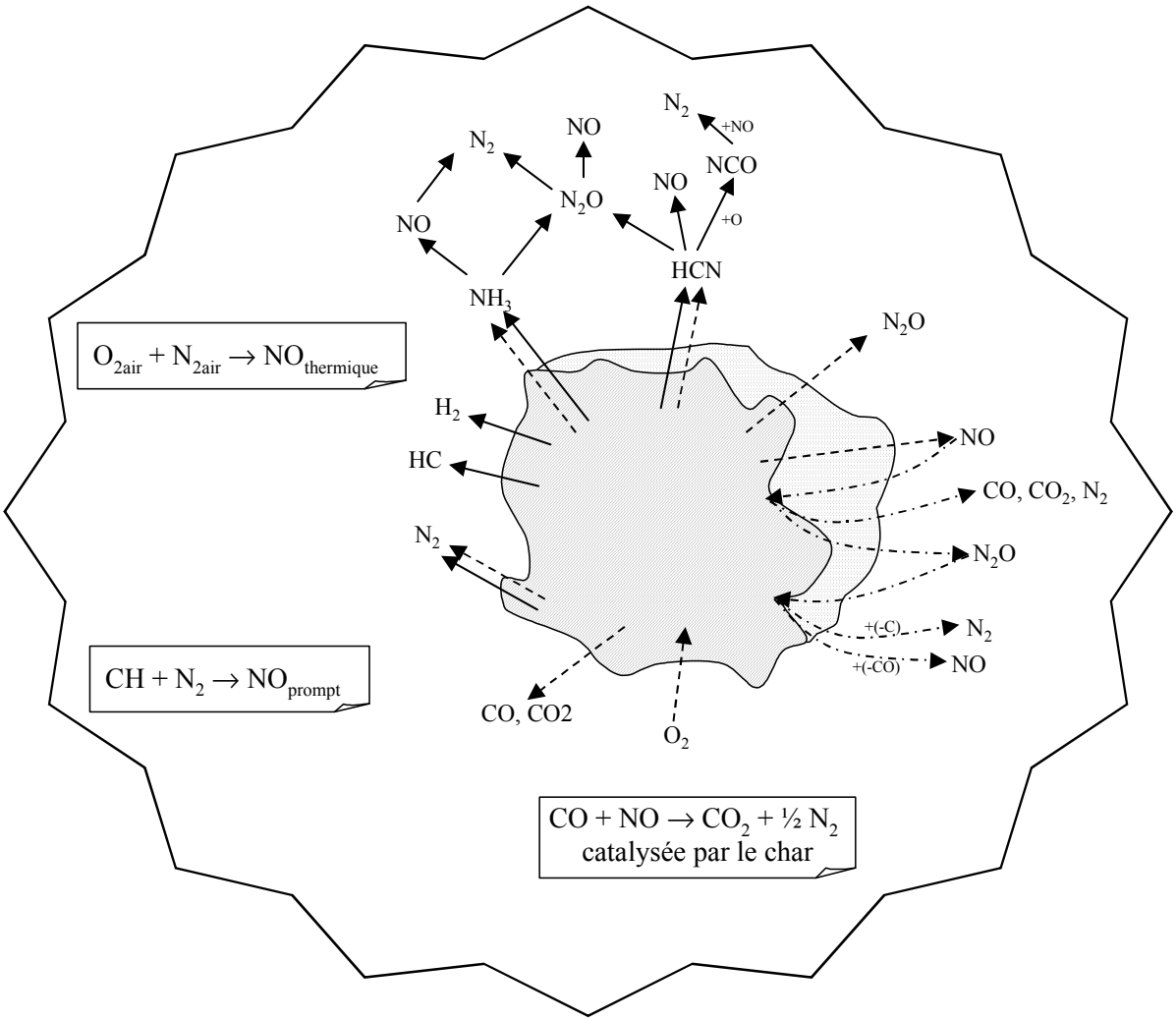


Figure II.2-2 : Réactions de formation et de destruction des oxydes d'azote : (—) pendant la dévolatilisation, (--) pendant l'oxydation du char ; (-·) réactions hétérogènes

Dans la Figure II.2-2, la partie grisée représente la particule solide. Les espèces azotées dégagées pendant la dévolatilisation (HCN, NH_3 et N_2) et l'oxydation du char (HCN, NH_3, NO, N_2O, et N_2) peuvent interagir en phase gazeuse ou avec le solide carboné pour donner de nouvelles espèces azotées. Les hydrocarbures dégagés pendant la dévolatilisation interviennent dans la réaction de formation du NO prompt (ou précoce). L'élévation de température entraîne la formation d'un nouveau NO : le NO thermique. C'est l'oxygène (O_2 dissocié par la température) qui permet de rompre la triple liaison N_2.

Le NO, une fois formé, va réagir avec le résidu carboné en formant du CO, du CO_2 et du N_2, mais également du N_2O. Il peut également réagir en phase homogène. La réaction du NO avec le CO est catalysée par le résidu carboné (cf § II.3.6.a).

Les réactions se réalisent successivement suivant les différentes étapes de la combustion. Ces différentes réactions de formation du NO, à partir du N_2 de l'air ou du N du combustible, sont décrites dans ce paragraphe. La réduction du NO et de N_2O de manière hétérogène est décrite dans les paragraphes qui suivent.

II.2.2. Le NO « thermique »

Le mécanisme de formation du NO thermique a été décrit pour la première fois par Zeldovich en 1946 [117] ; il met en jeu un mécanisme radicalaire, qui sera généralement adopté plus tard par tous les chercheurs.

Une température élevée est nécessaire pour rompre la molécule de O_2 (d'où l'origine du nom « thermique »). La formation du NO thermique nécessite la présence de radicaux O et OH. A partir d'une certaine température, on constate une dissociation de l'oxygène de l'air :

$$O_2 \Leftrightarrow 2\ O \quad (E=247 kJ/mol)$$

Le radical O peut ensuite réagir avec l'azote de l'air. Le mécanisme radicalaire décrit par Zeldovich se compose des deux réactions réversibles suivantes :

- La première étape est la dissociation de la molécule N_2 par les radicaux O :

$$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N \qquad \textit{(II-1)}$$

- On a également la réaction :

$$N + O_2 \Leftrightarrow NO + O \qquad \textit{(II-2)}$$

qui montrent qu'un milieu oxydant favorise la génération de NO et qu'un milieu réducteur tend à résorber le NO.

Le mécanisme de formation des NO décrit par les équations (II-1) et (II-2) est appelé mécanisme de Zeldovich simplifié. En effet, au cours des années 70, ce mécanisme est complété par une autre réaction réversible et porte dès lors le nom de mécanisme de Zeldovich étendu.

$$N + OH \Leftrightarrow NO + H \qquad \textit{(II-3)}$$

Cette dernière équation vient à la suite de l'équation (II-1) car les atomes de N réagissent avec OH.

Toutes ces réactions sont réversibles et leur sens peut changer en fonction des conditions de température et de pressions partielles locales au point considéré. Ces réactions ne sont pas influencées par la teneur en azote du combustible; elles se produisent même pour une marche avec un combustible exempt d'azote (gaz naturel).

En 1970, Fenimore s'étonne qu'il soit impossible d'extrapoler les profils de concentrations du NO mesurées en fonction de la distance au brûleur jusqu'à une concentration zéro devant pourtant exister au niveau du brûleur. Il suppose alors que ce profil doit présenter une pente beaucoup plus raide près de la zone de combustion, qui doit correspondre à un mécanisme différent. De même, en 1973, Bowman établit un profil de concentration de NO dans une flamme de mélange méthane/air. Il constate dans la zone à grande richesse que la pente du profil est plus marquée que dans le reste de la flamme. C'est un nouveau type de NO qui est mis à jour. Il s'agit du NO précoce.

II.2.3. Le « NO précoce » (ou NO prompt)

Il résulte de la rupture de la triple liaison de la molécule d'azote N_2 de l'air, non pas comme dans le cas du NO thermique par des radicaux O, mais par des radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes de type C-H libérés par le combustible, en particulier dans les zones riches en combustible. La Figure II.2-1 indique que ce type de NO est le résultat de l'oxydation de l'azote de l'air par l'oxygène dissocié par les espèces CX dans la zone d'oxydation de flamme. Il y a ainsi, dans le front de flamme riche en présence de radicaux carbonés, formation de NO appelé « NO précoce » (ou prompt) [31, 30].

C'est Fenimore qui a découvert en 1970 ce type de NO en s'apercevant que très prés du nez du brûleur, dans une flamme dont le combustible ne contient pas d'azote lié, il existe déjà du NO. Compte tenu des températures, de la teneur en oxygène et du faible temps de séjour, il ne peut s'agir ni de NO thermique (réactions de combustion pas assez avancées), ni de NO combustible (combustible ne contenant pas d'azote).

Dans une première étape, l'azote de l'air réagit avec les radicaux C-H. En effet, certains des radicaux libres sont à même de rompre la triple liaison de la molécule N_2 par des réactions beaucoup moins endothermiques que la réaction (II-1), donc caractérisées par des températures d'activation beaucoup moins élevées. La réaction la plus importante est :

$$CH + N_2 \Leftrightarrow HCN + N \qquad \textit{(II-4)}$$

Des réactions analogues peuvent être écrites avec CH_n et C au lieu de CH.

La deuxième étape se scinde en deux parties: des réactions sur le N, d'autres sur HCN. Les radicaux N formés subissent:

- soit une oxydation :

$$N + O_2 \Rightarrow NO + O$$

- soit reconduisent à l'azote moléculaire en réagissant notamment sur NO :

$$N + NO \Rightarrow N_2 + O$$

On complète le mécanisme avec les réactions avec HCN [79] :

$$HCN + O \Leftrightarrow NCO + H$$
$$NCO + H \Leftrightarrow NH + CO$$
$$NH + H \Leftrightarrow N + H_2$$
$$N + OH \Leftrightarrow NO + H$$

Ici encore, l'augmentation de richesse, c'est à dire la diminution du caractère oxydant, déplace les équilibres dans un sens qui limite la formation de NO.

La cinétique globale de formation du NO prompt est, comme son nom l'indique, rapide. En effet, l'énergie d'activation de la réaction $CH + N_2 \Leftrightarrow HCN + N$ est seulement de 92 kJ/mol, comparée à 319 kJ/mol [114] pour la formation du NO thermique. Par conséquent, à la différence du NO thermique, le NO précoce est aussi produit à basse température (environ 1000 K).

Par la suite, la formation de NO thermique se superpose à celle du NO prompt, mais les concentrations de ce dernier restent en général faibles. Le NO prompt ne représente donc qu'une faible proportion des NO émis.

En cimenterie, les quantités de NO prompt formées sont négligeables. Vu les températures relativement basses, le NO majoritaire dans le précalcinateur de cimenterie est le NO qui résulte de l'oxydation du N du combustible : le NO du combustible.

II.2.4. Le NO « du combustible »

La source d'azote est ici l'azote constitutif de la partie organique du combustible. Les teneurs en azote des combustibles sont variables: nulles pour le gaz naturel, de 0,3 à 0,5% pour les fuels lourds, de 0,5 à 2% pour les charbons, de 0,5 à 1,5% pour les cokes de pétrole. L'origine de cet azote se trouve dans les matières organiques de la période géologique

pendant laquelle le pétrole a été formé [105]. L'azote organique se trouve essentiellement sous forme de cycles (pyrroles : cycle à 5 liaisons ; pyrydines : cycle à 6 liaisons) ; mais on le rencontre parfois sous forme quaternaire, et très rarement sous forme d'amine [57, 105]. Selon Solomon et al. [94], l'azote du combustible est lié par des liaisons tellement solides qu'elles sont parmi les structures les plus thermiquement stables du charbon. Quelquefois, de l'azote inorganique peut être décelé dans l'anthracite, représentant jusqu'à 20% de l'azote total présent dans le combustible [105].

Les liaisons carbone-azote C-N impliquées ici sont nettement plus faibles que la triple liaison N≡N impliquée dans la formation du NO thermique et du NO prompt. Ainsi, le NO du combustible pourra se former aussi bien à basse température (en particulier en cimenterie dans les précalcinateurs) qu'à haute température (à la tuyère du four cimentier).

L'importance relative du NO du combustible par rapport au NO thermique dépend du taux d'azote du combustible, de la température de combustion, et de la qualité et richesse du mélange dans le réacteur. Le NO du combustible est majoritaire en industrie, et représente environ 80% du NO totalement émis lors de la combustion de solide pulvérisé [39].

Durant la combustion, l'azote contenu dans le combustible est en partie dégagé avec les matières volatiles, le complément restant dans le résidu carboné. En ce qui concerne le charbon, la nature et la quantité des espèces azotées mesurées dans les gaz pendant la dévolatilisation et la combustion sont dépendantes des conditions opératoires (température, vitesse de chauffe, richesse) et de la qualité du charbon (rang, avancement de combustion, traitement thermique). La répartition de l'azote entre les matières volatiles et le résidu carboné a été longuement étudiée, particulièrement par Song, Pohl, Beer et Sarofim [85, 95, 97]. Ils ont obtenu le schéma global suivant (Figure II.2-3)

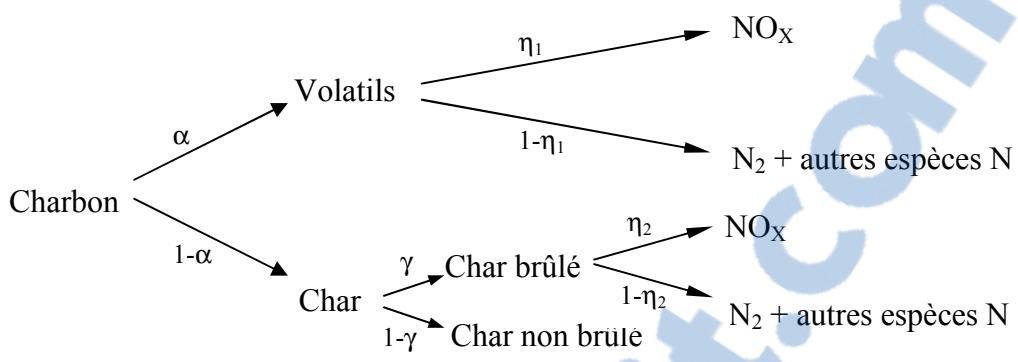


Figure II.2-3 : Devenir de l'azote du combustible [96]

où :

- α est la fraction d'azote du combustible partant avec les matières volatiles ; α vaut 0,25 à 1000°C, et 0,73 à 1500°C [97] ;
- γ est la fraction d'azote partant avec le char oxydé.

Cette représentation simplifiée sert de base à la connaissance de la répartition de l'azote du combustible au cours de la combustion. Les variables de ce schéma sont fortement dépendantes de la température et de la richesse du milieu. Cependant, il ne s'agit que d'un schéma global, ne prenant pas en compte les espèces intermédiaires, le rang du charbon, ainsi que les traitements thermiques subis lors de la pyrolyse. La répartition de N indiquée ici n'a été établie que pour le charbon utilisé par Song [95 - 97]. Le taux de répartition de cet azote varie suivant le combustible.

Nous allons à présent traiter de manière non exhaustive, mais le plus parfaitement possible, des différents phénomènes pouvant intervenir dans la formation du NO du combustible, car ils n'ont pas encore été tous parfaitement clarifiés.

II.2.4.a. Considérations générales

L'azote du combustible est largué relativement tard pendant la dévolatilisation [14, 39]. Durant cette étape, l'azote se répartit entre les matières volatiles et le résidu carboné. L'azote contenu dans les matières volatiles se présente essentiellement dans les goudrons et sous forme de HCN, NH_3 et N_2. L'azote contenu dans les matières volatiles peut être oxydé en NO, N_2O, ou peut s'associer en N_2. Il peut également prendre part à la réduction des NO et N_2O

Rapport-Gratuit.com

avec CO et H_2 de manière homogène. Il peut aussi réduire NO et N_2O avec le char ou les cendres de manière catalytique hétérogène [39, 57, 105].

Pendant l'oxydation du char, l'azote du résidu carboné est oxydé en NO et N_2O, qui sont tous deux partiellement et simultanément réduits à la surface du char en N_2 ; de faibles quantités de HCN et NH_3 sont aussi formées.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons détailler le devenir de l'azote depuis le combustible jusqu'à sa forme gazeuse finale ; les interactions hétérogènes de réduction du NO, catalytiques ou non, seront développées dans le § II.3.

II.2.4.b. Distribution de l'azote entre les matières volatiles et le char

Si la production globale de NO du combustible est quasiment indépendante de la température du réacteur (contrairement au NO thermique), ce n'est pas le cas de la répartition de l'azote entre les matières volatiles et le char. La fraction d'azote partant avec les matières volatiles pendant la dévolatilisation dépend de la température de pyrolyse, de la vitesse de chauffe, et du type de combustible [12, 39, 57, 105].

Cette fraction de N partant avec les volatiles augmente avec le taux d'oxygène contenu dans le combustible, c'est-à-dire quand le rang du charbon décroît [39].

A basse température de pyrolyse, ou à faible temps de séjour, l'azote est préférentiellement retenu dans le char, tandis qu'à haute température, l'azote part majoritairement avec les matières volatiles. Ce phénomène est attribué aux fortes liaisons chimiques de l'azote dans les structures aromatiques pyridiniques et pyrroliques qui nécessitent de hautes températures pour être rompues. C'est pourquoi, on constate que :

- pour des températures de pyrolyse faibles, comprises entre 600 et 1200K, le char est enrichi en azote par rapport au combustible initial. La pyrolyse à basse température favorise le départ de N sous forme d'espèces azotées légères au détriment des goudrons. Le rapport espèces azotées légères sur goudrons augmente encore quand le rang du charbon diminue [39] ;
- à haute température, la majorité de l'azote est dégagée pendant la pyrolyse sous forme de composés aromatiques dans les goudrons ou dans les huiles. La fraction de gaz légers larguée est négligeable [39] ; dans ce cas, le char restant est plus pauvre en azote que le charbon initial.

II.2.4.c. Nature des produits azotés de la pyrolyse

Durant la pyrolyse, l'azote du combustible dégagé avec les matières volatiles est réparti entre les goudrons, les suies, et les composants de la phase gaz (HCN et NH_3) [39, 57, 105]. L'azote des goudrons est intégré dans les mêmes structures et en mêmes quantités que celui contenu dans le charbon originel [37].

Pendant la pyrolyse secondaire, le char et les goudrons produisent majoritairement du HCN par craquage, ou du NO et N_2O par réaction avec l'oxygène [37, 39].

II.2.4.d. Oxydation du char et du charbon

Les espèces azotées produites pendant l'oxydation du char et charbon sont moins bien connues que celles libérées pendant la dévolatilisation [11, 39].

Les espèces azotées qui ont été mesurées ont fait l'objet de nombreuses discussions : généralement, ce sont NO, N_2O, HCN, NH_3, et N_2 [57, 97]. Le NO est le produit majoritaire [11, 105], tandis que HCN et HNCO peuvent représenter jusqu'à 20% de l'azote du char [39]. Glarborg et al. [39] précisent que la combustion de petites particules entraîne un taux de conversion de l'azote du char en NO de 75 à 100%. Or, les concentrations de NO sont généralement plus faibles que celles que l'on devrait mesurer si 75 à 100% de l'azote du char devenait du NO : ceci indique qu'une partie importante du NO (90% selon [11]) est réduit en N_2 par réaction hétérogène avec la surface carbonée de la particule, ou par réaction avec d'autres particules.

II.2.4.e. Schéma réactionnel de formation et réduction des NO_X du combustible

Le devenir de l'azote du combustible jusqu'à la formation des espèces gazeuses finales a été résumé par Thomas [105] dans le schéma qui suit, Figure II.2-4. Il est nécessaire de préciser qu'un aspect important de la chimie des NO_X n'a été qu'abordé dans le § II.2.1 : il s'agit de la réaction hétérogène de réduction du NO et du N_2O sur le résidu carboné. Des précisions sur cette réaction sont données dans le paragraphe II.3.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

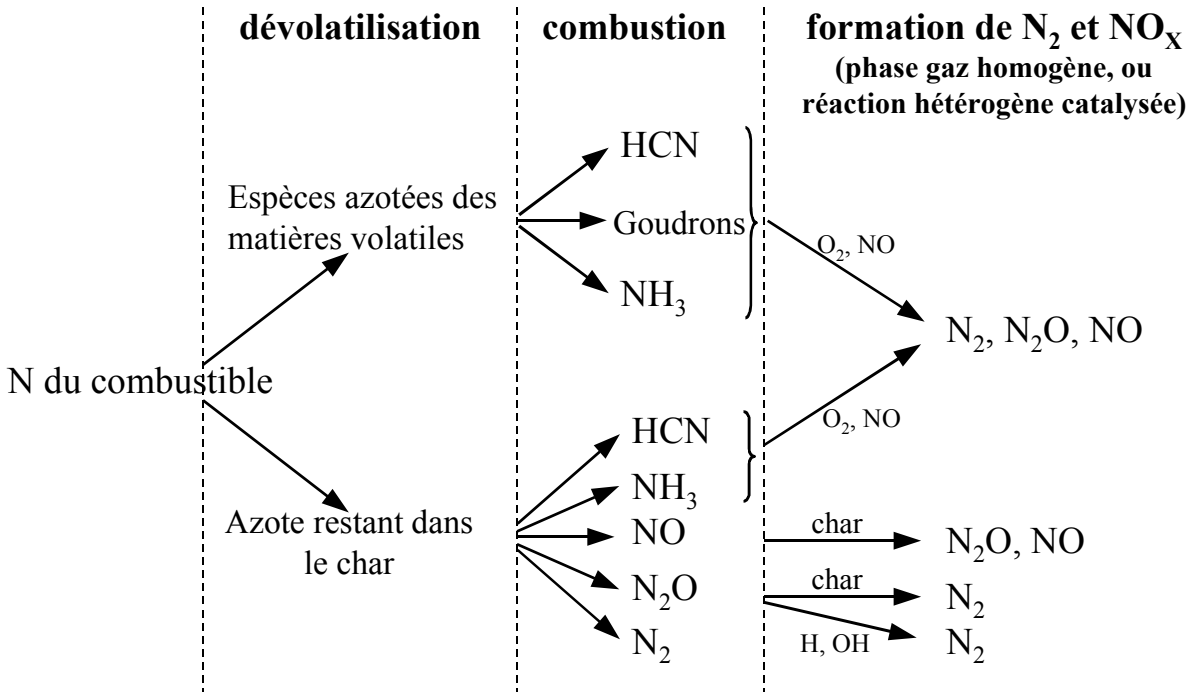


Figure II.2-4 : Schéma descriptif du devenir de l'azote du combustible [105]

II.2.4.f. Influence de l'environnement

L'influence de certains facteurs sur la conversion de l'azote du combustible en NO et N_2O a été étudiée par Gavin et Dorrington [37]. Ils ont constaté que quand la température du réacteur augmente, la conversion de N en NO augmente, tandis que celle de N en N_2O diminue.

Quand la concentration d'oxygène du milieu environnant augmente de 0 à 6%, ils remarquent que la conversion globale de N en NO+N_2O s'élève. Pour une concentration d'oxygène supérieure à 6%, la conversion globale de N en NO+N_2O atteint une valeur constante proche de 50%. Notons que ceci signifie que la conversion de N en N_2 est elle aussi proche de 50%.

Glarborg et al. [39] remarquent également que la conversion de N en NO, en présence de O_2, augmente quand la température s'élève. Cependant, ils constatent qu'à partir d'une certaine température (entre 1100 et 1300K), cette tendance s'inverse. Ils expliquent la décroissance de la conversion de N en NO pour ces températures par la compétition entre les réactions char+O_2 et char+NO, la première se réalisant en régime diffusionnel, et la seconde, étant plus lente, étant en régime cinétique. La réduction du NO sur le char qui n'est pas limitée par la diffusion, est alors accélérée par la température élevée.

Dans le milieu industriel, un taux de conversion maximal de l'azote en N_2 est recherché par le contrôle de l'étagement de l'air et des températures [39].

II.2.4.g. Influence des caractéristiques du combustible

- Taux de N : Chen et al. [19] et Pershing et al. [83] pensent que les émissions de NO augmentent quand le taux d'azote du combustible est plus important. Toutefois, une dispersion importante des concentrations de NO émis rend difficile une conclusion précise. Quant à eux, Gavin et Dorrington [37] ont déclaré qu'il n'y a pas de tendance claire entre le taux d'azote du combustible et les émissions de NO dans un lit fluidisé.
- Effet catalytique : Le calcaire et les cendres sont généralement reconnus comme étant des catalyseurs de certaines réactions (formation de NH_3 à partir de HCN par réaction avec H_2 et H_2O [57]). Gavin et Dorrington [37] montrent que le calcaire présent dans le lit fluidisé entraîne une diminution des émissions de N_2O, et une élévation des émissions de NO. Plus précisément, le calcium, le potassium, et le fer peuvent catalyser la réaction hétérogène de conversion de l'azote du combustible [39] en une autre espèce azotée gazeuse (N_2, NH_3, …).
- Surface réactive : La surface réactive du combustible est un facteur déterminant dans le calcul des cinétiques de réaction [73]. Cependant, il n'existe pas aujourd'hui de méthode universelle de mesure de cette surface [3]. De plus, Van De Steene [111] a montré que la surface des particules évolue au cours de la combustion. Généralement, la surface après pyrolyse est prise par hypothèse comme celle prenant part à la réaction d'oxydation du char. Néanmoins, Arenillas et al. [8] ont montré que les émissions de NO les plus basses sont obtenues pour la combustion du résidu carboné ayant le volume microporeux, la surface spécifique (par N_2), et le nombre de sites actifs les plus élevés. Toutefois, cette étude a porté exclusivement sur des résidus carbonés, et non sur des combustibles bruts tels qu'ils sont utilisés dans les réacteur. Il est par conséquent difficile de conclure sur une corrélation directe entre les émissions de NO et la surface spécifique du combustible.

II.2.4.h. Influence de la vitesse de chauffe

Des mesures de gaz sur des charbons chauffés à l'aide de deux dispositifs différents ont été pratiquées par Kidena et al. [60]. Ils ont remarqué qu'à basse vitesse de chauffe (10K/s), ils pouvaient doser HCN, NH_3, et N_2, tandis qu'à haute vitesse de chauffe (3000K/s), seul HCN était présent. De plus, Glarborg et al. [39], Johnsson [57], et Thomas [105] ont montré qu'augmenter la vitesse de chauffe augmente le ratio HCN/NH_3, et que HCN est l'espèce majoritaire à haute température.

A faible vitesse de chauffe (20K/min) en Analyse ThermoGravimétrique (ATG), l'azote du char est dégagé principalement sous la forme d'azote moléculaire N_2 pendant l'oxydation à 600°C sous 2% d'O_2 (Ashman et al. [10]). L'azote restant représente de faibles quantités de NO et de HCN, N_2O n'étant pas produit dans ces conditions.

II.2.5. Le NO_2

Peu d'études, à notre connaissance, ont permis de distinguer les émissions de NO_2 des émissions de NO. Ce NO_2 résulte de la transformation du NO au cours de la phase de dilution dans l'air. La réaction a lieu à des températures inférieures à 600°C [13] :

$$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$$

La conversion de NO en NO_2 dépend de la quantité d'oxygène disponible et du temps de séjour des gaz résiduels.

II.2.6. Le N_2O

La mesure des émissions de N_2O indiqua longtemps des valeurs très importantes, jusqu'au jour où on se rendit compte [31] que, lors du stockage prolongé des gaz d'analyse, le NO, en présence d'ions sulfite (formés à partir de SO_2 et d'eau), produisait artificiellement du N_2O. Depuis que les mesures sont réalisées en ligne, les concentrations de N_2O obtenues dans les procédés de combustion sont inférieures à 5 ppm [46].

Le N_2O peut se former en phase gazeuse homogène, en phase hétérogène (à partir de l'azote du combustible), ou par voie catalytique [33]. Il y a également production de N_2O par des mécanismes entre le résidu carboné, NO, et des sulfates. L'espèce N_2O peut également se réduire au contact du résidu carboné selon une réaction hétérogène. Les mécanismes de formation de N_2O à partir de l'azote du combustible ont été précédemment décrits dans le

paragraphe II.2.4, avec la formation de NO du combustible. La réduction du N_2O sur le char, ainsi que la réaction avec les sulfates seront décrites dans le paragraphe II.3.7.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la formation du N_2O en phase gazeuse. Selon De Soete [31], la durée de vie du N_2O dans la flamme est faible, et par conséquent, les quantités émises sont faibles (de l'ordre du ppm). En effet, Kilpinen et al. [61] avancent que pour des températures supérieures à 1000K, les réactions de NCO avec OH ou O (qui produisent du NO) et avec H (qui produit du NH) sont plus importantes que la réaction de NCO avec NO (qui produit du N_2O). Cependant, Kilpinen et al. [61] et De Soete [33] montrent que le N_2O n'est produit de façon significative que dans une plage restreinte de températures (entre 1000 et 1200K). A des températures inférieures à 1000K, la réactivité du HCN est très faible, et ne produit que peu de NCO, donc peu de N_2O. La production de N_2O la plus importante se situe vers 1000K. Pour des températures supérieures à 1200K, le NCO se transforme plus rapidement en NO qu'en N_2O [33].

En conséquence, différents auteurs [31, 33, 46, 61, 64, 79, 116] proposent le mécanisme de formation du N_2O en phase homogène que l'on peut résumer de la façon suivante :

- à partir du HCN :

$$HCN + O \rightarrow NCO + H \qquad \textit{(II-5)}$$

$$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO \qquad \textit{(II-6)}$$

La voie de formation de N_2O par les composés cyanurés est majoritaire. Cela a été démontré par Kramlich et al. [64] qui, en injectant du HCN, et du NH_3, a mis en évidence que le N_2O était préférentiellement formé en présence de HCN. Toutefois, les amines contribuent aussi à sa formation selon les équations qui suivent.

- à partir de NH_3

$$NH_3 + NO \rightarrow N_2O + H_2 \qquad \textit{(II-7)}$$

$$NH + NO \rightarrow N_2O + H \qquad \textit{(II-8)}$$

Les deux réactifs cités précédemment sont généralement issus de la dévolatilisation des combustibles solides. Selon Hayhurst et al. [46], environ ⅔ du N_2O serait produit pendant l'oxydation des matières volatiles, ⅓ pendant la combustion du résidu carboné. De plus, selon Lohuis et al. [74], et Wójtowicz et al. [116], la conversion de l'azote du combustible en N_2O décroît quand le rang du charbon décroît (un charbon de bas rang présente un faible taux de carbone). La plupart des auteurs s'accordent également à dire que, si la conversion de l'azote

du combustible en NO augmente avec la température, la conversion de l'azote du combustible en N_2O décroît quand la température augmente. Néanmoins, la production de N_2O est plus basse que celle de NO, représentant à la fin de la combustion entre 4 et 18% de l'azote initialement dans le combustible, tandis que le NO représente entre 18 et 46%.

La réduction de N_2O en phase homogène a été décrite par Kramlich et al. [64] et Kilpinen et al. [61]. Ils ont proposé comme principale réaction l'attaque d'un radical H ou OH :

$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH \qquad \textit{(II-9)}$$

$$N_2O + OH \rightarrow N_2 + HO_2 \qquad \textit{(II-10)}$$

En absence de radicaux, la décomposition thermique peut jouer un rôle important :

$$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M \qquad \textit{(II-11)}$$

où M est une espèce « quelconque » qui peut être N_2, CO_2, ou O_2.

De Soete [33] pense que la réaction (II-9) est plus efficace que la réaction (II-10) pour détruire le N_2O. Or, augmenter la concentration d'oxygène engendre une élévation du ratio OH/H. C'est pourquoi, quand les quantités d'O_2 augmentent, on observe une diminution de la destruction de N_2O.

L'azote du combustible peut aussi former du N_2O. Pour des températures inférieures à 800°C, augmenter la température entraîne une augmentation du taux de conversion de l'azote du combustible en NO et une diminution de celui de N du combustible en N_2O [37, 39, 65, 74, 107, 108]. Les auteurs ont ensuite montré que N_2O n'est produit qu'en présence d'oxygène. Ils ont alors déduit de leurs expériences qu'en présence d'oxygène, ajouter du NO dans l'environnement gazeux entraîne une élévation des émissions de N_2O.

II.3. Réduction du NO par le solide carboné

II.3.1. Introduction

Dans cette étude bibliographique, nous allons mettre en évidence les résultats obtenus par les différents auteurs, tant sur le plan cinétique que sur le plan physique (influence des caractéristiques du charbon) de la réaction hétérogène de réduction du NO sur le solide carboné.

II.3.2. Mécanismes réactionnels

II.3.2.a. Mécanismes globaux

Les produits dominants de la réaction de réduction du NO sur le carbone sont N_2, CO, et CO_2 [17, 73, 86]. C'est pourquoi, les mécanismes globaux de la réaction de réduction du NO sur le solide carboné sont décrits selon [73, 99] :

$$C + 2NO \rightarrow CO_2 + N_2 \qquad \textit{(II-12)}$$

$$C + NO \rightarrow CO + \tfrac{1}{2} N_2 \qquad \textit{(II-13)}$$

Il a été habituellement constaté que le rapport CO/CO_2 augmente avec la température, et qu'à haute température (>850°C), CO est le produit principal [1, 86, 99].

Une troisième réaction fait l'objet de plusieurs études. Il s'agit de la réaction en phase gazeuse homogène entre le NO et CO, catalysée par le solide carboné :

$$CO + NO \rightarrow CO_2 + \tfrac{1}{2} N_2 \qquad \textit{(II-14)}$$

L'espèce CO, produite par la réaction (II-13), a l'opportunité de réagir avec NO à la surface du solide carboné selon la réaction (II-14). Il est donc difficile d'obtenir des données cinétiques intrinsèques sur la réaction de réduction du NO sur le char, sans prendre en compte la réaction (II-14). Nous en discuterons dans le chapitre II.3.6.a.

Lors de cette réaction entre NO et le résidu carboné, de l'azote du solide peut réagir pour former du N_2O. Il s'agit d'une espèce minoritaire dont l'évolution sera décrite au cours de ce paragraphe.

II.3.2.b. Mécanismes détaillés

La littérature propose des mécanismes détaillés qui décrivent, à l'aide d'un nombre plus ou moins important de réactions, la réduction du NO sur le solide carboné.

Les différents schémas sont décrits dans les références bibliographiques suivantes : [93, 17, 32, 50, 99, 102, 103, 73, 84, 101, 53, 16, 86]. Dans la littérature présentée ici, les schémas sont justifiés et critiqués à partir de résultats expérimentaux.

II.3.3. Paramètres cinétiques de la réaction

Dans cette section, nous allons présenter une synthèse des données cinétiques de la littérature, relatives à la réaction de réduction du NO sur le solide carboné.

II.3.3.a. Modèle cinétique

Dans le cas de cette réaction hétérogène non-catalytique, il est possible d'exprimer la vitesse de destruction selon [17, 96] :

$$-r_{NO} = \eta_{NO}\ k_{NO}\ S_r\ P_{NO}^{m} \quad \text{et} \quad -r_{NO} = \frac{dNO}{dt} \qquad \textit{(II-15)}$$

où :

- r_{NO} = vitesse de destruction du NO ($mol_{NO}.s^{-1}$)
k_{NO} = constante de vitesse ($mol_{NO}.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-m}$)
S_r = surface réactive (m^2)
P_{NO} = pression partielle de NO (atm)
m = ordre de la réaction
η_{NO} = facteur d'efficacité de Thiele

La constante de vitesse k_{NO} est généralement définie par une loi d'Arrhénius :

$$k_{NO} = A_{NO}\ \exp\left[-\frac{Ea_{NO}}{R\,T_P}\right] \qquad \textit{(II-16)}$$

où :

A_{NO} = Facteur de fréquence de la réaction de réduction du NO sur C ($mol_{NO}.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-m}$)

Ea_{NO} = Energie d'activation de la réaction de réduction du NO sur C ($J.mol^{-1}$)

II.3.3.b. Ordre de la réaction par rapport à la concentration en NO

D'un constat général dans la littérature, la réaction du NO avec des résidus carbonés ou des carbones est du premier ordre par rapport à la pression partielle de NO [1, 17, 32, 40, 50, 96]. Les travaux de Song et al. [96] ont mis en évidence un premier ordre entre 1000 et 1500°C, résultat confirmé par Guo et al. [40], pour des températures comprises entre 575 et 700°C.

Cependant, certains auteurs [86] ont trouvé des ordres fractionnels. Aarna et Suuberg [2] pensent que les ordres fractionnels peuvent être dus à la formation de CO, et à la réaction entre CO et NO selon les deux réactions (II-13 et II-14). Afin d'étayer ces théories, ils utilisent une ATG, avec un lit de faible épaisseur pour éviter les réactions entre le CO et NO. Ils ont alors montré que l'ordre de cette réaction est proche de 0 aux basses températures (≈550°C), pour tendre et atteindre 1 à de plus hautes températures (ordre de ≈0.9 à 830°C). Dans nos travaux, nous adopterons un ordre 1 pour cette réaction.

II.3.3.c. Energie d'activation

La littérature fournit des valeurs d'énergies d'activation pour plusieurs types de combustibles. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau II.3-1. Elles sont comprises entre 63 et 261 kJ/mol.

Les auteurs s'accordent sur le fait que la réaction NO-C se réalise selon deux régimes en fonction de la température. Ils ont constaté un changement dans la valeur de l'énergie entre 873 et 1073K [1, 99, 101]. Dans le régime à haute température, l'énergie d'activation est plus élevée que dans le régime à basse température (Figure II.3-1). Ce résultat est en opposition avec ce que l'on pourrait attendre s'il s'agissait simplement de la transition d'un régime chimique (contrôlé par la réaction de réduction du NO sur C) au régime diffusionnel (contrôlé par le transfert de matière au sein de la particule). Il s'agit alors sûrement d'un changement de mécanisme. Les auteurs s'accordent à penser qu'en-dessous de cette température de transition, l'énergie d'activation est celle correspondant au processus de désorption de l'azote adsorbé sur le carbone de surface, ce qui entraîne la grande diversité des résultats, tandis qu'au delà de cette température de transition, le mécanisme est contrôlé par l'attaque et l'adsorption de NO à la surface du carbone.

Rapport-Gratuit.com

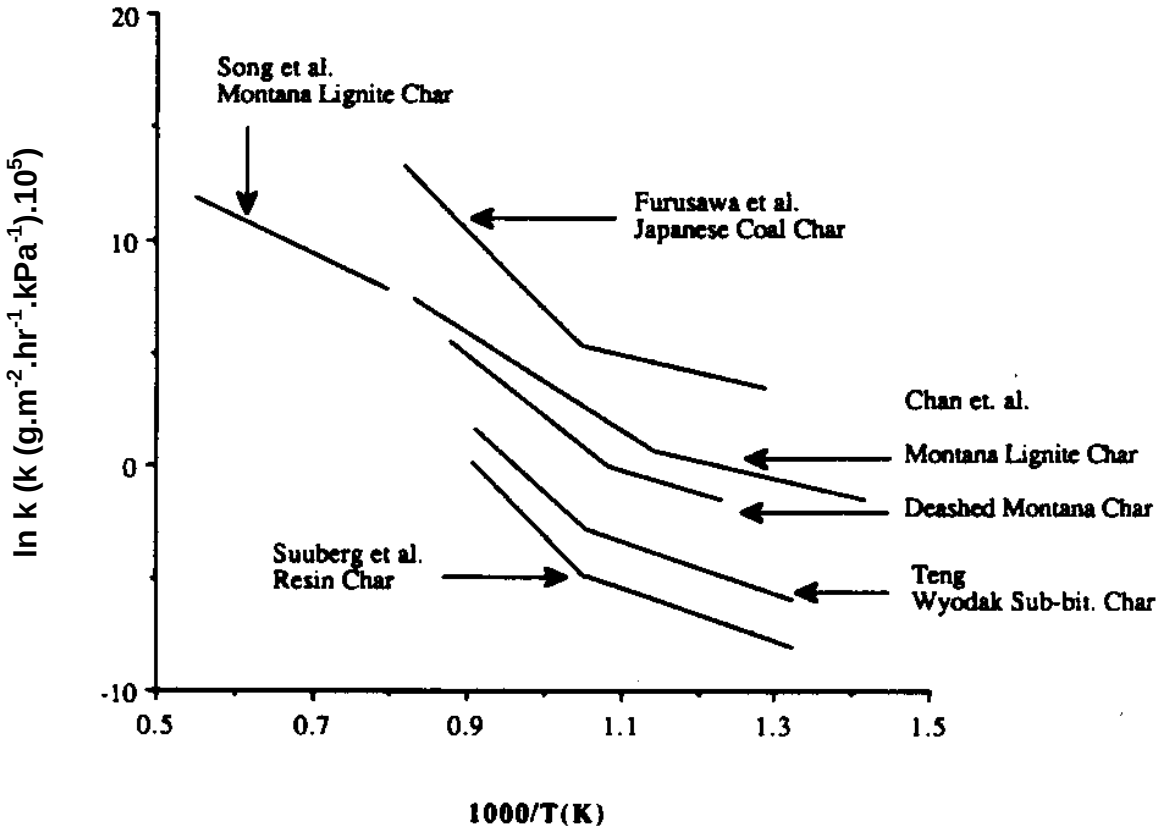


Figure II.3-1 : logarithme de la constante de vitesse de la réaction de réduction du NO sur le char selon [101]

Combustible	Echelle de température (°C)	Ordre de la réaction	Ea (kJ/mol)	Référence
Résidu carboné de charbon	980-1480	1	137	Song et al. [96]
Graphite	600-850	1	239	Chan et al. [17]
Résidu carboné de charbon	550-900	1	223	
Résidus carbonés de charbon	700-980	1	138	De Soete [32]
Résidu carboné de résine	500-650 650-800	1	63-88 180	Suuberg et al. [99]
10 carbones activés	480-620 650-780	1 0,23	261 116	Illan-Gomez et al. [50]
Résidus carbonés de charbons	400-950	0,22 0,43 0,36	111 167 181	Rodriguez et al. [86]

Tableau II.3-1 : Ordres et énergies d'activation pour la réaction NO-C

La comparaison des constantes de vitesse met en évidence que la réaction NO-carbone est deux ordres de grandeur plus lente que la réaction O_2-carbone [17, 96]. Ceci explique que Aarna et Suuberg [1], qui ont examiné la limitation par le transfert de matière, n'aient trouvé aucune limitation par le transfert interne pour des particules de diamètre inférieur à 1mm. Le régime est donc un régime chimique (c'est-à-dire contrôlé par la vitesse de réaction du NO sur le carbone) avec une efficacité de Thiele proche de 1.

Aarna et Suuberg ont aussi suggéré que les études qui n'ont pas obtenu la transition dans les énergies d'activation, et ont trouvé des énergies d'activation faibles, ont probablement été réalisées dans des conditions de limitations par les transferts internes.

II.3.4. Effets des propriétés du char sur la réactivité

II.3.4.a. Introduction

Il est généralement reconnu des effets importants des propriétés physiques et chimiques des combustibles sur la réactivité du NO sur le résidu carboné. Ces propriétés incluent :

- le rang du charbon originel ;
- l'analyse élémentaire (C, H, O, N, S) ;
- les quantités de matières minérales ;
- la surface spécifique.

Par ailleurs, les conditions de pyrolyse influent sur la structure du char formé, et par conséquent sur la réactivité avec le NO. En effet, la nature et la quantité des matières volatiles, qui ont un impact sur la structure de résidu solide, sont fortement dépendantes de la vitesse de montée en température, ainsi que de la température finale de la pyrolyse.

La présence d'autres gaz peut également modifier la réactivité du char sur le NO. Nous avons précédemment cité le CO (réaction (II-14)), mais la présence de vapeur d'eau ou d'oxygène peut aussi avoir un impact.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

II.3.4.b. Effet du rang du charbon et des conditions de pyrolyse

Influence du rang du charbon

L'influence du rang du charbon a été étudiée par Rodriguez-Mirasol et al. [86] sur 4 charbons allant du lignite à l'anthracite. Les résidus carbonés ont été préparés en chauffant les charbons (5K/min) sous azote dans un lit fluidisé en quartz, jusqu'à 900°C. Cette température a été maintenue pendant une heure. Les résultats obtenus ont montré que le résidu carboné du charbon lignite est le plus actif pour la décomposition de NO avec un début de réduction à 530°C, et que les moins actifs sont les résidus carbonés des charbons HVbitumineux et anthracite.

Une autre étude sur l'influence du rang du charbon a été menée par Guo et al. [40] sur 5 charbons et 2 combustibles de laboratoire (charbon de noix de coco, et graphite). Les résidus carbonés ont été préparés dans un brûleur à flamme plate de mélange méthane/air imposant une grande vitesse de montée en température (10^4-10^5K/s), jusqu'à une température de 1800K. Les expériences de réduction du NO sur le char sont réalisées dans un réacteur à lit fixe où chaque char est chauffé dans de l'hélium jusqu'à la température désirée avant introduction du NO, dilué dans l'hélium (3050ppm de NO). Les résultats obtenus ont montré que la réactivité du char décroît généralement quand le rang du charbon augmente.

De plus, la température de transition entre les deux régimes cinétiques (changement d'énergie d'activation) diminue quand la réactivité au NO des chars augmente. Le régime cinétique à énergie d'activation élevée commence donc à une température plus basse pour un charbon de bas rang que pour un charbon de haut rang.

Les deux points précédents permettent de conclure que la réaction NO-C est plus importante pour des charbons de bas rang, que pour des charbons de haut rang.

Influence de la préparation thermique du résidu carboné sur la réactivité

La dureté du traitement thermique augmente à la fois avec la température maximale atteinte, et la vitesse de montée en température [1]. Les effets du traitement thermique sur la réactivité du carbone par rapport à NO sont significatifs.

Aarna et Suuberg [1] ont regroupé dans leurs travaux les résultats des expériences suivantes :

- un char est maintenu à 1000°C pendant 4 h.

- un second est maintenu à 1000°C pendant 24 h.
- un troisième est chauffé à 1000°C à 30K/min, puis rapidement refroidi.
- un quatrième est chauffé à 1000°C à 333K/s, puis rapidement refroidi.

Leurs réactivités au NO après ces traitements thermiques sont mesurées dans un lit fixe, avec une pression partielle de NO de ≈10Pa. Les résultats montrent clairement que l'histoire thermique joue un rôle significatif sur la réactivité dans les deux régimes à basse et haute température. La réactivité varie de plus d'un ordre de grandeur entre les différents traitements thermiques. La réactivité augmente quand la durée du traitement thermique diminue et quand la vitesse de montée en température augmente.

Globalement, quand le traitement thermique est durci, on constate une chute de la réactivité qui rappelle le phénomène de « thermal annealing » [1]. L'idée générale est que augmenter la dureté du traitement thermique conduit à améliorer l'ordre cristallographique du char, en enlevant les imperfections et les « atomes de bord » qui forment les principaux sites actifs [1].

Une autre étude également présentée par Aarna et Suuberg [1] examine les effets de la température finale du traitement thermique sur les réactivités. Le combustible d'origine est la résine phénol-formaldehyde. Les chars ont été préparés pendant 2 h à 1000°C, 1111°C, 1243°C, et 1400°C. Les mesures de la réactivité au NO sont réalisées en introduisant une pression partielle de NO de 10.1kPa. Les résultats mettent en évidence que, pour des températures de préparation supérieures à 1000°C, l'effet de la température finale de pyrolyse sur la réactivité au NO n'est pas décelable.

La réactivité à l'oxygène a été mesurée sur les mêmes chars. Elle apparaît fortement influencée par la température du traitement thermique : quand la température finale de pyrolyse augmente, la réactivité à l'oxygène diminue. Ce résultat est l'effet du phénomène de « thermal annealing ». Il est singulier de noter que les sites actifs à l'oxygène sont annihilés par les traitements thermiques à des températures supérieures à 1000°C, alors que les sites actifs au NO ne le sont pas.

II.3.4.c. Influence de la surface spécifique

La surface réactive joue un rôle important dans les réactions chimiques car elle agit directement sur la vitesse de réaction (cf II–4). Cependant, il est difficile de comparer les effets de la surface spécifique grâce aux résultats trouvés dans la littérature, car elle a été mesurée de manières différentes suivant les auteurs (habituellement dans l'essai BET, par adsorption de N_2 ou de CO_2).

Illan-Gomez et al. [50] ont mesuré les surfaces selon deux méthodes : par adsorption de N_2 à 77K, et par adsorption de CO_2 à 273K. Selon eux, la première méthode indique la surface totale accessible et la seconde, la surface des pores jusqu'aux supermicropores (pores de diamètre entre 7 et 20 Å). Les résultats de leurs expériences de réduction du NO sur 10 chars à 600°C ont mis en évidence une corrélation entre la surface totale obtenue au N_2 et la réactivité au NO. Ils n'ont cependant trouvé aucune corrélation avec la surface des supermicropores (CO_2). Cela indique que toute la surface disponible semble intervenir dans la réaction NO-C, et que la limitation par la diffusion n'est pas importante, au moins dans ces conditions expérimentales (pression partielle de NO = 0,404 kPa).

Tous les auteurs ne trouvent pas cette corrélation avec la surface totale. Teng et al. [101] pensent que la réaction NO-C est contrôlée à haute température (>973K) plus par le vitesse de formation des sites actifs à la surface du solide carboné que par la cinétique de réduction du NO sur le solide, ces sites actifs résultant de la désorption de complexes de surface très stables. Cependant, la pression partielle de NO utilisée par Teng est beaucoup plus élevée que celle utilisée par Illan-Gomez, ce qui n'offre pas l'opportunité de comparer directement les résultats.

II.3.5. Influence catalytique des matières minérales

Une première étude de l'influence des cendres sur la réactivité du char au NO a été menée par Chan et al. [17]. Un charbon lignite a été employé naturel ou après élimination des cendres. Les résidus carbonés ont été obtenus en chauffant une masse connue de charbon dans un réacteur en silice fondue, pendant une heure à 1000°C. L'effet des matières minérales sur la réactivité a été déterminé en comparant la vitesse de réaction pour la réaction de NO avec le résidu carboné avec et sans cendres. Les résultats montrent que le char avec cendres a une énergie d'activation plus basse et une vitesse de réaction plus élevée que le char sans cendre, ce qui laisse supposer que les cendres catalysent la réaction NO-C. Dans cette étude, il n'est

pas possible de déterminer avec précision quel composant des cendres est responsable de l'activité catalytique, mais il faut noter que le combustible utilisé dans cette étude a une concentration élevée en calcium, qui est un élément pouvant avoir des propriétés catalytiques.

Des études de réactivités ont été menées avec des combustibles très purs [99] pour exclure l'effet des impuretés. L'effet des impuretés minérales a été étudié par Aarna et al. [1] en comparant les résultats des cinétiques obtenues à partir de résidu carboné brut et de résidu carboné déminéralisé. Les résultats montrent clairement que les résidus carbonés déminéralisés ont une vitesse de réaction beaucoup plus faible que les résidus carbonés bruts.

Pour comprendre les effets catalytiques potentiels des métaux contenus dans les combustibles sur la réaction de réduction du NO sur le char, des séries d'investigations ont été menées par Illan-Gomez et al. [51 – 54]. De leurs études, il ressort que :

1. Une réaction catalytique de NO avec le carbone implique un mécanisme avec les étapes significatives suivantes :
   - adsorption du NO, accompagnée de la formation de N_2 et de N_2O ; le catalyseur accepte l'oxygène déposé à sa surface, et forme une espèce oxydée,
   - transfert de l'oxygène des sites oxydés du catalyseur aux sites réactifs du carbone,
   - désorption de l'oxygène de la surface du carbone (formation de CO et CO_2)
2. Pour tous les composés étudiés (K, Ca, Fe, Cu, Cr, Co, Ni), l'énergie d'activation a diminué et la réduction de NO commence à des températures inférieures à celles en absence de catalyseur.

   A basses températures (T<400°C), l'étape limitante est l'adsorption du NO. Les catalyseurs sont, par ordre décroissant d'influence catalytique :

   K > Fe > Co > Ni

   Pour T>500°C, l'étape limitante est la réduction des espèces catalytiques oxydées. Les catalyseurs sont, par ordre d'activité :

   Cu > K > Co > Ni

   Le potassium présente une très grande activité sur tout le domaine de température, et n'est dépassé que par le cuivre à haute température.

Des expériences en thermogravimétrie ont été menées par Köpsel et al. [63] sur un charbon lignite et sur un charbon bitumineux, tous deux utilisés soit bruts, soit déminéralisés. Ils ont montré que la formation de NO est catalytiquement influencée par les cendres du combustible. De plus, la conversion totale de l'azote du combustible en oxydes d'azote est réduite lorsque les cendres sont présentes dans toute la plage de température étudiée (500 à 900°C). Les cendres contenues dans le charbon semblent donc avoir un effet catalytique plus important sur les réactions de destruction des oxydes d'azote que sur les réactions de formation des oxydes d'azote.

Les effets catalytiques de certains constituants sur la réaction NO-C ont été étudiés à partir de 11 combustibles (Zevenhoven et al. [118]). Il apparaît que :

- les quantités de C, S, Al, et Cl n'ont pas d'effet sur la réduction de NO sur C ;
- le minéral Ca favorise la réaction à 750°C, et plus à 850°C, tandis que Mg est actif seulement à 850°C ;
- en général, augmenter la concentration en O_2 dans les gaz entraîne une élévation de la réactivité au NO. L'oxygène du combustible a apparemment aussi un effet catalytique ;
- l'effet catalytique du fer décrit par Illan-Gomez [51] n'est pas trouvé dans cette étude ;
- l'espèce K favorise la réaction à 750°C, mais pas à 850°C ce qui semble être dû à la formation de composés inactifs tels que les silicates ;
- en présence de soufre dans le solide, le Ca va former $CaSO_2$ qui n'a pas de propriétés catalytiques.

II.3.6. Effet de la présence d'autres gaz sur la réactivité

II.3.6.a. Influence du CO

Nous avons vu dans le paragraphe II.3.2.a que CO intervient dans les deux réactions (II-13) et (II-14). Le fait qu'un produit d'une réaction soit aussi le réactif d'une autre complique les mesures de vitesse de réaction, ainsi que les calculs des ordres de réaction.

Chan et al. [17] ont constaté que la présence de CO améliore la vitesse de réaction de réduction du NO sur le char. Les résultats ont mis en évidence que :

- quand le rapport CO/NO augmente, la réduction du NO augmente ;
- quand la température du réacteur augmente, la réduction du NO augmente ;
- l'effet du CO sur la réduction du NO est plus marqué à faible température ;
- pour les valeurs du rapport CO/NO les plus élevées, la réduction du NO tend vers une valeur asymptotique.

Zevenhoven et al. [118] et Aarna et Suuberg [4] ont obtenu des énergies d'activation de cette réaction de réduction du NO sur le char en présence de CO.

II.3.6.b. Influence de O_2

L'influence de la présence d'oxygène sur la réaction NO-C a été examiné par Chambrion et al. [16]. Ils ont introduit entre 0 et 0,4% d'O_2 et 0,05% de NO dans un réacteur lit fixe où le combustible était de la résine de Phénolformaldehyde. Ils ont constaté que plus la concentration en oxygène est élevée, plus le taux de formation de N_2 est grand. Ils ont remarqué également qu'en présence de 0,2% d'O_2, la réduction du NO est augmentée. Ils proposent deux explications à ce phénomène. La première est basée sur l'adsorption de l'azote du NO à la surface du solide carboné. Cet azote adsorbé réagiraient par la suite avec O_2 pour former NO et N_2, et avec NO pour produire N_2 et N_2O. La deuxième explication est que l'oxydation du carbone par l'oxygène produirait suffisamment de CO pour que la réaction de NO et CO catalysée par le char se mette en place. Ils ont cependant démontré que cette dernière hypothèse ne décrit pas le phénomène principal mis en jeu.

L'impact de la concentration en O_2 sur les émissions de NO et N_2O a été observé par Tullin et al. [107]. Ils ont constaté une diminution des émissions de NO et une augmentation des émissions de N_2O quand la concentration en oxygène augmente. A partir de leurs résultats, ils pensent que :

- la température des particules augmente quand la concentration en oxygène augmente, ce qui entraîne une accélération de la réaction de réduction du NO sur le char ;
- la concentration de CO dans les pores de la particule augmente quand la quantité d'oxygène augmente, ce qui engendre une accélération de la réaction de réduction du NO, dont N_2O est un des produits.

Ils en concluent que la principal mécanisme de formation de N_2O en présence d'oxygène est la réaction de NO sur le char. Les auteurs précisent que ces résultats ne sont valables qu'en présence d'oxygène. Selon eux, l'oxygène réagit avec le carbone, et permet ainsi de libérer l'azote du combustible. Ce dernier peut alors réagir avec le NO pour former du N_2O.

II.3.7. Réduction du N_2O par le solide carboné

Comme dans le cas du NO, le N_2O peut se réduire sur le résidu carboné selon la réaction suivante :

$$N_2O + C \rightarrow N_2 + CO \qquad \textit{(II-17)}$$

La vitesse de réaction est selon De Soete [33] plus élevée que pour la réaction avec le NO (environ 10 fois plus rapide).

II.4. Effet du soufre sur les oxydes d'azote

Les cokes de pétrole sont des combustibles dont le taux de soufre naturel est élevé, et diffère sur une plage importante d'un coke à l'autre.

Lors de la combustion de cokes de pétrole en cimenterie, ce soufre va s'oxyder pour former une espèce responsable des pluies acides : le SO_2. Toutefois, dans le secteur cimentier, la présence de calcaire et de chaux permet de fixer ce SO_2 [66]. Cette réaction se réalise aux températures où l'efficacité de capture est la plus élevée [59, 76], si bien qu'à la cheminée, les émissions de SO_2 sont pratiquement nulles. Cependant, Anthony et al. [7], et Åmand et al. [6] ont noté que plus le combustible a un taux de soufre élevé, moins la production de NO sera grande. De même, divers auteurs [6, 7, 28] ont montré qu'une addition de SO_2 en phase gaz entraîne une réduction des émissions de NO. Åmand et al. [6] ont conclu de leurs travaux que l'effet du soufre sur les émissions de NO est le même, que le soufre soit inclus dans le combustible, ou qu'il soit ajouté sous forme gazeuse dans l'environnement.

Hampartsoumian et al. [42, 43, 44] ont récemment précisé ces conclusions en montrant que la richesse (en combustible) du milieu avait un impact sur l'effet du soufre. Dans un milieu riche, l'ajout de SO_2 en phase gaz engendre une élévation des émissions de NO, tandis que dans un milieu pauvre, ils obtiennent l'effet inverse. Ils pensent que, dans des conditions pauvres, l'effet du soufre est d'entraîner la réduction de la formation du NO thermique, tandis

que dans des conditions riches, il est de favoriser la formation du NO du combustible. Ils concluent en précisant que la diminution de la formation du NO dans des conditions pauvres est due à une décroissance de la concentration en radicaux en présence d'une espèce catalytique comme SO_2 qui réduit ces radicaux en H_2O et H_2 par l'intermédiaire de HSO_2. Les réactions qui traduisent ces phénomènes sont décrites par Anthony et al. [7] (conditions pauvres)

$$SO_2 + H + M \leftrightarrow HSO_2 + M \qquad (II\text{-}18)$$

$$HSO_2 + H \leftrightarrow H_2 + SO_2 \qquad (II\text{-}19)$$

$$HSO_2 + OH \leftrightarrow H_2O + SO_2 \qquad (II\text{-}20)$$

où M est un « troisième corps ».

Les réactions s'accompagnent de la réaction rapide :

$$H_2O + H \leftrightarrow H_2 + OH \qquad (II\text{-}21)$$

Ces réactions précédentes ont pour effet la diminution de la concentration en espèces radicalaires qui entraîne (selon les réactions (II-1), (II-2), et (II-3)) une réduction de la formation de NO thermique. La formation de NO du combustible peut être également affectée par la même diminution des radicaux O et OH.

Dans des conditions riches, la formation de NO du combustible est augmentée par la présence de soufre suivant les réactions suivantes [44] :

$$SO_2 + H \leftrightarrow SO + OH \qquad (II\text{-}22)$$

$$HCN + OH \leftrightarrow NH_2 + CO \qquad (II\text{-}23)$$

$$NH_2 + OH \leftrightarrow NH + H_2O \qquad (II\text{-}24)$$

$$SO + NH \leftrightarrow NO + SH \qquad (II\text{-}25)$$

La réaction (II-22) permet, dans des conditions riches en combustible, de former du SO. Ce SO peut réagir avec le produit des deux réactions (II-24) et (II-25) pour former du NO du combustible.

De plus, le SH, produit de la réaction (II-25), sera réduit en H_2S ou oxydé en SO_2 suivant la richesse du milieu. La réaction (II-25) sera donc principalement limitée par la disponibilité de l'espèce NH.

L'étude de l'effet du soufre sur la formation de NO a également été réalisée par Tseregounis et al. [106]. Ils en ont déduit qu'une addition de SO_2 dans la flamme engendre

Rapport-Gratuit.com

une consommation des radicaux H et OH, radicaux qui interviennent dans la formation du NO. Par conséquent, ajouter du SO_2 entraîne une réduction des émissions de NO. De Soete [33] pense que le mélange NO/NO_2 et oxydes de soufre (SO_2, SO_3) constitue un système rédox. A température ambiante, NO est réduit soit par SO_2, soit par SO_3^{2-}, en N_2O, tandis que le couple SO_2/SO_3^{2-} est oxydé en SO_3 / SO_4^{2-}, ce dernier étant à son tour réduit en SO_2 par NO. Il y a donc création artificielle de N_2O à partir de NO. Cet ensemble de réactions est responsable des erreurs de quantification des émissions de N_2O décrites en introduction de ce paragraphe.

De Soete [33] décrit également un autre effet du soufre sur la formation de N_2O. Dans des conditions de combustion, le soufre se présente sous forme de sulfates. L'ensemble de réactions majoritaires intervenant dans la formation de N_2O à partir de NO et de sulfates est résumé dans la réaction suivante :

$$2\ NO + CaSOR \rightarrow N_2O + CaSO_4 \qquad \textit{(II-26)}$$

où $CaSOR = CaSO_3 + 2\ CaSO_2 + 4\ CaS$.

La réaction (II-26) devient importante lorsque les concentrations de NO et/ou de CaSOR sont importantes. Cette réaction contribue également de manière importante au N_2O quand la concentration en O_2 est faible, ou quand la température est basse. Toujours selon De Soete, cette réaction de formation de N_2O peut compenser et dépasser la réduction du N_2O sur le char, réaction décrite dans le paragraphe II.3.7.

En résumé, les auteurs s'accordent généralement sur le fait que le soufre agit sur la formation du NO. Ce soufre a le même effet, qu'il soit ajouté dans le combustible ou sous forme gazeuse (SO_2) dans l'environnement.

Toutefois, la richesse du milieu, étudiée par Hampartsoumian et al. [44], modifie l'impact que le soufre présente vis-à-vis des émissions de NO thermique ou du combustible. En effet, c'est au travers de radicaux H et OH que se font les interactions entre S et NO, dont les concentrations varient suivant la richesse du milieu.

II.5. Conclusions - résumé

Les oxydes d'azote présentent des effets nocifs sur l'Homme, en irritant les voies respiratoires, et sur l'Environnement, en participant aux pluies acides et à l'effet de serre.

Le NO thermique et le NO précoce sont formés en phase gazeuse homogène à partir de l'azote et de l'oxygène de l'air. En cimenterie, le NO précoce représente des quantités faibles. Le NO thermique, principalement formé à la tuyère du four rotatif, est une part importante des émissions totales de NO.

Les émissions de NO dans un précalcinateur de cimenterie sont majoritairement dues à l'azote du combustible. Cet azote constitutif du solide va être dégagé durant la dévolatilisation et l'oxydation du résidu carboné sous la forme de HCN, NH_3, N_2, NO, et N_2O. La répartition de cet azote entre le solide et les gaz pendant la dévolatilisation, et les différentes espèces azotées générées, ainsi que le devenir de l'azote restant dans le solide sont généralement représentés sous une forme d'arborescence suggérée par Song et al. Les coefficients qui établissent les répartitions dans chaque branche sont donnés pour des charbons dans la littérature.

Les espèces azotées générées lors de la dévolatilisation et de l'oxydation du char vont réagir en phase gazeuse selon un grand nombre de réactions. L'ensemble de ces réactions sera décrit dans la suite de ces travaux par un schéma chimique détaillé et reconnu dans la littérature.

Le NO va participer à des réactions en phase hétérogène avec le solide carboné : il est réduit pour former du N_2, du CO et du CO_2. Il s'agit d'une réaction importante dans les mécanismes de destruction du NO. Le même type de réaction se produit avec le N_2O.

Les principales remarques de la littérature concernant la formation et la destruction du NO sont indiquées ci-dessous :

- Quand la température du réacteur augmente (jusqu'à environ 1100K), la conversion de l'azote du combustible en NO augmente, tandis que celle de N en N_2O diminue ; au-delà de cette température, la conversion de N en NO diminue ;
- Lorsque la concentration en NO augmente, celle de N_2O augmente aussi ;
- Le rang du charbon n'a pas d'influence claire sur les émissions d'oxydes d'azote ;
- Les matières minérales présentent des effets catalytiques sur les émissions de NO et N_2O ;
- L'effet de la surface spécifique n'est pas clair : il semble que les émissions de NO soient inversement corrélées à la surface du char, mais rien n'apparaît avec le

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

charbon brut, hormis une corrélation obtenue par Illan-Gomez entre la surface spécifique (mesurée au N_2) et la réactivité au NO ;

- La réduction du NO sur le char est établie sur deux régimes selon le niveau de température, avec des énergies d'activation différentes ;
- Les constantes de vitesse de la réaction de réduction du NO sur le résidu carboné données dans la littérature sont très dispersées (4 décades) ;
- L'augmentation de la « dureté » du traitement thermique du résidu carboné entraîne un ralentissement de réaction de réduction du NO et du N_2O par le résidu carboné.

Le soufre va agir sur les émissions de NO. Ce soufre peut provenir du solide, ou être présent dans les gaz. Un dopage en dioxyde de soufre (SO_2) va permettre de réduire les émissions de NO thermique en milieu pauvre en combustible, tandis qu'en milieu riche, il va accroître la formation du NO du combustible.

Un schéma récapitulatif de l'ensemble des réactions que nous avons précédemment cité est donné sur la Figure II.5-1. Il s'agit d'un schéma volontairement simplifié, permettant de représenter les réactions importantes influençant le devenir du NO.

Sur cette figure, l'azote du solide est dégagé pendant la dévolatilisation sous forme de HCN et NH_3. HCN s'oxyde ensuite en NO, ou peut former du N_2O en présence de radicaux azotés. NH_3 peut réagir avec le solide pour former à son tour du NO et du N_2. En présence de calcaire, ce NH_3 peut également former du NO et du N_2.

Par réaction catalytique avec le calcaire, N_2O peut former du NO.

Le NO peut ensuite se réduire au contact du solide dans une réaction hétérogène pour former du CO, du CO_2, et du N_2. Cette réaction est améliorée en présence de CO. Cette réaction peut produire également du N_2O.

Le soufre du combustible va s'oxyder en SO_2 ; une partie de ce SO_2 sera piégée par les cendres du solide et par le calcaire. Le SO_2 restant va participer à des réactions dans lesquelles les espèces radicalaires H et OH sont consommées.

Le CO peut s'oxyder en CO_2 par réaction hétérogène sur le calcaire, mais aussi en phase gazeuse avec participation de radicaux H et OH. Ces radicaux étant partiellement consommés

par le soufre du solide, la réaction d'oxydation du CO en CO_2 est ralentie. La concentration en CO est alors plus importante en présence de soufre. Cette concentration plus importante de CO va améliorer la réaction de réduction du NO avec le solide carboné. De plus, cette réaction va produire du CO qui vient s'ajouter à celui déjà présent. D'autre part, SO_2 catalyse une réaction de réduction du NO en N_2O. Ainsi, en présence de soufre, la concentration de NO est réduite.

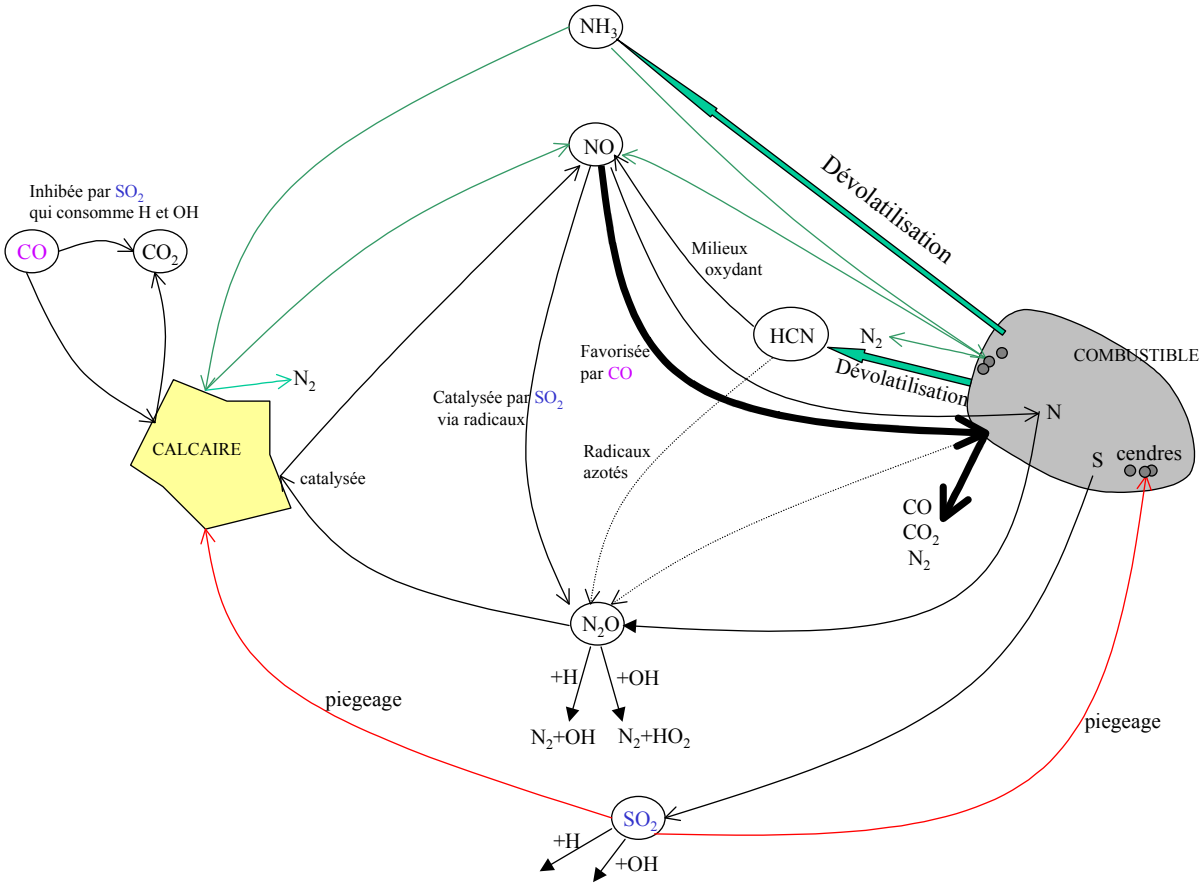


Figure II.5-1 : Schéma global des réactions intervenant dans la formation ou destruction du NO et du N_2O en présence de soufre et de calcaire.

Dans le chapitre suivant, nous décrivons les moyens expérimentaux mis en œuvre pour caractériser certains des mécanismes présentés ici et intervenant dans la chimie des oxydes d'azote.

Chapitre III

Dispositifs expérimentaux

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1. Introduction

La combustion de particules solides et la formation de polluants tels que les oxydes d'azote se déroulent selon un nombre important de phénomènes complexes. C'est pourquoi la caractérisation des phénomènes présentés dans les deux premiers chapitres ne peut s'envisager que par l'intermédiaire d'expérimentations spécifiques à chaque réaction.

Laurent Van De Steene [111] a réalisé et mis au point à l'école des Mines d'Albi-Carmaux un dispositif particulier adapté à l'étude de la combustion de solides pulvérisés : le Réacteur à Flux Entraîné (RFE). Ce dispositif a été conçu pour maîtriser précisément la température et ainsi imposer aux particules une histoire thermique contrôlée. Il reproduit notamment des montées en température et des conditions de transferts thermiques proches de celles rencontrées dans les foyers de combustion industriels. Le temps de séjour des gaz et des particules est également maîtrisé. La nature chimique de l'environnement gazeux de la particule de combustible solide est connue. L'hydrodynamique est simplifiée : l'écoulement de la phase gaz est de type laminaire.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé ce dispositif après y avoir apporté des modifications relatives au préchauffage de l'atmosphère d'écoulement, à l'échantillonnage des particules solides et des gaz, et à l'analyse des gaz, que nous avons rendue plus fine et complète. Dans ce RFE, nous réaliserons la combustion de différents cokes de pétrole et d'un charbon.

Afin de caractériser la cinétique de combustion des différents cokes de pétrole et du charbon, nous avons également réalisé la combustion dans un réacteur à lit fixe, par Analyse ThermoGravimétrique (ATG). Ce type d'analyse présente l'avantage d'être un outil de laboratoire très largement utilisé. Il est bien connu, ayant fait l'objet de nombreuses études [26, 27, 20, 81, 92]. De plus, Lafarge Ciments a montré un intérêt pour l'utilisation de cette technique, car elle est utilisable dans les laboratoires des usines. L'appareillage employé est détaillé dans ce chapitre ; le protocole utilisé a été développé à partir d'études

bibliographiques et d'expériences spécifiques qui permettent, comme nous le verrons, la prise en compte de limitations par les transferts d'oxygène qui apparaissent.

III.2. Le Réacteur à Flux Entraîné

III.2.1. Description générale

Le Réacteur à Flux Entraîné a été décrit dans les travaux de Van De Steene [111, 113]. Le schéma descriptif du réacteur est présenté sur la Figure III.2-1. Ce réacteur à flux entraîné a été conçu afin de reproduire les conditions thermiques que l'on rencontre dans un foyer industriel, et plus particulièrement dans un précalcinateur de cimenterie. Sa température maximale de chauffe est de 1050°C ; les temps de séjours des particules et des gaz peuvent dépasser 2 secondes.

Voici une description rapide de ce dispositif. A l'aide de débitmètres massiques thermiques, un mélange gazeux est réalisé. Ce mélange est, dans un premier temps, préchauffé jusqu'à une température maximale de 1050°C. Ce mélange gazeux, en sortie de préchauffeur, est le vecteur de chaleur et de transport de particules au sein d'un réacteur tubulaire en quartz de 2 mètres de longueur, et de 80mm de diamètre. L'écoulement est en régime laminaire (Re<2000) descendant. Un four électrique trizone permet de maintenir cet écoulement isotherme. Une canne d'alimentation refroidie à l'eau permet d'injecter le combustible solide dans ce milieu. La combustion va alors se réaliser durant la traversée du réacteur. Les effluents gazeux et les particules solides sont collectées à différentes hauteurs (z) à l'aide d'une canne d'échantillonnage. Cette canne spéciale permet de stopper rapidement les réactions chimiques par trempe des effluents gazeux à l'azote.

Par la suite, les effluents gazeux et les particules solides échantillonnés sont en grande partie séparés dans une boîte de décantation, qui collecte le résidu solide. Les particules solides les plus fines et les gaz sont ensuite séparés sur un filtre. Les gaz sont alors acheminés vers les analyseurs, via un ensemble de lignes chauffées et un sécheur à perméation.

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillons les modifications apportées au réacteur à flux entraîné, ainsi qu'à l'échantillonnage et l'analyse des gaz de combustion récupérés dans ce réacteur.

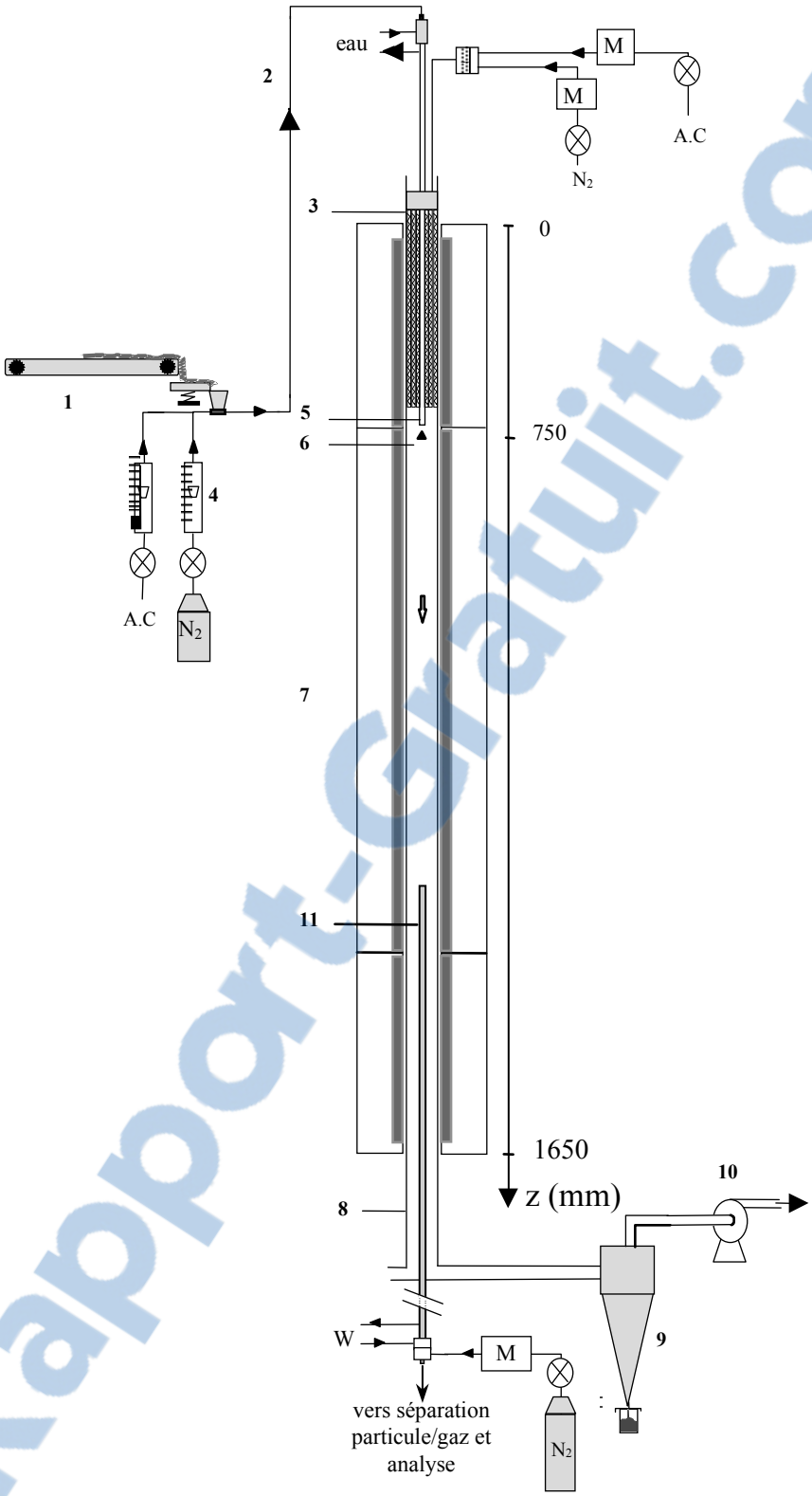
III.2.2. Alimentation en combustible

Le dispositif d'alimentation (« 1 » sur la Figure III.2-1) permet un dosage du combustible par tapis roulant. Le combustible est déposé sur ce tapis roulant d'une longueur de 1m, qui se déplace à la vitesse constante de 10cm/min. La masse déposée sur ce tapis est sous la forme d'un cordon régulier, et correspond au débit de combustible souhaité. Le cordon de combustible a été préparé sur un rail dans lequel l'épaisseur de combustible déposé est ajustée grâce à des cales calibrées.

Le tapis dépose à son extrémité le combustible par « paquets ». Ce phénomène est dû aux propriétés de cohésion du combustible. Afin de régulariser le débit de combustible, Van De Steene [111] a placé à l'extrémité du tapis un couloir vibrant. Par la suite, le combustible tombe dans un entonnoir débouchant sur un éjecteur à effet Venturi, où il est entraîné pneumatiquement dans le réacteur. Le débit d'air de transport de combustible (2Nl/min) a été optimisé afin d'ajouter un minimum d'air froid dans le réacteur (pour éviter de refroidir l'écoulement gazeux chaud), tout en permettant le transport du combustible.

Le combustible est transporté dans la canne d'alimentation refroidie à l'eau. A l'extrémité de celle-ci, un dôme de dispersion en inox de 12mm de diamètre est maintenu solidaire de la canne par trois tiges de 0,5mm de diamètre à une distance de l'orifice de 1,2mm. Il permet de disperser le combustible de manière idéalement homogène sur la section du réacteur (cf Figure III.2-2).

Le cycle thermique d'une particule commence à l'instant où elle sort de la canne d'alimentation et se retrouve plongée dans l'écoulement gazeux chaud.



1- Système de dosage ; 2- Transport pneumatique ; 3- Préchauffeur électrique
4- Débitmètres à flotteurs 5- Canne d'alimentation 6- Dôme de dispersion
7- Four électrique trizone 8- Tube en quartz 9- Cyclone collecteur
10- Ventilateur 11- Canne d'échantillonnage
M- Débitmètres massiques thermiques N_2- Azote A.C : air comprimé

Figure III.2-1 : Schéma descriptif du réacteur à flux entraîné

Rapport-Gratuit.com

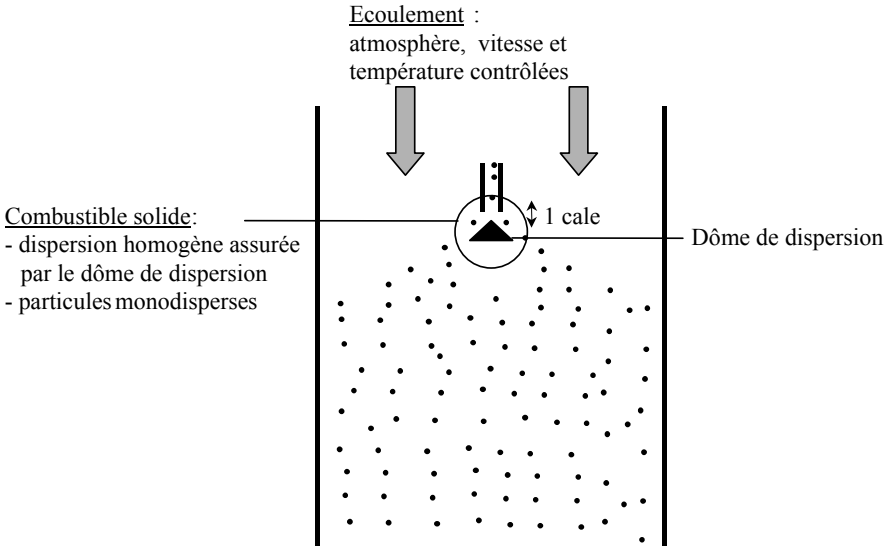


Figure III.2-2 : Schéma de principe de la dispersion du combustible dans le réacteur à flux entraîné

III.2.3. Préchauffage de l'écoulement gazeux

L'écoulement gazeux va constituer l'environnement thermique et chimique des combustibles injectés dans le réacteur. Afin de contrôler la vitesse, la température, ou la composition chimique de l'écoulement gazeux, Van De Steene [111] avait mis au point deux dispositifs :

- un brûleur multi-flammes : un grand nombre de petites flammes produites par la combustion de propane généraient des fumées dont la composition était proche de celle rencontrée en industrie. Cependant, la vapeur d'eau produite par la combustion de propane condensait à la surface de la canne d'alimentation aux basses températures du four, ce qui entraînait le colmatage au niveau du dôme de dispersion. De plus, la plage de variation des concentrations en oxygène des fumées était très limitée (entre 5 et 10%). Ce type de générateur d'écoulement a été abandonné.

- un échangeur convectif : la première zone du four électrique a été garnie de laine d'acier. Cette laine est échauffée dans la première zone du réacteur. Cette dernière présente une très grande surface d'échange. Elle va être traversée par les gaz de l'écoulement, qui vont se réchauffer par échange convectif. Cependant, cette laine d'acier présente le défaut de s'oxyder, et par conséquent de se désagréger à moyen

terme. Elle nécessite donc d'être remplacée fréquemment, ce qui entraîne une manipulation délicate et contraignante.

Afin d'améliorer le dispositif de préchauffage du mélange de l'écoulement, nous avons introduit en amont du réacteur en lieu et place de l'échangeur convectif, un ensemble de résistances électriques qui vont chauffer les gaz par échange convectif. Ce préchauffeur électrique comporte 12 paires de résistances en spirales, qui sont introduites dans 24 tubes silico-alumineux, maintenus autour d'un tube central. Le positionnement des tubes est le suivant :

- un tube silico-alumineux central maintient la canne d'alimentation en solides pulvérisés au centre du réacteur. Ce tube mesure 22mm de diamètre extérieur et 2,5mm d'épaisseur. Il est isolé sur sa surface externe par de la laine de céramique ;
- autour de l'isolant du tube central, les 24 tubes silico-alumineux sont maintenus ensemble par de la colle céramique, en formant deux couronnes concentriques. Ces tubes sont de 12mm de diamètre et 2mm d'épaisseur.

Un schéma descriptif du préchauffeur électrique introduit dans la première zone est donné sur la Figure III.2-3. La puissance du préchauffeur électrique est de 3kW. La régulation en température est réalisée grâce à un thermocouple introduit entre des tubes silico-alumineux qui mesure la température des gaz en sortie du préchauffeur.

Le tube du réacteur en quartz est obturé en son sommet par un chapeau en inox fixé solidaire de la tête du préchauffeur électrique. Cette pièce est centrée sur l'extrémité du tube en quartz, et un joint à lèvres assure l'étanchéité.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

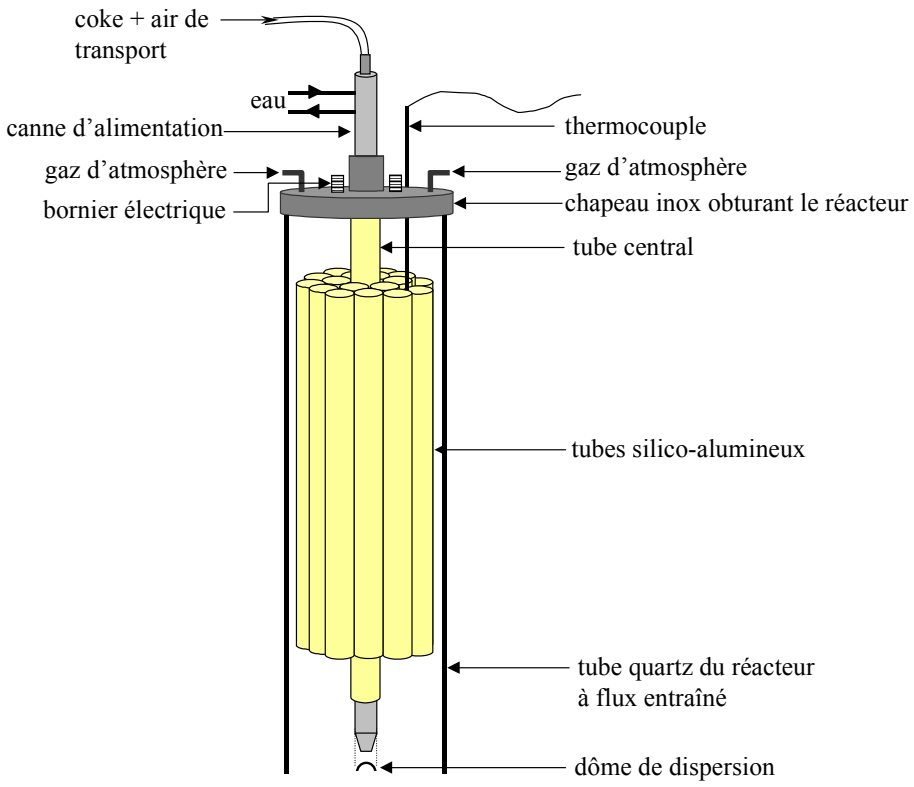


Figure III.2-3 : Schéma du préchauffeur électrique, avec disque obturateur et thermocouple de régulation, introduit dans le réacteur à flux entraîné

III.2.4. Le four

Le réacteur en quartz est introduit dans un four électrique (AET Technologies) d'une puissance maximale de 9 kW. Le four mesure 1,65m de longueur totale, et est chauffé sur 1,5m. Il peut atteindre une température maximale de 1050°C. Il possède trois zones de chauffe régulées séparément par un thermocouple en contact avec l'extérieur du tube en quartz, au milieu de la hauteur de chacune des zones. La première et la troisième zones mesurent 25cm, tandis que la zone centrale a une longueur de 1m.

Nous avons caractérisé le profil thermique obtenu le long du réacteur sans injection de combustible sur la Figure III.2-4. Le réacteur et le préchauffeur électrique sont régulés à 900°C. Ces mesures de températures ont été pratiquées à l'aide d'une canne à thermocouples décrite dans la suite de ce chapitre. Les résultats des mesures ont été corrigés (cf annexe 2) pour prendre en compte l'influence du rayonnement du four sur les thermocouples.

Pour de faibles distances de l'injection (<200mm), l'air froid servant au transport du combustible abaisse légèrement la température de l'écoulement. Celle-ci remonte et dépasse légèrement 900°C.

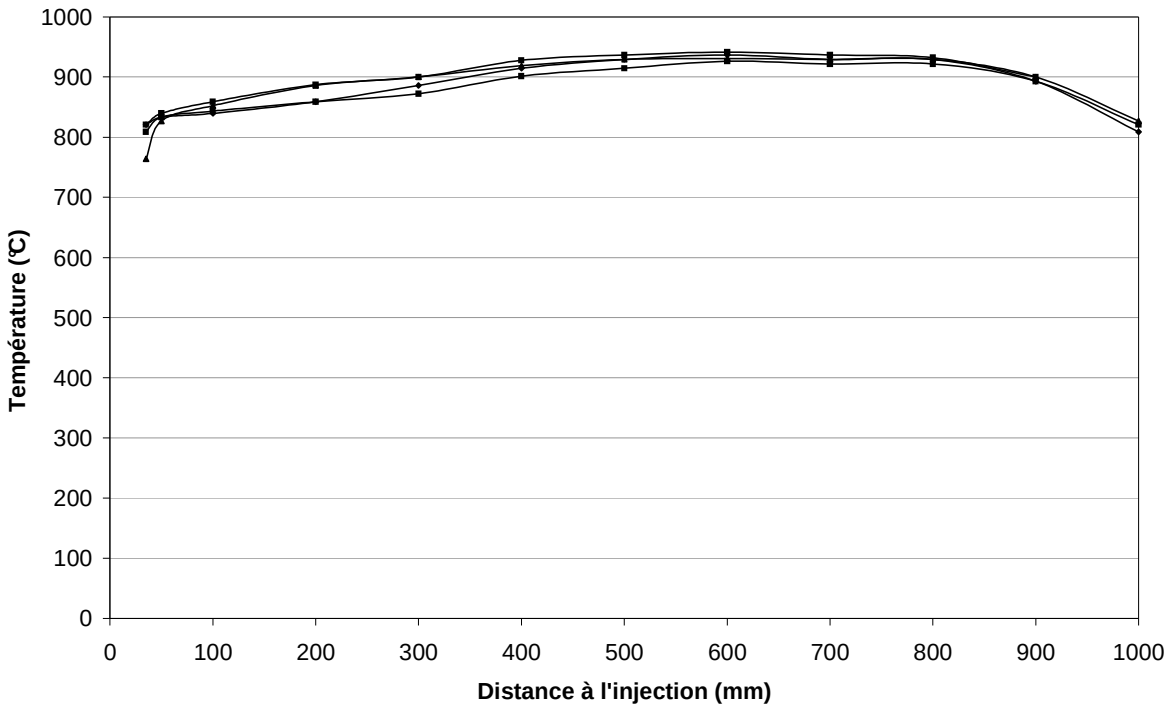


Figure III.2-4 : Profil de températures (four + préchauffeur à 900°C) sans injection de combustible

III.2.5. Le dispositif d'échantillonnage

L'échantillonnage d'un écoulement réactif gaz/solides à température élevée est une technique délicate. En effet, il est nécessaire d'assurer :

- d'une part la représentativité de l'échantillon au regard de l'ensemble de l'écoulement ;
- d'autre part, l'arrêt rapide des réactions chimiques en cours par trempe dans la canne d'échantillonnage.

Le dispositif d'échantillonnage et de conditionnement des gaz a été spécialement mis au point pour permettre une analyse et une quantification des gaz par IRTF. A partir de la littérature (projet Européen SAFIR [41]), et des premiers essais d'analyse de gaz par IRTF (saturation du détecteur en présence d'eau lors de l'analyse directe des gaz de combustion), nous avons conçu cet ensemble d'échantillonnage spécifique. Il est constitué :

- d'une canne d'échantillonnage thermostatée à 150°C ;
- des conduites en Téflon tracées par un cordon électrique chauffant de 30W/m ;

- d'un filtre en fibre de verre d'une porosité de 5µm, et chauffé sur sa surface externe par un cordon chauffant ;
- d'un sécheur à perméation chauffé ; le tube amenant l'air sec et le support de membrane sont tracés ;
- d'une ligne en Téflon chauffée à 150°C mesurant au maximum 4m.

Sur indications des fabricants d'analyseurs de NH_3, la température des gaz échantillonnés ne doit pas être réduite en dessous de 130°C, sous peine de ne pouvoir quantifier cette espèce. C'est pourquoi la canne d'échantillonnage est thermostatée à 150°C. Les conduites sont en Téflon afin de pouvoir être tracées par un cordon chauffant de 30W/m.

L'ensemble du dispositif d'échantillonnage et de quantification des gaz est représenté sur la Figure III.2-5.

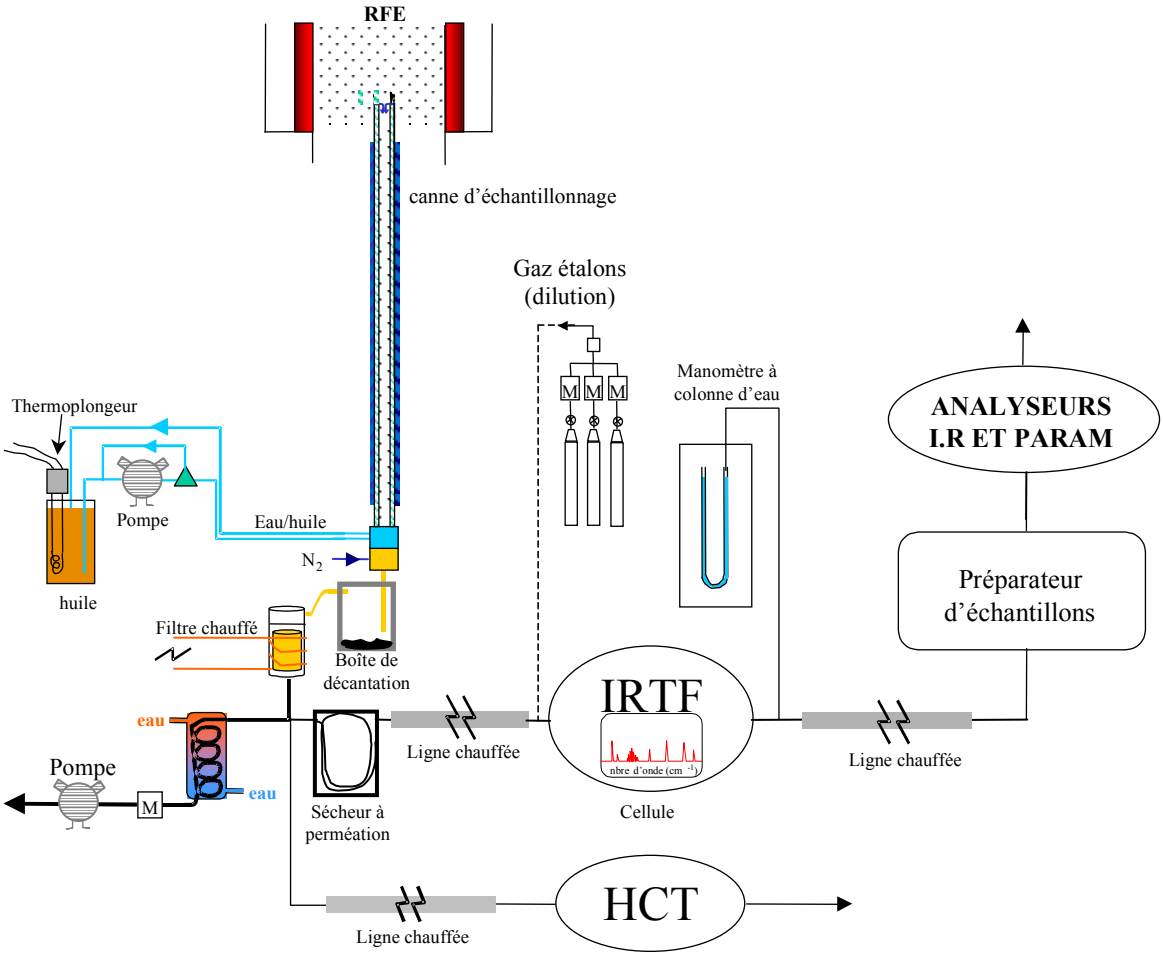


Figure III.2-5 : Schéma représentatif du dispositif d'échantillonnage ;
M : débitmètre massique

Dans la suite de ce paragraphe, nous passons en revue les principaux éléments présentés sur la Figure III.2-5.

III.2.5.a. La canne d'échantillonnage

La canne d'échantillonnage utilisée a été conçue et réalisée dans le cadre de cette thèse. Elle est présentée sur la Figure III.2-6. Elle est thermostatée à 150°C, par utilisation d'une huile thermique chauffée dans un bain, et d'une pompe à engrenages (Figure III.2-5) qui assure sa circulation. Cette canne est en acier inoxydable et mesure 1m80 ; elle est d'un diamètre intérieur de 12mm pour 34mm de diamètre externe. L'huile de refroidissement est amenée en bout de canne par trois tubes de 1mm de diamètre intérieur. Le gaz neutre (azote) utilisé pour la trempe (arrêt rapide des réactions chimiques) est conduit au sommet de la canne par trois autres tubes qui aboutissent à 20mm de l'entrée. De plus, l'enveloppe extérieure de la canne est calorifugée par de la laine céramique afin d'éviter un échange thermique trop intense avec les parois du réacteur, ce qui pourrait perturber le système de régulation du four. Quand la canne d'échantillonnage est proche du thermocouple de régulation d'une zone du réacteur, cette zone n'est plus régulée en température, mais alimentée à puissance constante, de telle sorte que le profil de température de l'écoulement en amont de la canne reste inchangé.

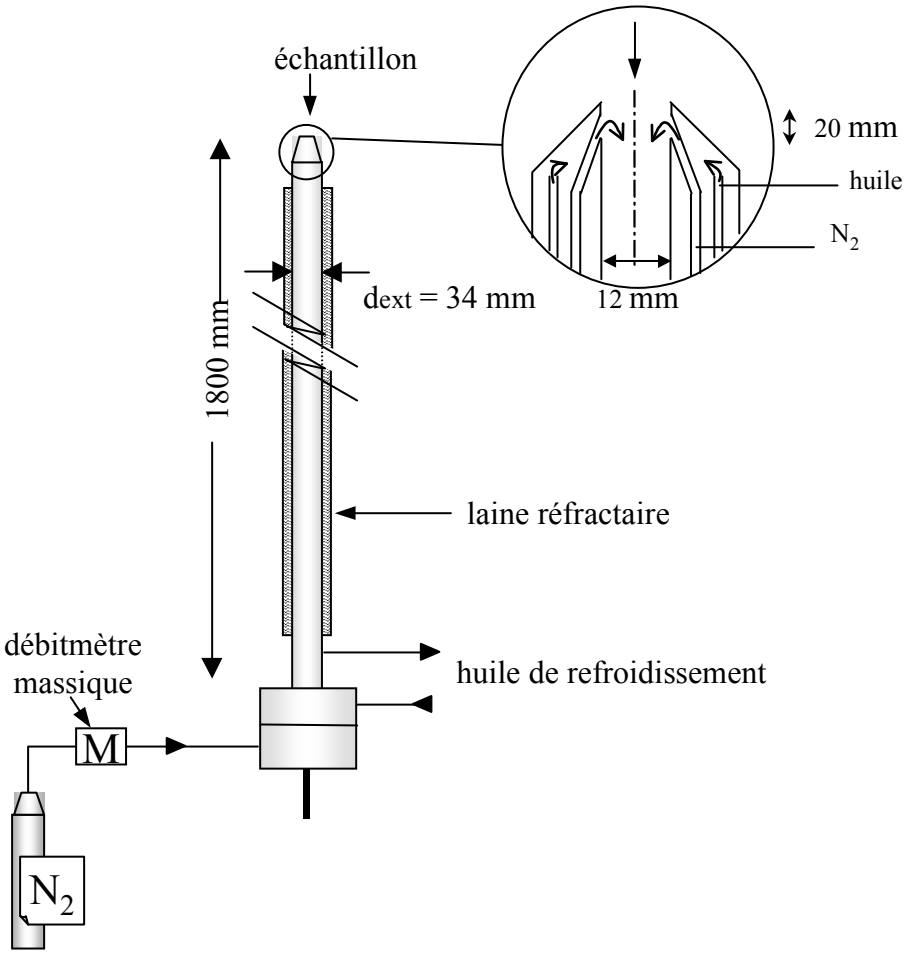


Figure III.2-6 : Canne d'échantillonnage

III.2.5.b. Le système de filtration

L'analyse des gaz est réalisée après séparation des solides et des gaz. Une filtration directe entraînerait un colmatage rapide du filtre ; nous avons disposé un pot de décantation en sortie de canne d'échantillonnage, afin d'y récupérer la plus grande partie du résidu solide. Ce pot de décantation est entièrement tracé, avec un cordon chauffant de puissance constante 30W/m. La température de ce pot atteint en état stationnaire 150 à 160°C.

Les gaz s'échappant de ce pot de décantation contiennent les particules les plus fines. Une conduite en Téflon permet d'acheminer les gaz du pot vers le filtre de séparation. Cette conduite aboutit à un corps de filtre contenant une cartouche filtrante. Cette cartouche répond aux indications de [41] pour éviter toute interaction avec un gaz : elle est en fibre de verre de borosilicate, de diamètre intérieur 25mm, et permet de retenir 93% des particules de plus de 0,01µm. Le corps de filtre est en inox, et le joint d'étanchéité supporte une température maximale de 200°C. Le corps du support est tracé, afin de maintenir l'ensemble à 150°C.

A la sortie du filtre, les gaz sont répartis entre la pompe de prélèvement, l'analyseur de gaz FID, et la baie d'analyseurs (à IR fixe et paramagnétique) via l'IRTF. La ligne chauffée conduisant les gaz à l'IRTF a été ajoutée dans le cadre de nos travaux, tandis que celle conduisant les gaz de l'IRTF à la baie d'analyseurs a été mise en place durant les travaux précédents. Une attention particulière a été portée à la ligne menant à l'analyseur IRTF. Cette ligne comprend un dispositif permettant de sécher les gaz avant analyse par IRTF : il s'agit du sécheur à perméation.

III.2.5.c. Sécheur à perméation

L'eau et le CO_2 représentent généralement une entrave à l'analyse des gaz par IRTF, de par leur absorption sur une grande plage de longueurs d'onde. De plus, dans la configuration de notre IRTF (longueur importante du trajet optique de la cellule à gaz et sensibilité du détecteur), le détecteur sature en présence de l'eau résultant de la combustion : il est alors susceptible d'être « ébloui », et d'indiquer des résultats erronés sur l'ensemble du spectre. Ce sécheur est donc nécessaire.

Il s'agit d'un tube à perméation conditionné dans un boîtier chauffé à 90°C. Le principe du séchage des gaz consiste à faire migrer l'eau de l'échantillon à travers une membrane poreuse de forme tubulaire à l'intérieur de laquelle circule l'échantillon. De l'air préalablement séché sur un lit de silicagel passe à contre courant dans une double enveloppe qui entoure cette membrane. La diffusion de l'eau des fumées qui circulent dans le tube central vers l'air sec se produit sous l'effet d'un gradient de concentrations de vapeur d'eau de part et d'autre de la membrane.

Toutefois, ce sécheur à perméation ne doit pas modifier la composition des fumées. Pour vérifier ce point, nous avons testé l'effet de ce sécheur sur les concentrations des gaz mesurées par IRTF. Nous avons pour cela réalisé deux expériences dans lesquelles nous analysons les gaz de combustion d'un coke, dans le réacteur à 900°C. Dans la première expérience, les gaz sont séchés avant de parvenir à l'IRTF, tandis que dans la seconde, l'eau de la combustion n'est pas ôtée des gaz. Sur la Figure III.2-7, nous avons représenté en trait continu les concentrations de gaz analysés après passage dans le sécheur à perméation, et en trait pointillés les concentrations des gaz analysés sans passage dans le sécheur. Ces qualification et quantification ont été réalisées à l'aide d'une méthode élaborée dans le cadre de nos travaux que nous présenterons dans l'annexe 1.

Il apparaît sur cette figure que les quantifications des gaz sont très similaires avec et sans passage par le sécheur à perméation. Les écarts entre les concentrations mesurées avec et sans sécheur sont de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure ; ce sécheur peut donc être utilisé sans crainte car il n'influe pas sur les concentrations mesurées. L'eau de la combustion présente dans les fumées n'a pas été quantifiée par IRTF. Une observation des spectres a cependant montré que l'absorption est plus faible lors de l'utilisation du sécheur à perméation : l'eau est toujours présente, mais en quantités plus réduites.

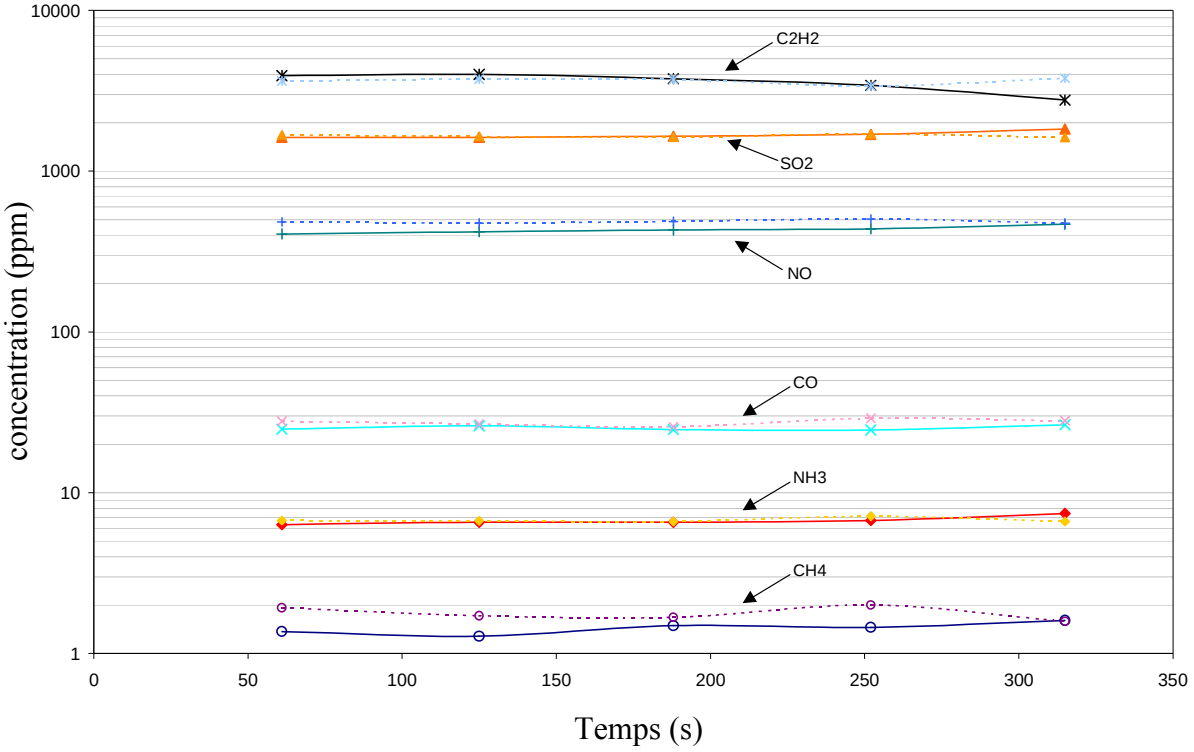


Figure III.2-7 : Test du sécheur à perméation (trait continu = analyse avec sécheur à perméation ; trait pointillé = analyse sans sécheur à perméation)

III.2.6. Canne d'échantillonnage « échangeur »

Certaines expériences réalisées dans le réacteur à flux entraîné nécessitent de collecter la majeure partie des gaz et des solides de l'écoulement. Par exemple, les expériences de réduction du NO sur le résidu carboné réclament au préalable la préparation de ces résidus carbonés. Cette préparation est réalisée dans le réacteur dans une atmosphère neutre, et les particules solides sont récupérées après un temps de séjour déterminé dans ces conditions. Evidemment, il est préférable de récolter la majorité du solide, qui sera utilisé lors de l'expérience de réduction du NO sur le résidu carboné.

Dans ce but, nous avons conçu et réalisé une canne d'échantillonnage dont le cylindre extérieur a un diamètre de 60,3mm (le réacteur à une diamètre intérieur de 80mm), et comporte 19 tubes en inox de 8mm de diamètre intérieur, d'où la dénomination de « canne échangeur ». Cette canne présente l'avantage de pouvoir capter la plus grande partie des gaz et solides de l'écoulement, tout en refroidissant assez rapidement les gaz pour stopper les cinétiques.

Toutefois, cette canne étant d'un diamètre conséquent, elle perturbe fortement la température du four. C'est pourquoi, elle n'est conçue que pour permettre un échantillonnage en sortie de réacteur. Il n'est pas possible de réaliser des profils axiaux de concentration avec cette canne d'échantillonnage.

La canne d'échantillonnage « échangeur » est présentée sur la Figure III.2-8. Deux conduites d'eau arrivent tangentiellement dans le corps de la canne, tandis que les conduites d'évacuation de cette eau sont de plus petit diamètre. La forme conique de l'entrée des échantillons limite les dépôts au sommet de la canne. Le nettoyage des conduits de petit diamètre est assuré en ôtant le cône de collection des échantillons (partie inférieure).

Rapport-Gratuit.com

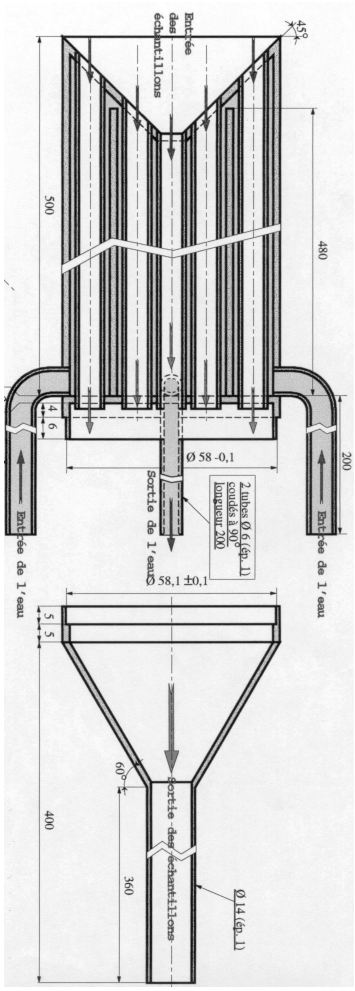


Figure III.2-8 : Canne d'échantillonnage « échangeur »

III.3. Analyse des gaz

Comme nous l'avons montré sur la Figure III.2-5, les gaz échantillonnés vont être répartis vers trois types d'analyseurs :

- un analyseur de marque COSMA, type Graphite 655. Cet appareil fournit une information sur les concentrations en HydroCarbures Totaux (HCT).
- une baie d'analyseurs de marque SERVOMEX : elle nous renseigne sur les concentrations de CO, CO_2, O_2, SO_2, et NO.
- un analyseur de marque Thermo Optek NICOLET, type AVATAR : il nous renseigne sur les concentrations de CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8, C_6H_6, CO, CO_2, NO_2, NO, N_2O, HCN, NH_3 et SO_2.

III.3.1. Mesure des hydrocarbures totaux

III.3.1.a. Principe de mesure

Ce type d'analyse utilise le principe de FID (Flamme Ionisation Detector) : les fumées sont conduites à travers un capillaire jusqu'à un brûleur et traversent une flamme de mélange hydrogène/air. Au passage dans la flamme, les hydrocarbures non oxydés en CO ou en CO_2, contenus dans les fumées, sont craqués jusqu'à la forme ionisée du carbone. Au-dessus de cette flamme, deux électrodes (une anode et une cathode) présentent une différence de potentiel suffisante pour qu'un courant s'établisse entre elles lorsqu'il y a apparition d'ions dans la flamme. Ce courant est proportionnel au nombre d'atomes de carbone contenus dans les molécules d'hydrocarbures. Cet appareil renseigne donc sur le nombre de C total (non oxydés) présents dans les fumées ; il est couramment exprimé en équivalent méthanique. Toutefois, notre analyseur comporte deux brûleurs à hydrogène en parallèle dans lesquels les gaz sont répartis uniformément. Un de ces brûleurs indique la quantité totale d'hydrocarbures en équivalent méthanique, comme décrit précédemment. Avant d'entrer dans le deuxième brûleur, les fumées passent par un catalyseur maintenu à 195°C, conçu pour oxyder tous les hydrocarbures autres que CH_4 en CO et CO_2. Une fois parvenu dans le brûleur, seul le méthane restant va s'ioniser, et ainsi être quantifié. Finalement, grâce à cet analyseur, nous connaissons la quantité d'hydrocarbures totaux, et la quantité de méthane dans les fumées.

III.3.1.b. Etalonnage de l'analyseur

L'étalonnage de l'analyseur Cosma est réalisé à partir d'un mélange d'un hydrocarbure dans de l'azote. L'étalonnage est, comme indiqué dans la description, établi en équivalent méthanique. La concentration de l'hydrocarbure étalon doit être choisie en fonction de la gamme de mesure que l'on souhaite utiliser par la suite (entre 10ppm et 10000ppm en équivalent méthanique). La valeur zéro est fixée à partir de l'injection d'air pur à la place du gaz à analyser.

Cet appareil dispose d'une ligne chauffée, ainsi que de sa propre pompe d'aspiration de débit 1Nl/min.

La précision des mesures réalisées avec cet analyseur est de l'ordre du 2% de la valeur lue. Une valeur basse de 10ppm a été retenue comme seuil de détection.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

III.3.2. Mesure de O_2, CO, CO_2, NO, et SO_2

III.3.2.a. Principe de mesure

Quatre cellules à absorption infrarouge non dispersif indiquent les concentrations molaires de CO, CO_2, NO et SO_2. La concentration molaire en oxygène est déterminée au moyen d'une cellule paramagnétique. Ces analyseurs sont présentés sur la photo de la Figure III.3-1.

Les gaz de combustion ou de dévolatilisation ne peuvent pas être directement injectés dans les cellules d'analyse, et nécessitent un conditionnement préalable. Ce dernier a été décrit dans les travaux de [111]. En résumé, les fumées passent préalablement par un piège à H_2S maintenu à 70°C. Puis, après un passage (ou non) dans le convertisseur $NO_2 \rightarrow NO$ (pour quantifier NO ou $NO+NO_2$), l'échantillon est séché, tout d'abord en traversant un module froid à effet Peltier, puis en passant par une membrane à perméation.

Figure III.3-1 : Analyseurs à IR non dispersifs et paramagnétique (à droite), avec préparateur de gaz (à gauche)

III.3.2.b. Etalonnage des analyseurs

L'étalonnage de la baie d'analyseurs est réalisé à partir d'un mélange étalon des différents gaz dans l'azote. Toutefois, le NO n'est pas mélangé aux autres composés afin d'éviter son oxydation.

La pompe d'aspiration permet la circulation d'un débit de 2Nl/min. La précision des analyseurs est de l'ordre de 2% de la valeur lue pour l'analyse de O_2 ,SO_2, et CO_2, et 5% de la valeur lue pour l'analyse de CO et NO [111]. Une valeur basse de 10ppm a été retenue comme seuil de détection pour NO, CO, et SO_2 ; la valeur de 0,1% a été retenue comme seuil de détection pour O_2 et CO_2.

III.3.3. Mesure de CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8, C_6H_6, CO, CO_2, NO_2, NO, N_2O, HCN, NH_3 et SO_2

III.3.3.a. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'analyse de ces gaz mis en place pendant nos travaux est un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cet appareil a été retenu afin de déterminer les concentrations d'espèces minoritaires telles que les oxydes d'azote. Il comporte :

- un spectromètre composé d'une source infrarouge, d'un interféromètre de Michelson, et d'un détecteur MCT ;
- une cellule à gaz thermostatée, de trajet optique fixe de 2m. Les fenêtres de la cellule sont en KBr.

Le choix de la cellule à gaz a été réalisé sous deux contraintes :

- le maintien des fumées à la température désirée de 150°C pour éviter toute condensation de gaz qui pourraient d'une part détériorer la cellule, et d'autre part de ne pas être quantifiés ;
- une longueur du trajet optique suffisante pour quantifier les gaz dont la concentration est faible.

Les détecteurs les plus couramment utilisés sont les détecteurs pyroélectriques qui contiennent un cristal de sulfate de tryglycine deutériée (DTGS). Toutefois, un détecteur plus performant a été retenu dans nos travaux pour réaliser une analyse fine : il s'agit d'un détecteur photovoltaïque, constitué d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT) dont la sensibilité est améliorée lorsqu'il est refroidi à la température de l'azote liquide (77K) [87]. De plus, selon [41], ce détecteur MCT permet de réduire le niveau de bruit, qui est environ

100 fois plus faible que le niveau de bruit du détecteur DTGS. Cela nous permet d'acquérir des spectres avec une haute résolution : 0,5 cm^{-1}.

L'appareil utilisé est présenté sur la Figure III.3-2 (a). Plus précisément, la photo de la Figure III.3-2 (b) montre l'analyseur par IRTF avec sa cellule à gaz. A droite de la Figure III.3-2 (a), nous pouvons apercevoir les bouteilles de gaz étalon servant à la calibration de l'IRTF.

(a)

(b)

Figure III.3-2 : IRTF haute résolution : (a) ensemble de l'appareillage ; (b) IRTF avec cellule à gaz chauffée

III.3.3.b. Principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de fonctionnement du spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier est décrit dans l'Annexe 1. La méthode de quantification des gaz qui a été développée, avec les plages de longueurs d'onde d'absorption de chaque gaz, est donnée également en annexe.

Pour créer les mélanges de gaz à différentes concentrations nécessaires à l'établissement de la méthode de quantification, nous avons réalisé une platine de dilution composée de 4 débitmètres massiques thermiques Brooks, modèle 5850S. Les mélanges de gaz réalisés à la sortie des débitmètres sont ensuite injectés dans la cellule à gaz, pour quantification par IRTF.

Le débit de gaz qui traversent la cellule est de 2Nl/min. La précision des mesures est de l'ordre de 5% de la valeur lue pour la plupart des gaz quantifiés, sauf pour le CO_2 pour lequel la précision est bonne seulement pour une concentration inférieure à 1% ; au-delà, la quantification est très incertaine, et nous prendrons la valeur indiquée par l'analyseur à IR non dispersif. Une valeur basse de 10ppm a été retenue comme seuil de détection du NO, du N_2O et du NH_3.

III.4. Mesure de températures

Afin de caractériser la combustion des cokes de pétrole dans le RFE, nous réalisons des mesures de températures à différentes hauteurs le long du réacteur. Le dispositif utilisé pour réaliser ces mesures est présenté sur la Figure III.4-1 :

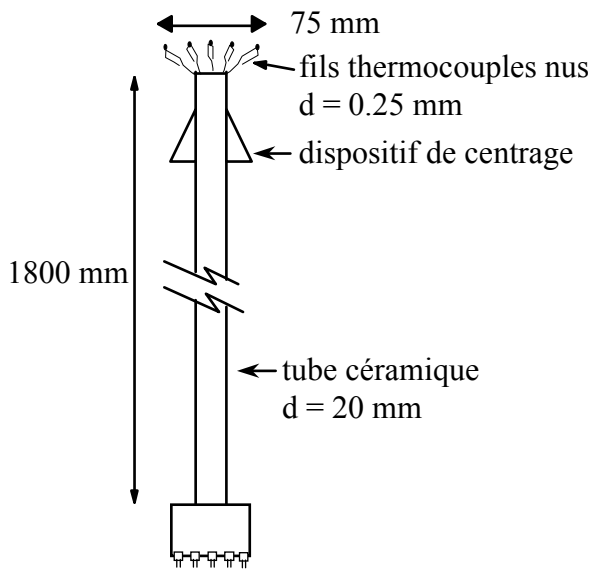


Figure III.4-1 : Canne à thermocouples

Cette canne est composée d'un tube en céramique comportant 10 tubes dans lesquels sont introduites les fils de 5 thermocouples. Ces derniers sont répartis sur la section du réacteur. Une correction est apportée aux mesures de températures ; la méthode utilisée est décrite en annexe 2.

III.5. Perte de masse des combustibles

Au cours de la combustion des solides pulvérisés, il y a diminution de la masse de solide par dégagement de matières volatiles et oxydation du résidu carboné. La masse restante en fin de combustion est celle des cendres qui sont inertes. Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes méthodes de mesure de l'évolution de la masse des cokes après injection dans le RFE. La connaissance de la perte de masse des cokes est nécessaire pour évaluer :

- le taux de matières volatiles en chauffe rapide lorsque les expériences sont réalisées en atmosphère inerte ;
- l'avancement de la combustion lorsque les expériences sont réalisées sous air.

Trois solutions s'offrent à nous pour la détermination de cette grandeur :

- <u>Le bilan total</u> : en connaissant le débit de solides injecté, et en récupérant tous les résidus solides au bas de four, nous pouvons connaître la perte de masse des particules. Cependant, si la masse de combustible injectée est bien connue, la masse de combustible récupérée est incertaine : il est très délicat de collecter la totalité du solide. Cette technique sera donc écartée.
- <u>Utilisation des cendres comme traceur</u> : les cendres sont considérées comme étant inertes, car leur masse varie peu au cours de la dévolatilisation et de l'oxydation du char. Il est alors possible d'utiliser cette masse constante afin de connaître la masse perdue lors de la dévolatilisation.

  Soit C_0 et C_P les taux de cendres avant et après pyrolyse. 1g de combustible possède initialement C_0 g de cendres. Ce gramme de combustible pèse, après pyrolyse, $1*(C_0/C_P)$ g. La perte de masse de X g de combustible injecté dans le RFE est donc de $X\,(1-\frac{C_0}{C_P})$ g, et l'avancement de combustion est $\left(\frac{1-\frac{C_0}{C_P}}{1-C_0}\right)$

  Toutefois, les combustibles utilisés dans cette étude (cokes de pétrole) ont des taux de cendres faibles (aux alentours de 1,5%). La mesure du taux de cendres est donc

entachée d'une erreur importante. La perte de masse est alors faussée d'autant plus qu'elle dépend de deux mesures de taux de cendres.

- Perte de masse par mesure de concentrations de gaz :
  - Lors d'une combustion, la mesure de la concentration en oxygène résiduel permet de connaître l'avancement de la combustion : il suffit pour cela de se référer à l'équation stœchiométrique.
  - Pendant une pyrolyse, une mesure particulièrement fine des espèces gazeuses permet de calculer la masse perdue par dévolatilisation. Cependant, il est alors nécessaire de quantifier tous les volatils. Dans notre cas, les goudrons et probablement d'autres espèces ne sont pas quantifiés. En pratique, nous ferons l'hypothèse que la perte de masse totale lors des pyrolyses flash est égale à la perte de masse occasionnée par une pyrolyse lente (selon les normes, cf Chapitre IV).

III.6. Temps de séjour des particules et des gaz

Le temps de séjour expérimental des particules et des gaz dans la section échantillonnée de l'écoulement est obtenu à partir de mesures expérimentales du profil de vitesses (cf Van De Steene [111]). La Figure III.6-1 présente la section échantillonnée dans le RFE. La vitesse des gaz échantillonnés est supposée égale à la vitesse moyenne des gaz (v_g) de la section échantillonnée (A). Cette section doit être assez grande pour assurer la représentativité de l'échantillon prélevé : elle est dans nos expériences de 2/3 de la section du réacteur. La vitesse des particules prend également en compte la vitesse de glissement des particules dans les gaz.

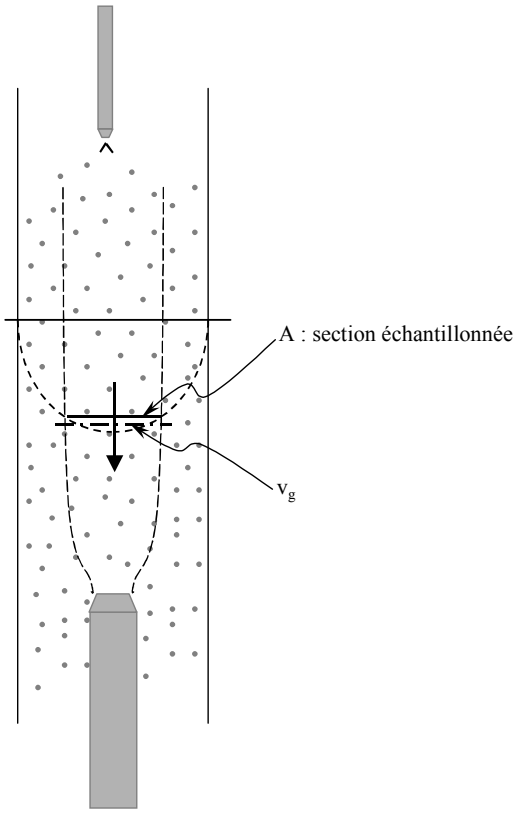


Figure III.6-1 : Vitesse des gaz et section échantillonnée dans le RFE

III.7. L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les méthodes d'analyses thermiques telles que l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG), l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), et l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD), sont utilisées de manière intensive dans les recherches traitant des combustibles solides. Nous avons utilisé l'ATG SETARAM TG-DTA 92-16 dont un schéma descriptif est donné sur la Figure III.7-1.

Deux creusets sont placés sur une canne support plongée dans un réacteur dont la température est controlée. Un de ces creusets est vide : il sert de référence ; l'autre creuset contient l'échantillon.

L'ensemble est relié à une microbalance : elle permet de connaître en continu l'évolution de la masse de l'échantillon qui subit le traitement thermique.

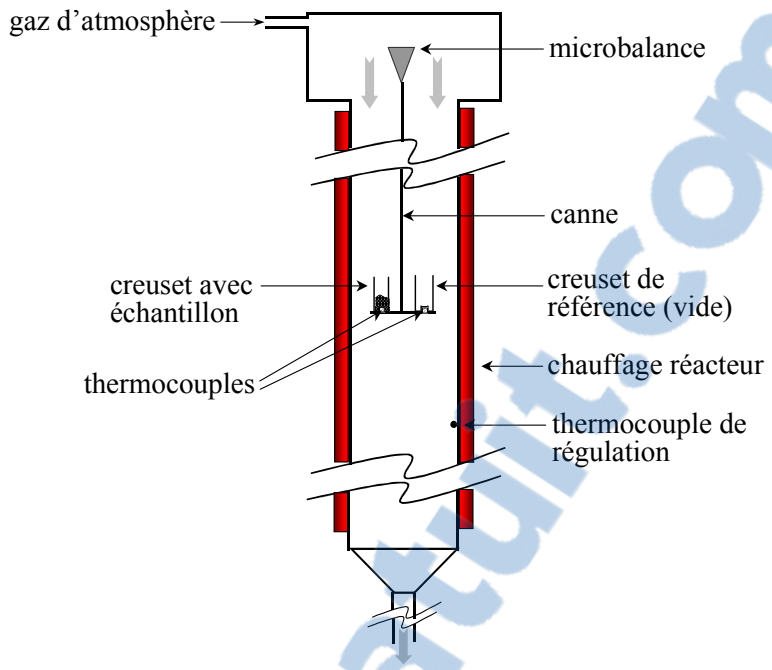


Figure III.7-1 : Schéma descriptif de l'ATD/ATG

III.7.1. Introduction

L'utilisation de cette technique d'analyse thermique de combustibles solides va nous indiquer la masse de l'échantillon tout au long de la combustion. La perte de masse de l'échantillon est due à la dévolatilisation et à l'oxydation du résidu carboné. Cette dernière mesure permettra de calculer la vitesse d'oxydation du char.

III.7.2. Conditions expérimentales

Les profils de combustion d'un échantillon soumis à une rampe de température font en général apparaître plusieurs événements.

Tout d'abord, jusqu'à des températures de 200-300°C, la masse de l'échantillon augmente de quelques pourcents ; ceci est du à l'adsorption d'oxygène avant combustion [26, 81].

A la suite de cette étape, il y a dévolatilisation (et oxydation des matières volatiles), puis combustion du résidu carboné. On appelle température d'allumage la température à laquelle se séparent les profils de perte de masse réalisés sous atmosphère de N_2 et sous air. Cette température augmente quand les combustibles contiennent moins de matières volatiles [92].

Rapport-Gratuit.com

A la température où la combustion est la plus rapide, on trouve un pic principal de DTG appelé température de pic. Parfois, ce pic principal est précédé d'un pic plus petit qui est (selon [26]) attribuable au dégagement tardif de volatiles, principalement dans le cas de grosses particules (>125µm). Quelquefois également, le pic principal est suivi d'un pic plus petit, qui serait probablement du à un enfermement d'une partie de l'échantillon dans une masse imperméable qui réduirait l'accès de l'oxygène et causerait alors une réduction de la vitesse de combustion.

A partir du point d'allumage du char jusqu'à la fin de la réaction a lieu la combustion du char. Selon la littérature [27], elle peut se scinder en deux différents processus de combustion qui correspondent à une grande vitesse de combustion, et à une faible vitesse de combustion. Dans le premier de ces deux processus, la vitesse de perte de masse et le dégagement exothermique d'énergie sont maximum, tandis que dans le deuxième, le char résiduel brûle avec une plus faible vitesse de combustion. On en déduit deux constantes de vitesse de réaction k_1 et k_2 avec $k_2<k_1$, et k_2 qui montre moins de dépendance en température.

La difficulté présentée par cette analyse est d'accéder aux paramètres cinétiques intrinsèques de la réaction étudiée. De nombreux phénomènes perturbateurs entrent en jeu, qui peuvent largement entacher la qualité des résultats. La littérature présente des études sur l'impact de caractéristiques du combustible ou du traitement thermique sur les cinétiques de combustion [26, 27, 81, 92]. En conclusion, les auteurs retiennent généralement :

- des masses de combustibles comprises entre 5 à 10 mg : les masses sont à la fois choisies de manière à être assez faibles pour qu'il n'y ait pas de gradient de température et de concentrations importants au sein même de l'échantillon à analyser, et assez importantes pour que la thermo-balance assure un suivi correct de la masse ;
- des diamètres de particules inférieurs à 75µm (sauf lorsque l'on s'intéresse à l'influence du diamètre sur la combustion). La taille des particules influence la combustion [26] ; en effet, une taille de 125µm semble être un seuil au-dessus duquel la dévolatilisation est retardée, et un pic secondaire apparaît en DTG ;
- des vitesses de montées en température de 2 à 20K/min ; cette vitesse de chauffe joue un rôle essentiel lors de la combustion. En effet, une vitesse de chauffe élevée peut provoquer l'allumage de l'échantillon, avec emballement de la température. Ainsi, la température de l'échantillon peut dépasser de 50°C la température de

consigne (ce régime d'allumage est fonction de la masse de l'échantillon). Par ailleurs, une vitesse de chauffe élevée peut introduire un écart de température important entre le creuset et le four. La température mesurée étant celle du four, il faut limiter cet écart ;

- des débits de gaz d'atmosphère compris entre 50 à 200 Nml/min ;

Il arrive souvent que deux analyseurs différents indiquent des résultats différents pour un même produit. Comme nous le montrerons dans le paragraphe III.7.3, le choix du protocole est déterminant si l'on souhaite s'affranchir de phénomènes perturbateurs, qui peuvent être responsables de ces différences.

Nous montrons ensuite dans le paragraphe III.7.4, qu'il est nécessaire pour accéder à des paramètres cinétiques intrinsèques, de prendre en compte les limitations par les transferts d'oxygène du gaz d'atmosphère vers le cœur de l'échantillon. Un modèle sera établi et validé à cette fin.

III.7.3. Choix du protocole expérimental

Nous avons testé plusieurs configurations d'analyse afin de connaître l'influence :

- de la granulométrie des particules de l'échantillon,
- de la vitesse de montée en température,
- de la masse de l'échantillon.

III.7.3.a. Expériences

Le coke de pétrole « coke 1 » (cf Tableau III.8-1) a été utilisé dans ces expériences, dont voici un descriptif :

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Expérience	Masse (mg)	Gaz de balayage	Vitesse de chauffe (K/min)	Granulométrie
1	9,026	Air	3	0-200 µm (brut)
2	6,436	Air	3	30-100 µm
3	7,854	Air	10	30-100 µm
4	38,723	Air	10	30-100 µm
5	8,714	Azote	3	30-100 µm

Tableau III.7-1 : Détail des expériences réalisées en ATG afin de choisir le protocole expérimental

III.7.3.b. Traitement des résultats

Nous avons représenté sur la Figure III.7-2 l'évolution de la masse des 5 échantillons en fonction de la température. Nous observons aux faibles températures (entre 220 et 420°C suivant l'essai) une augmentation de masse due à l'adsorption de l'oxygène. La masse chute ensuite fortement à cause de la dévolatilisation et de l'oxydation du char.

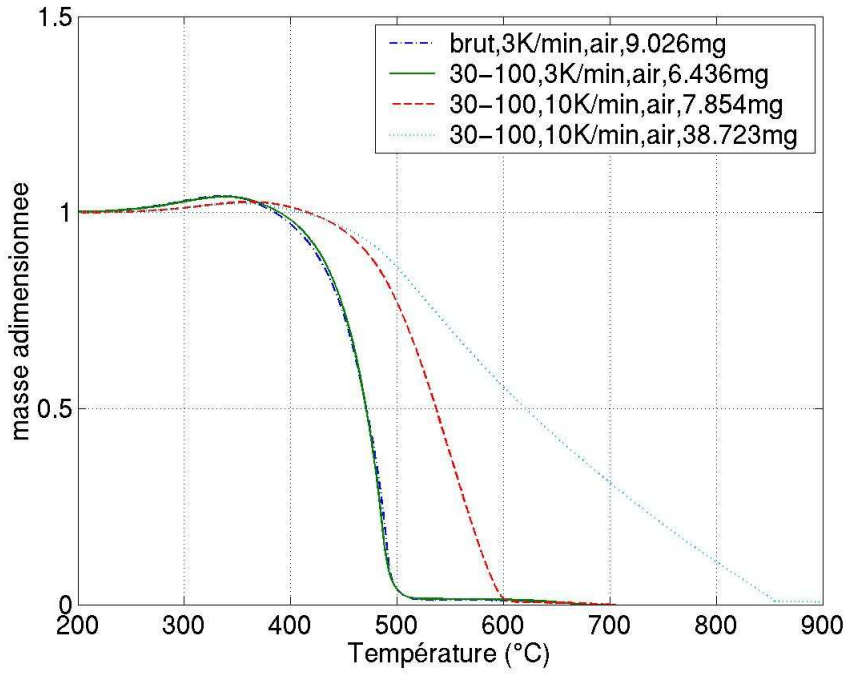


Figure III.7-2 : Profil de perte de masse en fonction de la température

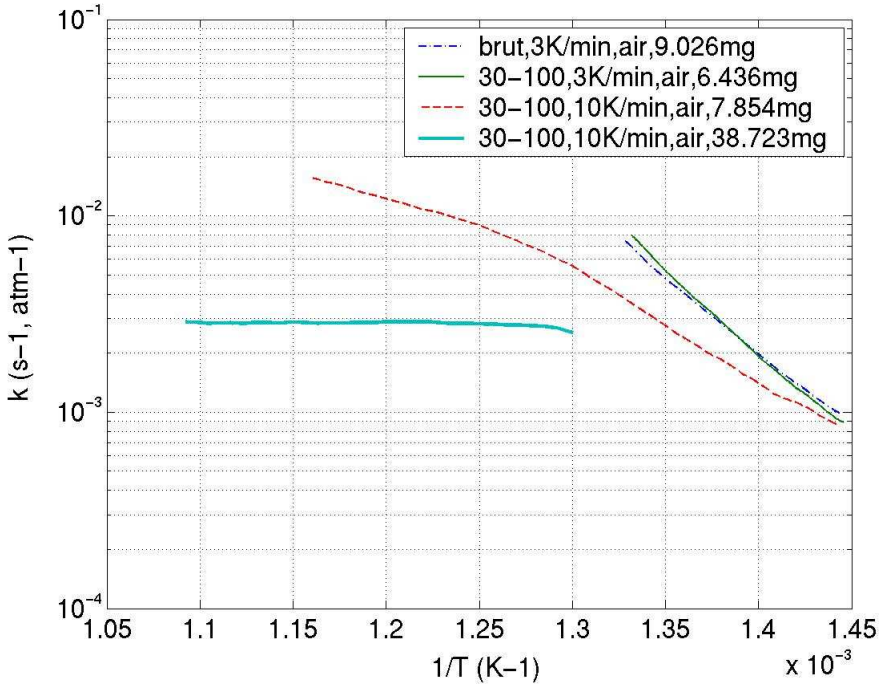


Figure III.7-3 : constantes cinétiques

La représentation d'Arrhénius permet une interprétation plus poussée des résultats. Nous la donnons sur la Figure III.7-3. Le modèle réactionnel retenu a déjà été introduit dans le Chapitre I. En supposant l'oxygène pénètre dans tout le volume du lit de coke, d'où l'absence de η, l'équation s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = -k\ S_r\ P_{O_2} \quad \text{avec} \quad k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \textit{(III-1)}$$

où S_r est la surface réactive calculée selon $S_r = m\ .\ S_{spé}$; $S_{spé}$ est la surface spécifique ; m la masse de combustible (kg) ; k est la constante cinétique ($kg.m^{-2}.s^{-1}.kPa^{-1}$) ; P_{O2} est la pression partielle d'oxygène (kPa). Cette formulation fait l'hypothèse que la surface spécifique de la particule reste constante pendant la réaction.

Dans la suite de cette partie, nous allons commenter ces courbes en comparant les évolutions des masses et les constantes cinétiques des 5 échantillons.

- <u>Influence du tamisage</u>: le coke brut (expérience 1) et le coke en 30-100µm (expérience 2) sous air à 3K/min, présentent des évolutions de masse identiques : les courbes sont pratiquement superposées. De même, les vitesses d'oxydation du résidu carboné obtenues pour ces deux expériences sont proches. La tranche granulométrique 30-100µm se comporte donc de façon similaire au combustible brut (0-200µm). Rappelons que la tranche 30-100µm représente 40% de la

masse de l'ensemble de la masse de l'ensemble des particules du combustible brut.

- Influence de la vitesse de montée en température: les évolutions des cokes 30-100µm subissant deux vitesses de chauffe de 3K/min (expérience 2) et de 10K/min (expérience 3) sont étudiées. Les évolutions des masses sont décalées. Pour la vitesse de chauffe la plus élevée, la perte de masse se produit à des températures plus élevées. La vitesse de chauffe a donc un impact sur le résultat obtenu.

  Pour les mêmes températures, la cinétique est plus lente dans le cas de la chauffe rapide : il s'agit probablement de limitations par les transferts d'oxygène. La cinétique serait alors contrôlée par la pénétration de l'oxygène dans le creuset et/ou dans le lit de particules. De plus, la cinétique à 10K/min présente une inflexion qui laisse supposer qu'il y a un changement de mécanisme ; nous reparlerons de cela dans la suite de ce chapitre.

- Influence de la masse: les cokes 30-100µm, subissant une vitesse de chauffe de 10K/min, l'un avec une masse faible (≈8mg, expérience 3), l'autre avec une masse élevée (≈39mg, expérience 4) présentent des évolutions de masse différentes : une masse élevée provoque donc un ralentissement de la combustion.

  La cinétique d'oxydation du char pour la forte masse est représentée par une courbe presque horizontale, donc quasiment indépendante de la température. La réaction est ici gouvernée par la diffusion de l'oxygène. Cette situation ne permet absolument pas de comparer divers cokes entre eux, car quelle que soit la température appliquée, le paramètre cinétique sera le même.

Conclusion :

– Nous avons montré que la tranche granulométrique 30-100µm se comporte de façon similaire au combustible brut. Cette tranche granulométrique présentant des facilités de dosage lors des expériences sur le réacteur à flux entraîné, elle sera retenue pour tous les essais de ce mémoire.

- Les vitesses de chauffe élevées peuvent introduire un écart de température important entre le creuset et le four. La température mesurée étant celle du four, nous cherchons à limiter cet écart. Nous retiendrons une vitesse de chauffe faible, soit 3K/min.
- Le débit d'air est fixé à 16Nml/min. A noter que celui-ci correspond à environ 6,5 fois la quantité stœchiométrique nécessaire au moment de la combustion la plus intense, pour un échantillon de 6mg chauffé à 3K/min. En effet, les 22 cokes de notre étude brûlent avec, au maximum, une perte de masse de 0,5mg/min. En considérant la réaction $C+O_2 \rightarrow CO_2$ pour laquelle il faut $11{,}6kg_{air}/kg_C$, la consommation d'air est donc de $5{,}8mg_{air}$/min alors que nous injectons $20{,}7mg_{air}$/min.
- Il semble qu'une masse d'échantillon élevée conduise à des limitations par le transfert d'oxygène ; pour les masses les plus élevées, nous entrons dans un régime diffusionnel. Nous retiendrons, dans le protocole de ce travail, une masse aussi faible que possible, tout en restant dans la plage de bonne précision de la balance. Les échantillons seront calibrés entre 5 et 7mg.

Cependant, comme nous allons le montrer, les limitations par le transfert d'oxygène seront présentes malgré les faibles masses retenues. Nous avons donc développé une méthode de calcul qui permet de prendre en compte ces limitations, afin de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques au combustible. Cette méthode, qui a fait l'objet d'une publication [89], est décrite dans le paragraphe suivant.

III.7.4. Détermination des paramètres cinétiques intrinsèques

Dans ce paragraphe, nous mettons en place une méthode originale et nouvelle de correction des cinétiques d'oxydation des chars en ATG prenant en compte les limitations par transferts d'oxygène. Nous montrons que ces limitations sont à la fois présentes dans le creuset et au sein de l'échantillon.

Pour mettre au point cette méthode, quatre masses différentes d'un même combustible vont être utilisées : 3, 6, 12, et 24mg. Etant donné que la géométrie du creuset est importante pour la discussion qui suit sur les transferts de masse, une représentation du creuset est donnée (Figure III.7-4). Le diamètre interne du creuset est de 4,85mm, et la profondeur du sommet à la concavité du fond mesure 4,95mm. Il est à noter que cette concavité permet de

loger trois thermocouples, mais il apparaît que de faibles masses de combustibles (3 mg) ne remplissent que l'espace annulaire autour de la concavité. La profondeur du lit est indiquée par « e » ; la distance de la surface du lit jusqu'à l'entrée du creuset est « ℓ ».

Nous avons indiqué sur la Figure III.7-4 les hauteurs de lit correspondantes aux quatre masses de combustible.

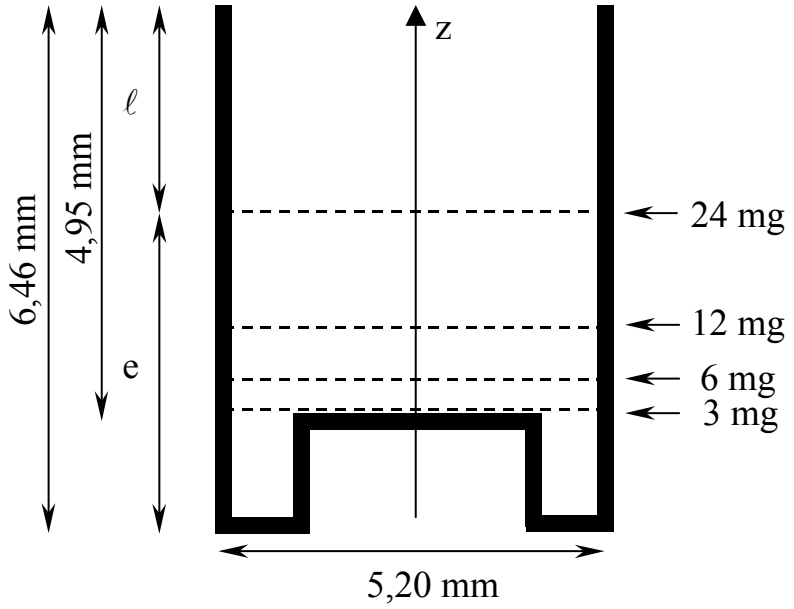


Figure III.7-4 : représentation du creuset et des différentes expériences réalisées

Les représentations des masses de l'échantillon (hors cendres) en fonction de la température sont données après normalisation sur la Figure III.7-5. Aux faibles températures, les profils des échantillons présentent une élévation de la masse due à l'adsorption de l'oxygène. Ensuite, la masse chute vers zéro. Nous retrouvons un effet marqué de la masse de l'échantillon sur la combustion, qui a été attribué à une limitation par les transferts d'oxygène.

La réactivité apparente est calculée en supposant la réaction (III-1) d'ordre 1 présentée au III.7.3.b. Les réactivités instantanées sont calculées pour des avancements de combustion compris entre 0,05 et 0,85, et tracées sur la Figure III.7-6 suivant la représentation d'Arrhénius.

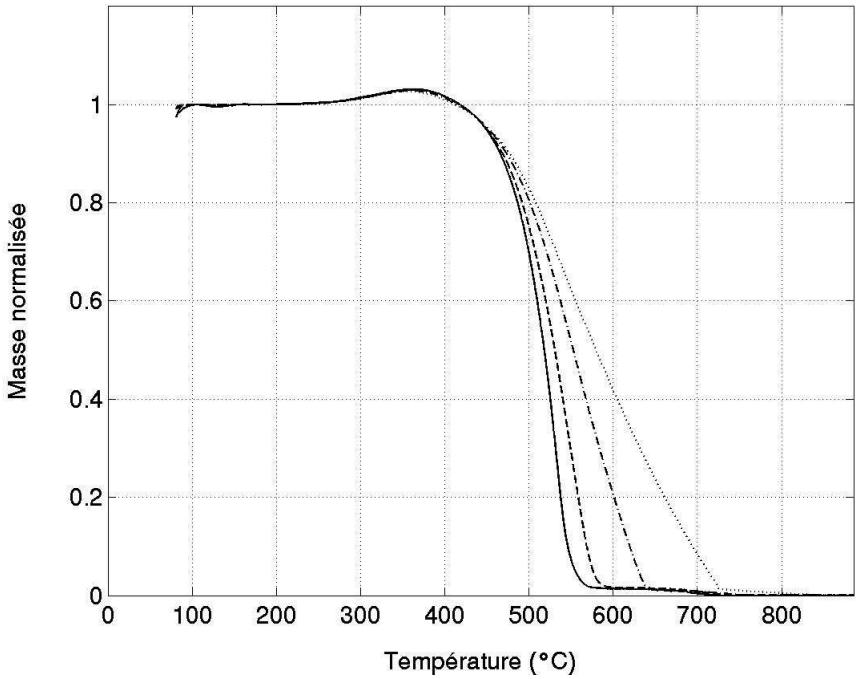


Figure III.7-5 : Perte de masse normalisée pour 4 masses du coke 1 :
(-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg

Nous observons des réactivités du coke beaucoup plus élevées que les valeurs données par la synthèse de Smith [91] qui a aussi été représentée. Ces fortes réactivités entraînent sûrement des chutes importantes de la concentration d'oxygène. Nous observons sur la Figure III.7-6 une chute de la réactivité apparente quand la masse de l'échantillon augmente. La masse la plus faible, qui est probablement la moins influencée par les limitations par les transferts, présente la réactivité la plus élevée, et une énergie d'activation proche de celle trouvée par Smith.

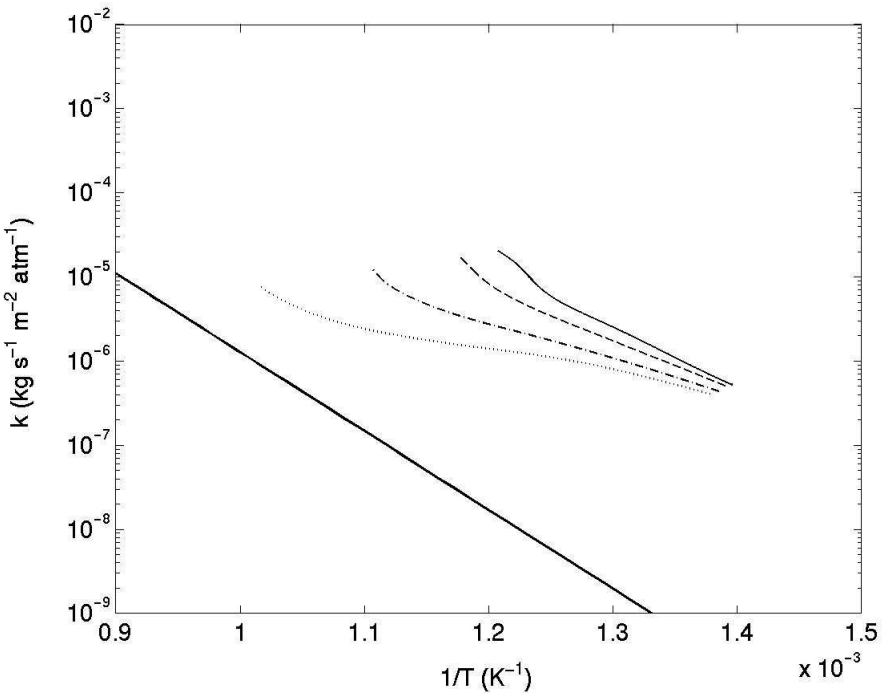


Figure III.7-6 : Réactivités des 4 masses du coke 1 ((-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg ; le trait gras est la synthèse faite par Smith [91]).

La méthode permettant de prendre en compte les limitations par transfert d'oxygène passe par deux étapes de calcul.

– La première étape consiste à estimer la pénétration de l'oxygène dans le lit. La vitesse de combustion d'un lit dont seule la surface est en contact avec l'oxygène environnant est donnée par :

$$\frac{dm}{dt} = -\, k\, m\, S_{spé}\, P_{O_2}^{1}\, \eta \qquad \textit{(III-2)}$$

Le facteur d'efficacité η peut varier entre 0 (cas où l'oxygène ne pénètre pas dans le lit) et 1 (cas où l'oxygène pénètre sans chute de concentration jusqu'au fond du lit). Son expression, donnée par l'équation 4 du Chapitre I, est rappelée ici :

$$\eta = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right)$$

Pour un lit de matériau d'épaisseur e, en contact sur une face avec l'oxygène, ϕ est le module de Thiele du lit (1 dimension) et s'écrit :

$$\phi = \frac{6\,e}{2}\left(\frac{\beta\, S_V\, k_{ox_C}\, P_{O_2}^{n}}{M_{O_2}\, D_{eff}\, [O_2]}\right) \qquad \textit{(III-3)}$$

β est le coefficient stœchiométrique (kg_{O2}/kg_C) : dans ce cas, il vaut 8/3 (=32/12).

Nous considérons le lit de particules comme un matériau à part entière présentant des propriétés spécifiques propres. La porosité de ce matériau est mesurée (à partir de la masse volumique apparente, et de la masse volumique intrinsèque du combustible). Dans ce cas, D_{eff} est la diffusivité effective de l'oxygène au sein de ce matériau.

Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure III.7-7. L'efficacité de Thiele au cours des essais thermogravimétriques peut être calculée. Les valeurs de k sont données sur la Figure III.7-8. Nous pouvons voir sur la Figure III.7-7 que l'oxygène pénètre presque complètement dans le lit (η≈1) pour l'échantillon de 3 mg. Par contre, l'efficacité pour l'échantillon de 24 mg chute en-dessous de 0,2 à haute température. Les tracés sur la Figure III.7-8 des valeurs de k corrigées par le facteur d'efficacité montrent que les résultats pour les échantillons de masse élevée se rapprochent maintenant de ceux obtenus pour les masses faibles.

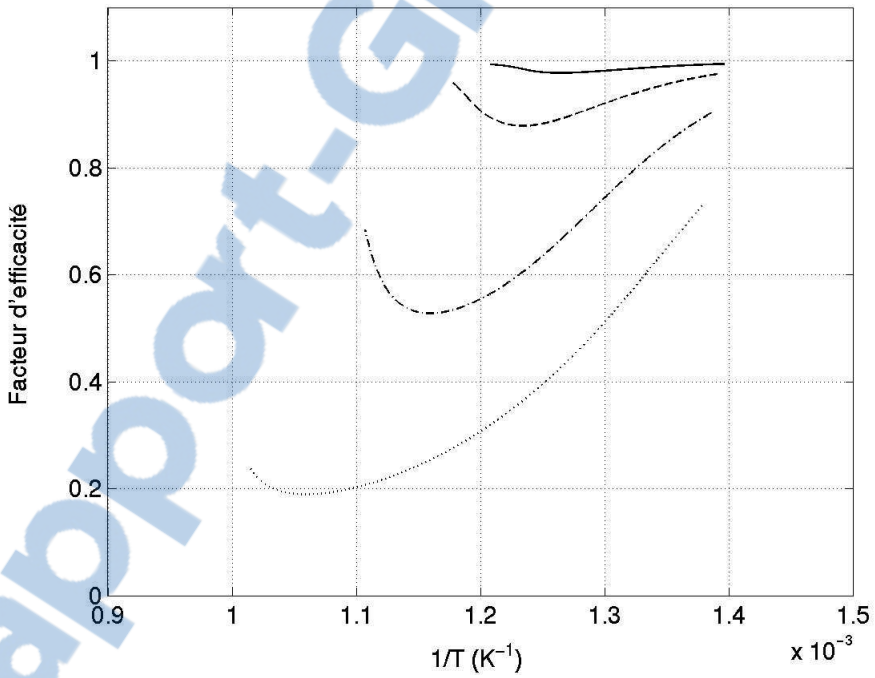


Figure III.7-7 : Facteur d'efficacité pour les 4 masses du coke 1 :
(-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg

Il y a sur la Figure III.7-8 une « anomalie » entre les échantillons de 12 et 24 mg. En effet, la vitesse de réaction est plus élevée pour l'échantillon de 24 mg que pour celui de 12 mg quand $1/T > 1{,}23 * 10^{-3}\ K^{-1}$. Or, en général, il y a un effet systématique de baisse de la réactivité apparente quand la masse de l'échantillon augmente.

Rapport-Gratuit.com

– La deuxième étape de la méthode de prise en compte de la limitation par les transferts d'oxygène, en conséquence de la remarque précédente, consiste à considérer que la concentration d'oxygène puisse être plus faible à la surface du lit que dans l'écoulement. L'idée est que la diffusion de l'oxygène entre la bouche du creuset et la surface du lit introduit une résistance au transfert. En accord avec cette hypothèse, les concentrations d'oxygène dans les quatre cas étudiés ici seraient toutes plus faibles que celle du gaz d'atmosphère. Les calculs que nous proposons de la concentration d'oxygène à la surface du lit sont basés sur la diffusion monodimensionnelle de l'oxygène dans le volume du creuset au-dessus de l'échantillon. Partant de l'équation de conservation de l'espèce O_2 dans le volume du creuset :

$$N_{O_2} = X_{O_2}\,(N_{O_2} + N_{CO_2}) + D_{O_2N_2}\,C\,\nabla_{zO_2}$$

Le gradient de concentration normalisé de l'oxygène dans la direction verticale z est :

$$\nabla_{ZO_2} = \frac{N_{O_2} - x_{O_2}\,(N_{O_2} + N_{CO_2})}{C\;D_{O_2N_2}} \quad (m^{-1}) \qquad \textit{(III-4)}$$

Ici, N_{O_2} et N_{CO_2} sont les densités de flux verticaux respectivement de l'oxygène et du dioxyde de carbone (unités : $mol.m^{-2}.s^{-1}$), C est la concentration totale des gaz ($mol.m^{-3}$) et $D_{O_2N_2}$ est la diffusion moléculaire de l'oxygène dans le N_2 ($m^2.s^{-1}$). Bien qu'il y ait 3 gaz présents (O_2, N_2, et CO_2), l'espèce majoritaire dans laquelle diffuse O_2 est N_2 (CO_2 est minoritaire). Ce coefficient de diffusion est alors estimé selon $D_{O_2N_2} = 1{,}7 * 10^{-5}\,(T/273)^{1,5}$ $m^2.s^{-1}$. Ce gradient de concentration d'oxygène est appliqué au trajet des gaz dans le creuset afin de trouver la concentration instantanée d'oxygène à la surface du lit. Il est à noter que les longueurs « ℓ » et « e » présentées dans la Figure III.7-4 sont supposées constantes. Nous faisons également l'hypothèse qu'il n'y a pas effondrement du lit de solides ni tassement en fin de combustion.

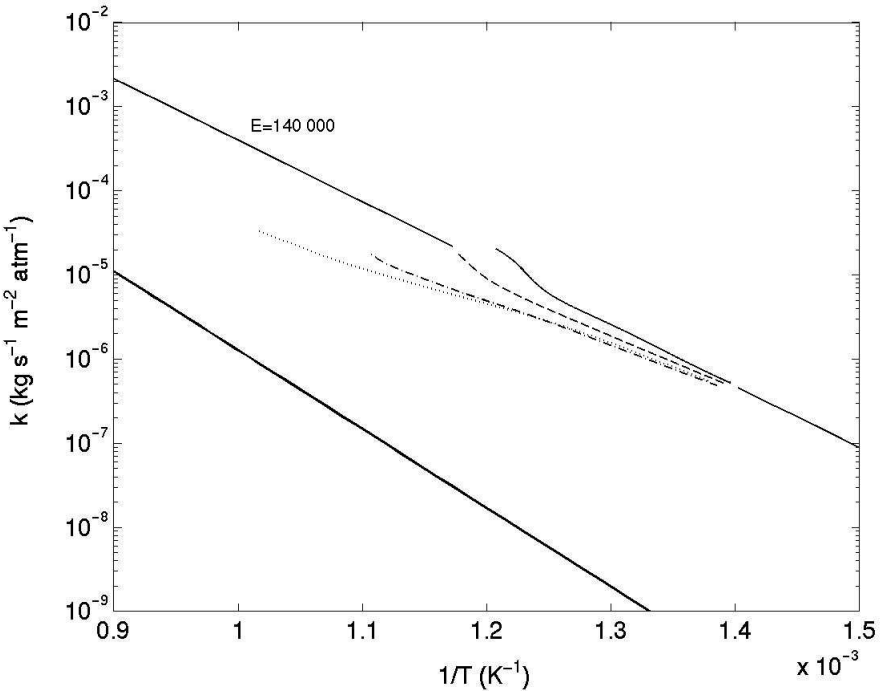


Figure III.7-8 : Réactivités après correction du facteur d'efficacité :
(-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg

Les concentrations d'oxygène à la surface du lit calculées par cette méthode sont représentées sur la Figure III.7-9. Il y a une réduction significative de la concentration d'oxygène dans les quatre cas étudiés, avec une concentration minimale pour chacun des échantillons autour de 450-500°C. La valeur minimale de la concentration d'oxygène de surface pour l'échantillon de 24 mg est plus importante que celle de l'échantillon de 12 mg, car sa surface est plus proche de l'entrée du creuset.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

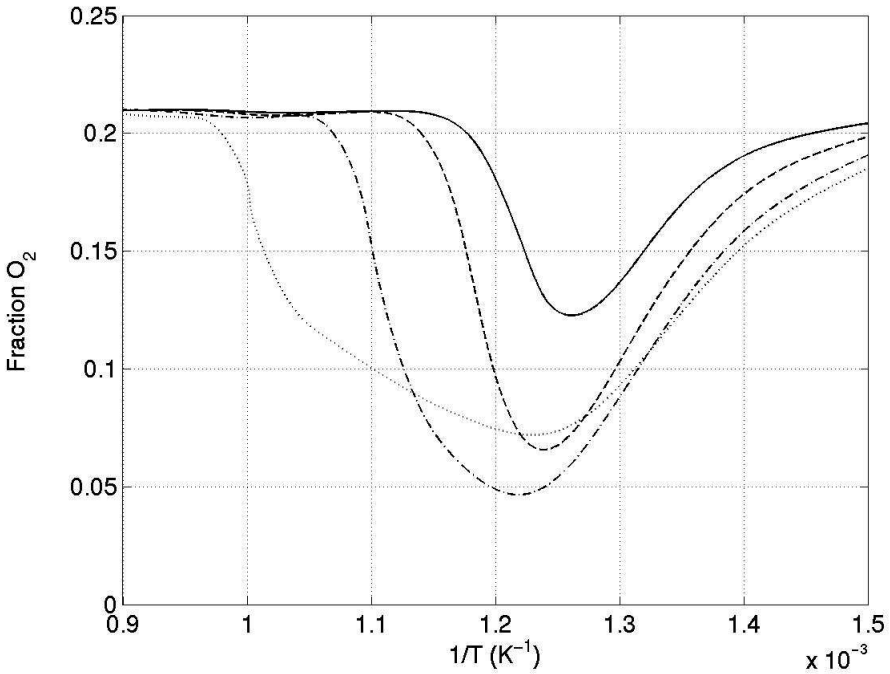


Figure III.7-9 : Concentration d'oxygène à la surface du lit de combustible : (-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg

Les constantes de vitesse corrigées avec les nouvelles concentrations d'oxygène en surface sont indiquées sur la Figure III.7-10. L'anomalie constatée entre les échantillons de 12 et 24 mg n'apparaît plus, grâce à une inversion des valeurs de concentrations d'oxygène. La courbe de l'échantillon de 3 mg est presque droite, avec une énergie d'activation de 170 kJ/mol. A basse température, les autres courbes rejoignent celle de l'échantillon de 3 mg. Ceci valide la méthode de prise en compte des transferts d'oxygène, puisque les réactivités sont réconciliées et toutes égales à la valeur de la réactivité intrinsèque.

Une divergence se produit à plus haute température. Elle débute pour des avancements de combustion de 0,75, pour l'échantillon de 3 mg, 0,5 pour celui de 12 mg, et 0,3 pour celui de 24 mg. Cela indique que ce sont des changements apportés par la combustion qui produisent ces effets. Le plus probable est la formation d'une couche de cendres à la surface du lit. Nous pouvons noter que les cendres restantes après une combustion totale sont de couleur grise, et forment une fine pellicule qui adhère au fond du creuset. Une fusion des cendres a probablement eu lieu. Une croûte de cendres, générée pendant l'oxydation, peut alors gêner la pénétration de l'oxygène dans le lit ; cette couche apparaît à des avancements de combustion plus faibles pour de plus gros échantillons.

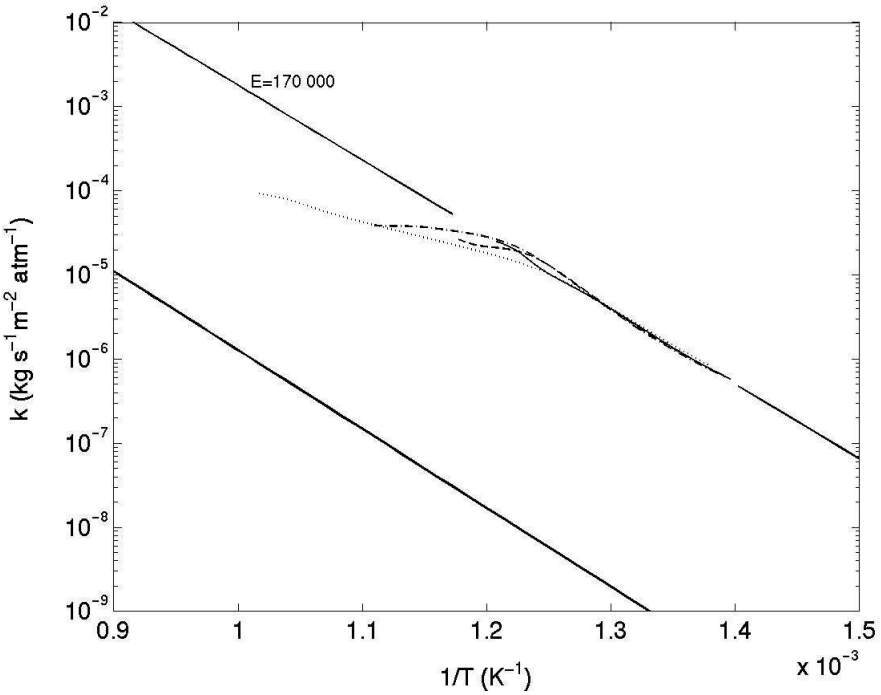


Figure III.7-10 : Réactivités des 4 masses du coke 1 après correction du facteur d'efficacité et de la concentration d'oxygène à la surface du lit ; (-) 3mg ; (--) 6mg ; (-.) 12mg ; (...) 24mg

Les constantes de vitesses de réaction sont environ 2000 fois plus élevées que celle indiquée par la corrélation de Smith [91], mais l'énergie d'activation est similaire.

Au regard de ces résultats surprenants et afin de vérifier les équipements et la technique, nous avons réalisé la combustion d'un combustible de référence : un carbone activé (à grande surface BET). La cinétique obtenue est proche des résultats indiqués par Smith, ce qui indique que notre méthode donne des résultats en accord avec les valeurs obtenues habituellement.

Le protocole opératoire, ainsi que la méthode de prise en compte des transferts d'oxygène que nous venons d'établir seront mis en œuvre dans la suite de ce travail.

III.8. Les combustibles étudiés

Ce paragraphe introduit les combustibles qui ont été utilisés lors de nos travaux. Nous allons décrire la préparation préliminaire aux expériences que nous réalisons, ainsi que leur caractérisation chimique et physique.

III.8.1.a. Sélection des combustibles étudiés

Des cokes de pétrole ont été directement échantillonnés sur différents sites industriels, avant broyage dans l'usine. Ce dernier point est important, car le broyage en usine s'accompagne d'un séchage par les fumées chaudes du procédé, celles-ci étant chargées de calcaire échappé du premier cyclone de la tour de précalcination. La composition du combustible solide est alors modifiée et varie dans le temps.

Nous avons également échantillonné un charbon afin de comparer les combustions de ces deux types de combustibles.

III.8.1.b. Préparation de la tranche granulométrique

La préparation des cokes de pétrole vise à obtenir une poudre monodisperse, sèche, dans la tranche granulométrique 30-100µm.

- La limite haute de 100µm est fixée à partir de la granulométrie des combustibles après broyage en usine.
- La limite basse de 30µm est fixée par des contraintes expérimentales de transport pneumatique dans le Réacteur à Flux Entraîné (cf III.2.2).

La tranche granulométrique 30-100µm représente:

- environ 50% de la masse totale après broyage en laboratoire;
- environ 50% de la masse totale après broyage en usine.

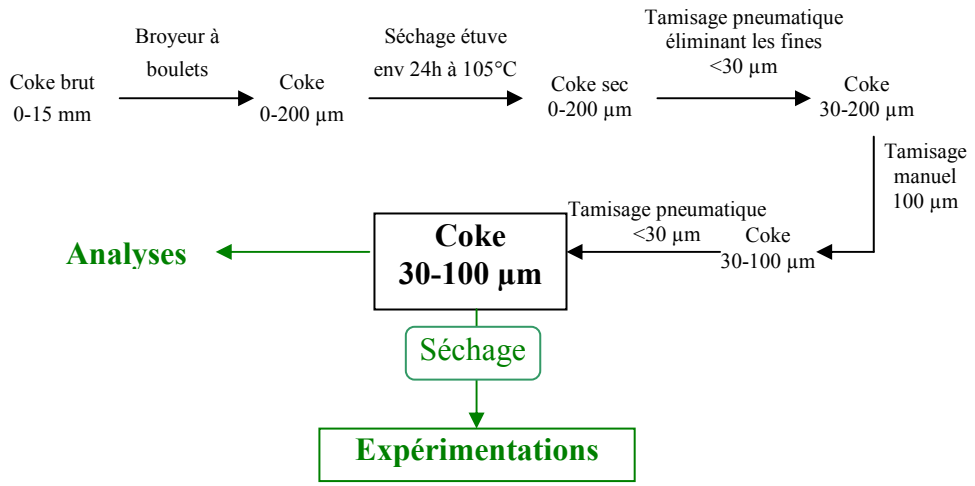


Figure III.8-1 : Préparation des combustibles pour l'obtention d'une coupure granulométrique monodisperse.

Notre préparation du combustible est basée sur le principe décrit sur la Figure III.8-1. A l'aide d'un broyeur à boulets, nous obtenons, à partir d'un coke brut de granulométrie 0-15mm, une taille de 0-200µm. Ce coke est alors séché pendant 24h en étuve à 105°C, puis subit un premier tamisage pneumatique pour éliminer les particules de diamètre inférieur à 30µm, suivi d'un écrétage par tamisage manuel à 100µm. Ce coke subit alors à nouveau un tamisage pneumatique à 30µm pour éliminer les fines restantes. Dès lors, nous avons un coke de granulométrie comprise entre 30 et 100µm. **Les analyses indiquées dans le Tableau III.8-1 et le Tableau III.8-2, mais également toutes les expérimentations en ATG et dans le réacteur à flux entraîné ont été réalisées sur cette tranche granulométrique des cokes.**

III.8.1.c. Caractéristiques physiques et chimiques

Une fois les tranches granulométriques réalisées, nous avons mesuré sur nos combustibles :

- les taux de matières volatiles et de cendres ;
- les taux de C, H, N, et S, et pour certains, de O ;
- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI) ;
- le taux d'humidité naturelle ;
- la surface spécifique par la méthode BET.

Les résultats sont donnés dans le Tableau III.8-1.

Pour certains des combustibles, nous avons mesuré :

- la surface des pores de plus de 20nm au porosimètre à mercure (Hg_{20}) ;
- les taux de métaux : vanadium, cuivre, molybdène, fer, potassium et manganèse.

Notons que la surface spécifique BET ou Hg_{20} sont les surfaces spécifiques des résidus carbonés après pyrolyse en chauffe lente (selon les normes).

Les analyses des métaux dans les cokes sont données dans le Tableau III.8-2.

A l'issu des ces deux tableaux, il apparaît que ces combustibles présentent des caractéristiques semblables, sauf en ce qui concerne les taux de soufre. En effet, nos combustibles sont caractérisés par :

- des taux de matières volatiles et de cendres faibles ;

- des taux de C, H et N semblables ; les taux de N sont compris entre 1,21 et 3,50% ;
- des taux de S très variés et compris entre 2,50 et 7,47% ;
- des pouvoirs calorifiques très proches pour tous les cokes ;
- des surfaces spécifiques faibles et proches pour tous les cokes (comprises entre 3,95 et 8,40 m^2/g) ;
- des taux d'humidité faibles ;

A noter que dans le cas des cokes de pétrole, la différence entre la surface Hg_{20} et la surface BET n'est pas importante : ceci indique qu'ils ne présentent pas de micro-porosité.

Nous détaillons en annexe les techniques de mesure de ces différentes caractéristiques.

	BET	Hg_{20}	C	H	O	S	N	MV	Cendres	PCS	PCI	H_2O
Unités	m^2/g	m^2/g	%	%	%	%	%	%	%	J/g	J/g	%
Coke 1	3,95		81,20	3,30		5,97	1,80	11,43	5,88	33700	32950	0,20
Coke 2	4,50	1,77	87,85	3,51	1,10	7,47	1,61	10,48	0,33	35250	34450	0,33
Coke 3	4,30		87,95	3,71	0,90	7,23	1,51	9,95	0,36	35250	34400	0,40
Coke 4	10,00	2,20	87,90	3,51	1,10	7,08	1,51	10,09	0,38	35150	34350	0,36
Coke 5	7,20	8,77	87,05	3,89	2,43	4,05	2,03	12,63	1,25	35350	34500	0,57
Coke 6	6,30		83,96	3,60	1,72	7,14	1,21	10,91	0,91	35200	34400	0,20
Coke 7	5,50		83,39	3,89	3,11	6,62	1,31	14,47	0,44	34300	33400	0,40
Coke 8	4,70		87,65	4,16	1,52	4,67	1,52	11,97	1,40	35800	34900	0,10
Coke 9	8,40		86,69	3,66	1,53	4,37	1,42	9,69	1,75	34850	34050	0,49
Coke 10	3,60		82,18	3,75	2,02	5,89	1,32	8,99	1,22	35100	34300	0,48
Coke 11	5,30		86,69	3,46	1,88	6,51	1,42	9,41	1,64	34800	34050	0,20
Coke 12	5,4		85,50	3,79		4,60	1,46	12,86	1,52	35150	34300	
Coke 13	5,3	1,82	89,40	3,60		4,02	1,88	10,14	0,47	35350	34500	
Coke 14	6,2		88,40	3,70		6,16	1,56	10,96	0,12	35150	34350	
Coke 15	6,3	1,33	88,50	1,94		6,00	1,63	5,17	0,50	32950	32500	
Coke 16	5,0		88,50	3,60		5,33	1,41	10,01	0,99	35050	34200	
Coke 17	4,8		85,80	3,50		5,85	1,70	11,09	3,35	34200	33400	
Coke 18	5,7		87,00	3,60		5,67	1,70	10,20	0,47	35050	34250	
Coke 19	4,70		86,00	4,20		3,80	1,90	10,37	0,50	34950	34000	0,70
Coke 20	4,80		87,40	4,20		4,92	2,40	10,80	0,34	35350	34400	0,40
Coke 21			85,60	3,80		4,96	3,50	16,10	1,90	34500	33650	
Coke 22			88,30	3,80		2,50	3,40	14,40	0,50	35320	34500	
Charbon 1	64,00	8,30	67,00	4,54	11,30	0,24	1,85	30,67	13,23	26950	25950	2,95

Tableau III.8-1 : surfaces spécifiques par BET et porosimètre à mercure (pores ≥ 20nm, Hg_{20}), analyses ultime(C, H, O, N, S) et immédiate (matières volatiles et cendres), mesures de PCS et PCI, et humidité naturelle des combustibles

	Vanadium %	Cuivre %	Molybdène %	Fer %	Potassium %	Manganèse %
Coke 2	5,07E-02	9,05E-04	6,96E-04	6,15E-02	4,50E-03	5,10E-04
Coke 13	2,57E-01	1,89E-04	1,40E-04	9,33E-03	1,04E-03	4,39E-05
Coke 14	1,39E-01	3,81E-04	1,73E-03	2,02E-02	1,75E-03	2,55E-04
Coke 15	8,99E-02	6,05E-04	2,63E-03	1,74E-01	1,49E-03	1,71E-03
Coke 17	1,83E-01	3,10E-04	1,66E-03	3,81E-02	5,75E-03	6,06E-04

Tableau III.8-2 : Analyse de 5 métaux de 6 cokes

III.9. Conclusion

Le premier dispositif qui sera utilisé est un Réacteur à Flux Entraîné. Ce réacteur, qui a été mis au point dans un travail antérieur, permet d'imposer au combustible des vitesses de chauffe proches de celles rencontrées en cimenterie et de réaliser la combustion de solides divisés en suspension dans un gaz, avec un contrôle de la température, de l'atmosphère et des temps de séjour. Nous avons complété ce dispositif en lui ajoutant un préchauffeur électrique de gaz d'écoulement, en développant une canne d'échantillonnage et une canne « échangeur », et en réalisant un d'échantillonnage particulier à l'analyse fine des gaz. Afin de connaître la majorité des constituants de la phase gazeuse lors de la combustion des solides pulvérisés, nous avons mis en place un ensemble d'analyseurs constitué d'une baie d'analyse par IR non dispersif, et paramagnétique, d'un HCT (mesure par FID), et d'un IRTF. Cet IRTF a été étalonné à l'aide de 13 gaz étalons, et une méthode de quantification des gaz a été développée. Ainsi, nous sommes capables de quantifier CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8, C_6H_6, CO, CO_2, NO_2, NO, N_2O, HCN, NH_3 et SO_2 lors de la combustion de solides en réacteur à flux entraîné.

Le deuxième dispositif est une thermobalance. Sur la base d'une étude bibliographique et après avoir mis en évidence des limitations par les transferts d'oxygène dans le creuset et au sein de l'échantillon, nous avons élaboré une méthode originale de prise en compte de ces phénomènes. Il est alors possible de déterminer les constantes de vitesse intrinsèques au combustible, quelle que soit l'épaisseur du lit d'échantillon dans le creuset. Cette méthode de correction sera appliquée dans le Chapitre IV, pour la détermination des constantes de vitesse des 22 cokes de pétrole.

Les combustibles utilisés dans nos travaux ont été présentés dans ce chapitre. Dans toute la suite de ce travail, il s'agit de 22 cokes de pétrole et d'un charbon qui proviennent de différents sites industriels ; une tranche granulométrique de 30-100µm est retenue. Les caractéristiques de ces combustibles ont été indiquées.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre IV

Combustion de cokes de pétrole : étude des réactions isolées

CHAPITRE IV

COMBUSTION DE COKES DE PETROLE : ETUDE DE REACTIONS ISOLEES

IV.1. Introduction

La formation des oxydes d'azote lors de la combustion de solides pulvérisés résulte d'un ensemble complexe de mécanismes chimiques. Ceux-ci se déroulent simultanément, et il est difficile de qualifier et de quantifier la participation de chacun d'eux à la concentration en NO mesurée dans le réacteur.

Notre approche consiste dans un premier temps à isoler certains de ces mécanismes, et à les étudier séparément les uns des autres : cela fait l'objet de ce chapitre. Par la suite (Chapitre V), un modèle thermochimique sera développé afin de caractériser d'autres mécanismes, puis d'étudier le couplage de l'ensemble de ces réactions qui a lieu lors de la combustion de cokes de pétrole.

La première étape de la combustion de solides pulvérisés est la dévolatilisation (dégagement des matières volatiles). Durant cette période, une partie de l'azote du solide est évacuée sous forme d'espèces azotées. La nature chimique et les quantités de ces espèces vont intervenir dans la formation du NO du combustible en phase gaz. C'est pourquoi, nous quantifions les gaz produits lors de la dévolatilisation dans ce chapitre.

Par ailleurs, il est reconnu que le CO ou des hydrocarbures peuvent réagir avec le NO pour former du N_2 (voir Chapitre II). Ces réactions importantes de destruction du NO (particulièrement intéressantes en milieu industriel lors de l'utilisation du procédé Minox) seront étudiées dans ce chapitre.

L'oxydation du résidu carboné est une étape fondamentale de la combustion des solides pulvérisés. En effet, les cinétiques d'oxydation peuvent être très différentes d'un combustible à l'autre. Durant l'oxydation du résidu carboné, des espèces azotées gazeuses vont être formées à partir de l'azote restant dans le char. La formation de ces espèces est dépendante de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

la cinétique d'oxydation du char. C'est pourquoi, nous caractérisons la réactivité à l'oxygène des chars des différents cokes de pétrole.

Le NO contenu dans la phase gaz va réagir avec le solide carboné pour former de l'azote et du CO. Nous avons, dans la dernière partie de ce chapitre, déterminé les paramètres cinétiques de cette réaction.

IV.2. Dévolatilisation

Il s'agit de la première étape de la combustion de solides, qui se manifeste par le dégagement de matières volatiles. Une partie de l'azote du solide va être évacuée avec les matières volatiles. Les espèces azotées formées sont les premiers participants à la chimie du NO du combustible. C'est pourquoi, ces espèces azotées sont ici qualifiées et quantifiées.

Nous avons sélectionné 5 cokes de pétrole parmi les 22 disponibles suivant les taux de soufre de chacun : 2 d'entre eux possèdent un taux de soufre faible (cokes 5 et 13 : ≈ 4%) ; 2 autres possèdent un taux de soufre modéré (cokes 17 et 15 : ≈ 6%) et un dernier un taux de soufre élevé (coke 2 : 7,47%). Nous avons également réalisé l'analyse du charbon 1.

Les conditions opératoires retenues pour réaliser la pyrolyse des combustibles sont les suivantes :

- préchauffeur électrique et four à 900°C ;
- 16Nl/min de gaz d'écoulement, composé uniquement d'azote ;
- 2Nl/min d'azote de transport pneumatique du combustible ;
- 1,5g/min de combustible (cokes ou charbon).

L'échantillonnage des solides et des gaz est effectué à différents temps de séjour : nous obtenons alors un profil de concentrations le long du réacteur.

IV.2.1. Profils de gaz de dévolatilisation

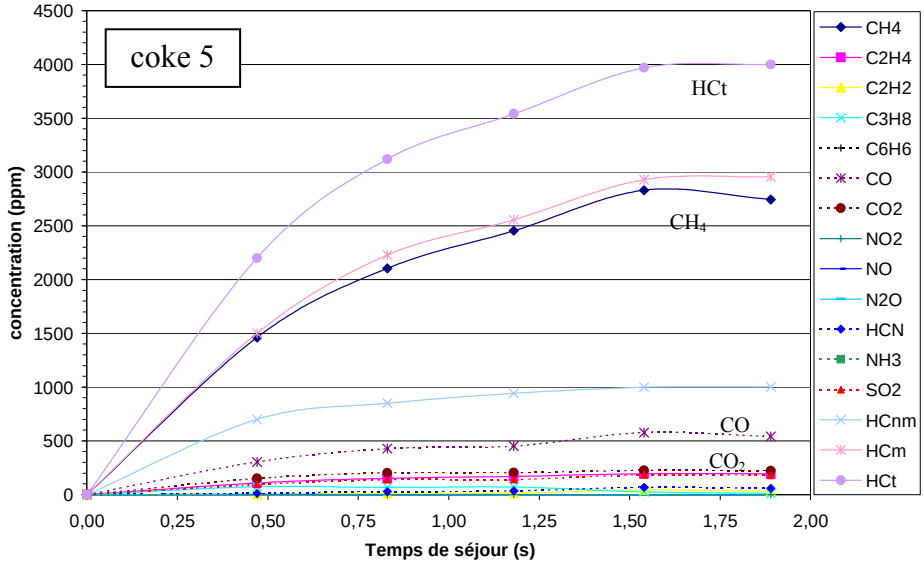
Les profils axiaux de la pyrolyse des cinq cokes de pétrole et du charbon sont présentés sur la Figure IV.2-1. La concentration de CH_4 est mesurée par deux techniques (FID et IRTF), ce qui permet de valider cette mesure.

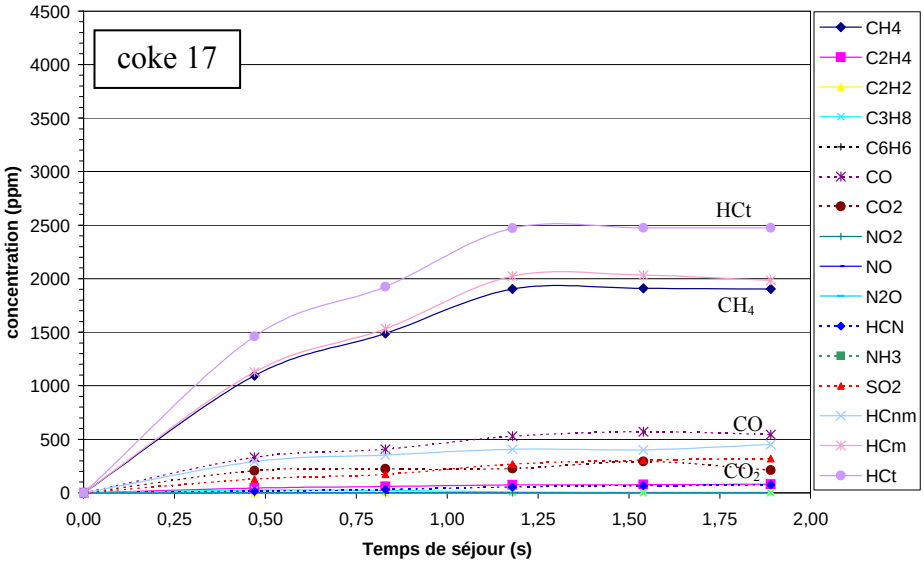
Dans les six profils présentés sur la Figure IV.2-1, la dévolatilisation est terminée avant 1,5s : un palier est atteint pour tous les gaz quantifiables. Cependant, la dévolatilisation est achevée à des temps de séjour différents suivant le combustible. Par exemple, le coke 15 et le charbon 1 semblent être ceux pour lesquels la dévolatilisation est la plus rapide car ils atteignent leur palier vers 0,8s. Les cokes 2 et 17 atteignent tous deux leur palier vers 1,2s, tandis que les cokes 5 et 13 l'atteignent vers 1,5s. La dévolatilisation en pyrolyse flash dure donc presque deux fois plus longtemps pour les cokes 5 et 13, que pour le coke 15 et le charbon 1.

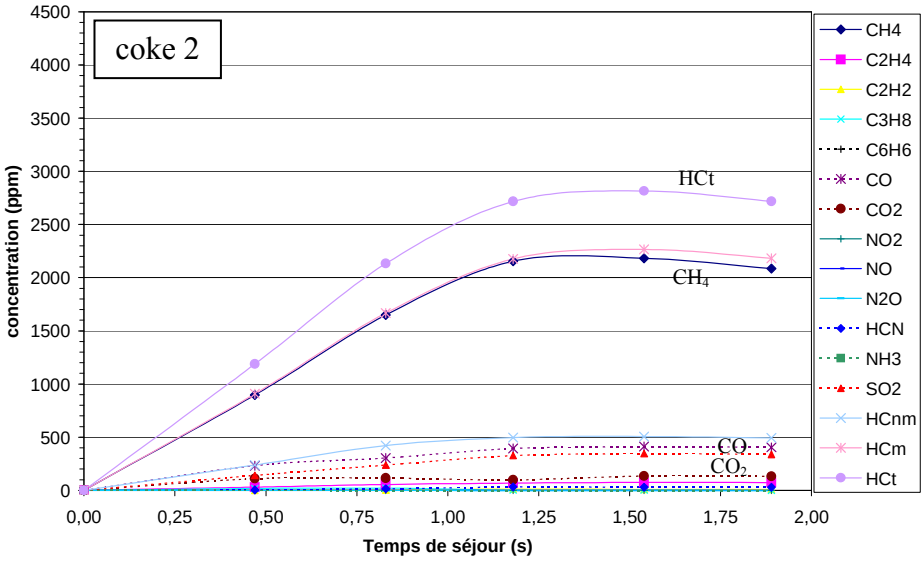
Dans le cas du charbon, la concentration en hydrocarbures totaux (HCt) atteint 8000ppm alors que celle-ci est comprise entre 2500 et 4000ppm seulement pour les cokes de pétrole. Seul le coke 15 présente de faibles quantités d'hydrocarbures totaux, avec une concentration de 90ppm au bout de 1,8s. Ce résultat s'explique en partie seulement par la faible teneur en matières volatiles de ce coke (5,17%), qui n'est cependant que de l'ordre de la moitié de celle des autres cokes, tandis que la quantité d'hydrocarbures totaux émise par le coke 15 ne représente que quelques pour-cent des quantités émises par les autres cokes. En ce qui concerne les cokes, l'espèce hydrocarbonée majoritaire est CH_4, tandis que dans le cas du charbon, l'écart de concentration entre les hydrocarbures totaux et le CH_4 est important, ce qui signifie que le CH_4 n'est pas l'espèce majoritaire. Notons que la confrontation des concentrations de CH_4 données par les deux analyseurs FID et IRTF valide la quantification de ce gaz.

Les concentrations en NO, N_2O, NO_2, et NH_3 ne sont quantifiables en aucun point du profil, et ce quel que soit le combustible pyrolysé. La seule espèce azotée quantifiable dans ces mesures est le HCN. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, Glarborg et al. [39] indiquent que, hormis N_2, HCN et NH_3 sont les deux espèces azotées principales des matières volatiles. Ils précisent que NH_3 est majoritaire en situation de chauffe lente, tandis que HCN est majoritaire en chauffe rapide, ce qui est le cas dans le RFE.

Profils gazeux pendant la dévolatilisation







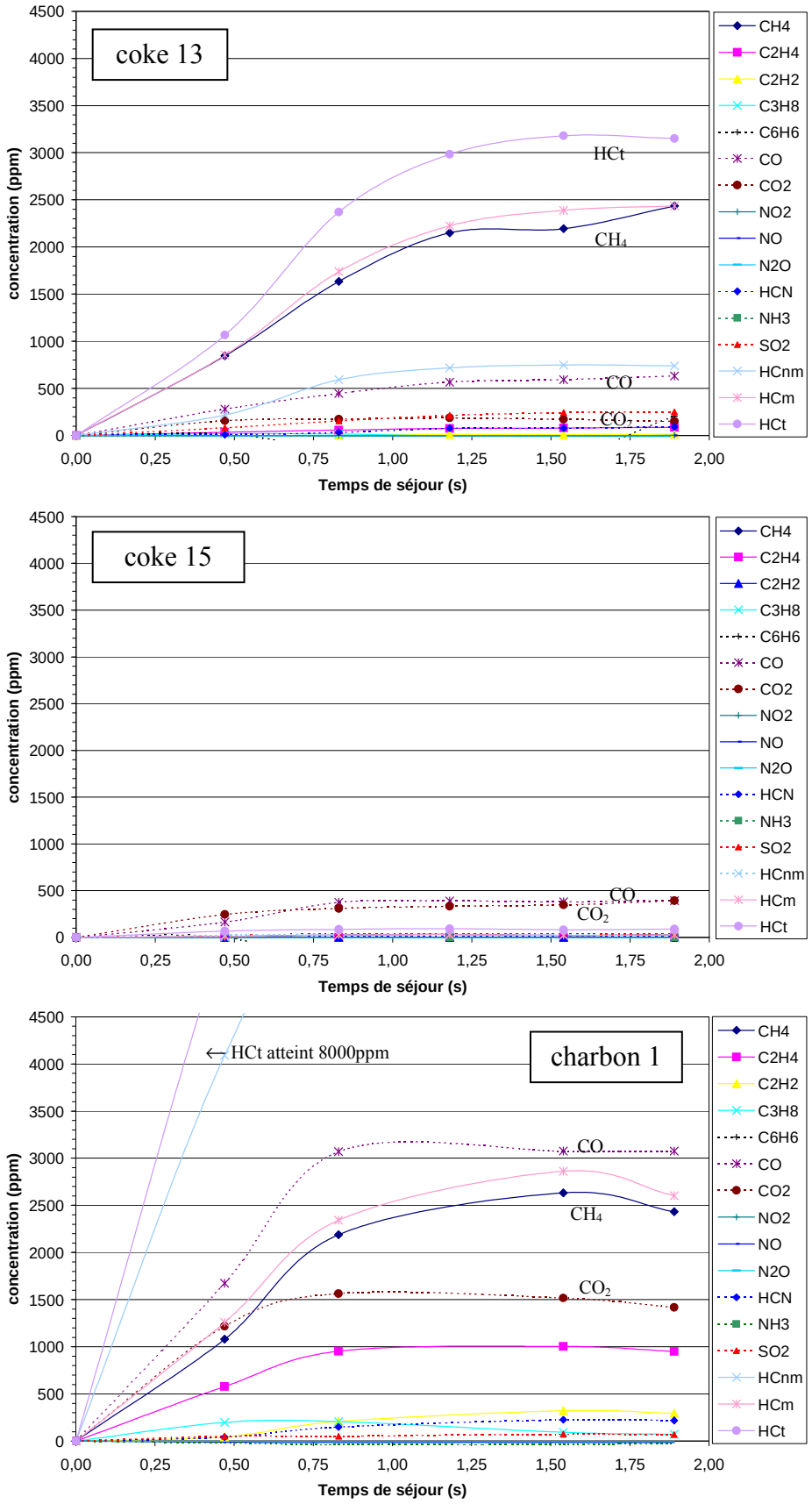


Figure IV.2-1 : Profils des concentrations des gaz mesurés lors de la pyrolyse en RFE des cokes 5, 17, 2, 13, 15, et du charbon 1 (HCm = hydrocarbures méthaniques ; HCnm = hydrocarbures non méthaniques, HCt = hydrocarbures totaux)

Les concentrations de CO_2 prennent des valeurs comprises entre 150ppm et 400ppm pour les cokes, et 1500ppm pour le charbon : il s'agit de valeurs faibles qui représentent des proportions peu importantes dans les matières volatiles.

Les concentrations de CO sont relativement proches dans le cas des cokes de pétrole : entre 400 et 650ppm. Dans le cas du charbon, cette concentration est beaucoup plus élevée avec des valeurs dépassant 3000ppm.

IV.2.2. Perte de masse

Nous souhaitons dans cette partie établir une répartition en masse des matières volatiles formées en fin de pyrolyse. A partir des résultats énoncés dans le paragraphe précédent, il est possible de calculer la perte de masse du solide occasionnée par le départ des espèces CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8, C_6H_6, CO, CO_2, NO, N_2O, NO_2, HCN, NH_3, SO_2. La perte de masse liée au départ des hydrocarbures autres que CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_8 et C_6H_6 peut être estimée sur la base de la quantité d'hydrocarbures totaux HCt si nous les assimilons tous à une espèce moyenne, que nous avons fixée comme étant du C_2H_6. Nous avons représenté l'évolution de la masse des particules en fonction de la distance à l'injection du combustible dans le réacteur sur la Figure IV.2-2 qui suit. Nous avons aussi porté (comme valeur de référence) la perte de masse qu'occasionne une dévolatilisation lente (selon la norme) pour chaque combustible (droites horizontales).

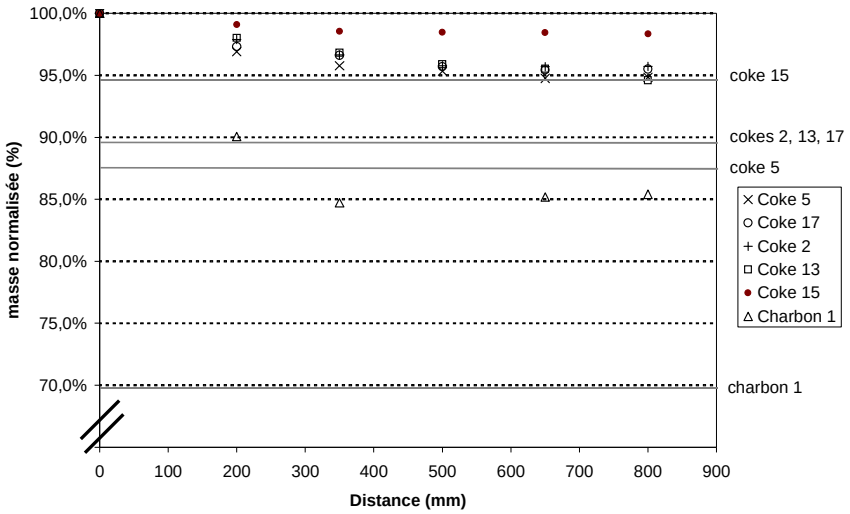


Figure IV.2-2 : Masse des 6 combustibles pendant la dévolatilisation flash dans le réacteur à flux entraîné ; les droites indiquent les pertes de masses obtenues selon la normes en chauffe lente

Il apparaît nettement sur la Figure IV.2-2 que, comme dans le cas de l'essai normalisé, la perte de masse du charbon est plus importante que celle des cokes de pétrole.

Par comparaison des pertes de masse expérimentales aux valeurs obtenues par la norme (en chauffe lente), il apparaît que les espèces ici quantifiées ne représentent que 30 à 45% de la masse perdue par dévolatilisation pour les cokes, et environ 50% pour le charbon.

Nous cherchons à présent à établir une répartition de la perte de masse totale sur chacun des composés quantifiés. Cependant, les indications données dans le Chapitre III précisent qu'il ne nous est pas possible de connaître la perte de masse totale occasionnée par la pyrolyse. Des rapports de 1,2 à 1,5 entre les pertes de masse obtenues lors de la pyrolyse flash et la pyrolyse lente sont très classiques dans la littérature (cf § I.4–2) pour les charbons. Dans le cas des cokes de pétrole, nous ne connaissons pas la différence de perte de masse entre la pyrolyse rapide et la pyrolyse lente. Nous faisons ici l'hypothèse que la perte de masse totale lors des pyrolyses flash est égale à la perte de masse occasionnée par une pyrolyse lente. Il apparaîtra donc une quantité appelée « complément à matières volatiles normes » dans la répartition. Les espèces concernées par cette appellation sont notamment :

- les goudrons dont on sait qu'ils condensent en partie dans la canne d'échantillonnage ;
- N_2 ;
- H_2 et H_2O.

Nous avons représenté dans les diagrammes sectoriels qui suivent (Figure IV.2-3) les répartitions massiques des différentes espèces obtenues sous les hypothèses précédentes.

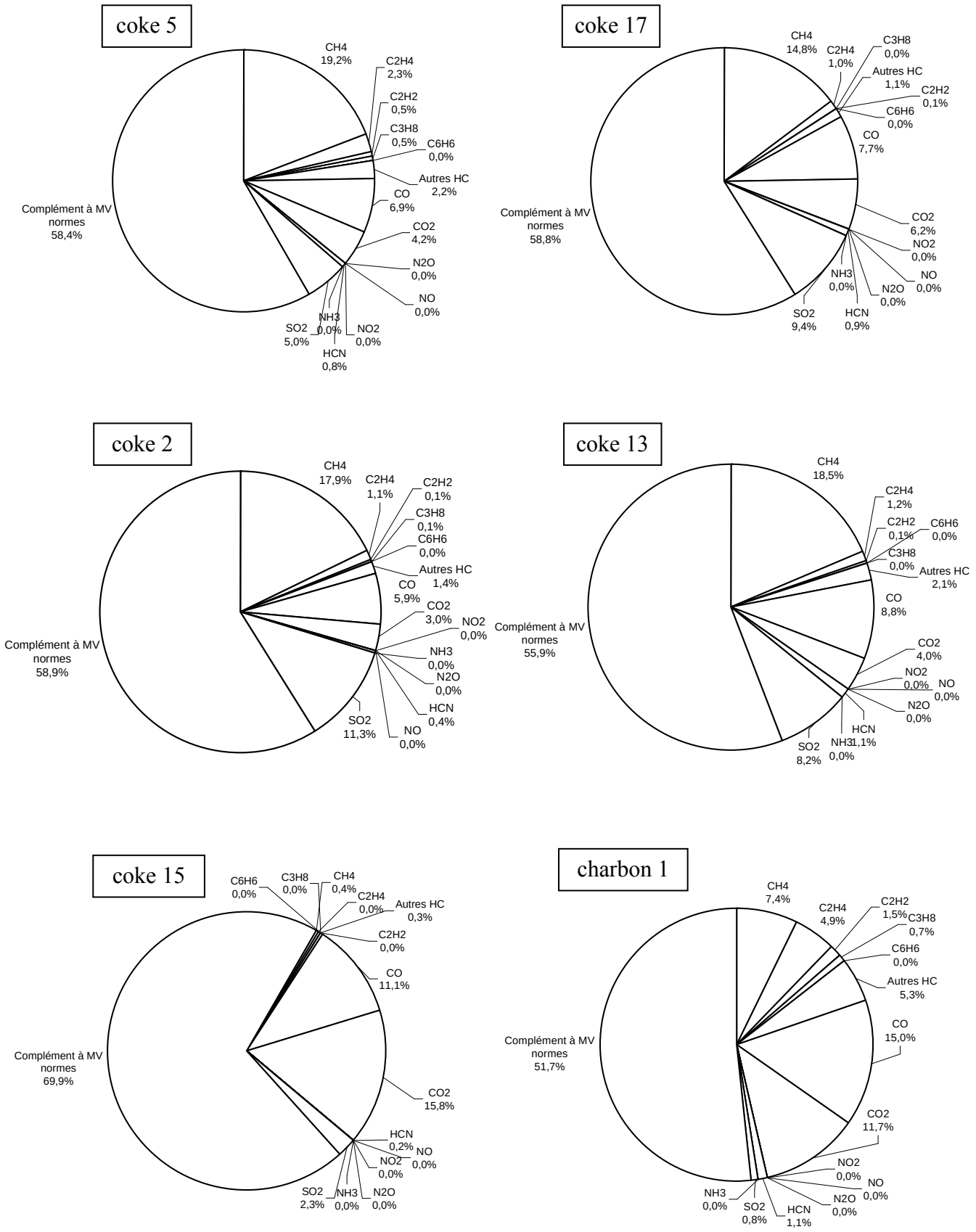


Figure IV.2-3 : Répartition en masse des matières volatiles : coke 5, 17, 2, 13, 15, et charbon 1

Les « compléments à MV normes » varient pour les cokes de pétrole entre 59,9% et 85,7% de la perte de masse par dévolatilisation ce qui représente des proportions très importantes. Cette masse est probablement majoritairement composée de carbone : en effet, les espèces constituants les goudrons sont sûrement des hydrocarbures lourds dans lesquels le carbone représente l'essentiel de la masse.

Le CH_4 est l'espèce hydrocarbonée majoritaire pour les cokes de pétrole. En effet, il représente généralement 80% des hydrocarbures émis. Les autres hydrocarbures analysés permettent d'identifier plus de 90% des hydrocarbures prélevés. Le CH_4 ne représente que 33% des hydrocarbures émis par le charbon ; une part plus importante des hydrocarbures (27%) n'est pas identifiée. Le benzène présente des quantités très faibles dans nos conditions expérimentales.

Les mesures de SO_2 présentent dans tous les cas des valeurs faibles. Toutefois, nous pouvons noter que les quantités de SO_2 émises semblent proportionnelles à la perte de masse et au taux de soufre du combustible. Pour vérifier ceci, nous avons tracé les émissions de SO_2 en fonction du produit %MV . %S, où %MV est le taux de matières volatiles, et %S le taux de soufre du combustible.

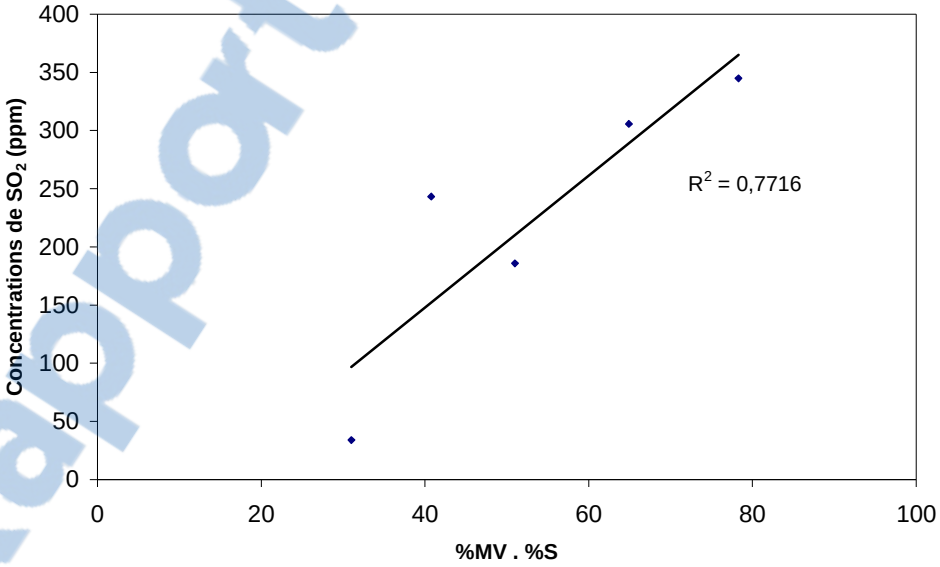


Figure IV.2-4 : Emissions de SO_2 en fonction du produit %MV.%S

La Figure IV.2-4 met en évidence la validité de notre hypothèse : dans nos conditions expérimentales, le soufre du combustible est dégagé pendant la dévolatilisation au prorata de la masse perdue et de la quantité de S initialement présente.

Rapport-Gratuit.com

IV.2.3. Répartition de l'azote du combustible

La répartition de l'azote entre les matières volatiles et le résidu solide est décrite dans la littérature à partir de coefficients présentés sur la figure II.2.3. Cette répartition est fondamentale dans la compréhension de la chimie du NO. Cependant, elle n'a été étudiée que pour des charbons ; nous cherchons à la caractériser pour nos combustibles.

L'analyse de deux des chars récoltés à la suite de la pyrolyse dans le réacteur à flux entraîné est donnée dans le Tableau IV.2-1. Remarquons que les taux de matières volatiles après pyrolyse ne sont pas nuls ; il est classique d'obtenir ce résultat.

		C	H	O	N	S	cendres	Total	matières volatiles
Unité		%	%	%	%	%	%	%	%
Coke 5	naturel	87,1	3,9	2,4	2,0	4,00	1,25	100,65	12,63
	pyrolysé	87,1	1,4	-	1,8	4,34	1,3	95,94	8,7
Charbon 1	naturel	67,0	4,5	11,3	1,9	0,24	13,23	98,17	30,67
	pyrolysé	71,0	1,1	-	2,1	0,32	18,4	92,92	16,6

Tableau IV.2-1 : Analyses du coke 5 et du charbon 1 avant et après pyrolyse flash

Rappelons que nous faisons l'hypothèse que la perte de masse totale lors de la pyrolyse flash est égale à la perte de masse occasionnée par une pyrolyse lente. Le taux d'azote dégagé avec la totalité des matières volatiles est donc dans notre cas :

$$\text{Taux de N partant avec MV} = 1 - \frac{m_{N_{char}}}{m_{N_i}}$$

où m_{Ni} est la masse d'azote du combustible avant pyrolyse, m_{Nchar} est la masse d'azote du combustible après pyrolyse. Nous obtenons (Tableau IV.2-2) :

	coke 5	charbon 1
Perte de masse pendant la dévolatilisation (normes)	12,63 %	30,67 %
Taux de N partant avec les matières volatiles	**21,37 %**	**23,37 %**

Tableau IV.2-2 : Fraction de la quantité totale d'azote du combustible qui part avec les matières volatiles pendant la dévolatilisation

Le Tableau IV.2-2 met en évidence que, dans les conditions de pyrolyse appliquées ici à nos combustibles (atmosphère N_2, chauffe rapide, température maximale de 900°C), moins du

quart de l'azote total contenu dans le solide est dégagé avec les matières volatiles, et par conséquent, trois quart de l'azote reste dans le résidu carboné. Il apparaît également qu'il n'y a pas une grande différence dans la répartition de l'azote entre le coke de pétrole et le charbon : les résultats sont proches dans les deux cas, malgré la quantité de matière volatiles nettement plus importante pour le charbon (30,67%) que pour le coke (12,63%). Ces taux de N dégagés avec les matières volatiles seront utilisés dans la modélisation ultérieure (Chapitre V).

Nous réalisons un bilan de masse sur l'azote du combustible. Rappelons que la seule espèce azotée quantifiable des matières volatiles est le HCN. Nous indiquons dans le Tableau IV.2-3 le résultat des différentes quantifications sur les espèces azotées ici rapportées à 100g de combustible initial.

Pour 100g de combustible initial	**coke 5**		**charbon 1**	
	masse	taux	masse	taux
1 – masse de N du combustible brut	2,0 g	100 %	1,9 g	100 %
2 – masse de N du char (après pyrolyse)	1,57 g	78,5 %	1,46 g	76,8 %
3 – masse de HCN dégagée	0,098 g	4,9 %	0,33 g	17,4 %
4 – masse de NH_3 + NO + N_2O + NO_2 dégagés	<0,01 g	< 0,5 %	<0,07 g	<3,7 %
5 – complément (N_2 et N-goudrons)	0,33 g	16,5 %	0,04 g	2,1 %

Tableau IV.2-3 : bilan massique sur l'azote du coke 5 et du charbon 1

Il apparaît dans ce tableau que 16,5% et 2,1% de l'azote total respectivement du coke et du charbon sont dégagés pendant la dévolatilisation et ne sont pas quantifiés. Ces quantités d'azote se retrouvent alors sous forme de N_2 et/ou sous forme d'azote contenu dans les goudrons.

On remarque aussi que l'espèce HCN représente 4,9% de l'azote total du coke, tandis que les autres espèces azotées quantifiées présentent des concentrations faibles. Ainsi, seulement le quart de l'azote du coke dégagé pendant la dévolatilisation est quantifié. La majorité (environ ¾) de l'azote du coke dégagé pendant la dévolatilisation est sous forme de N_2 et/ou sous forme d'azote contenu dans les goudrons.

En ce qui concerne le charbon, l'espèce HCN représente 17,4% de l'azote total du charbon, tandis que les autres espèces azotées ont des concentrations faibles. Dans ce cas, la majorité de l'azote du charbon dégagé pendant la dévolatilisation est quantifié, et seulement le quart de l'azote est sous forme de N_2 et/ou sous forme d'azote contenu dans les goudrons.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Contrairement au coke, l'espèce HCN est donc l'espèce azotée majoritaire des matières volatiles du charbon.

IV.3. Réactions en phase homogène

Le NO produit peut réagir en phase gazeuse homogène avec les autres espèces présentes. Comme nous l'avons déjà précisé dans le Chapitre II, les informations fournies par la littérature indiquent que NO est majoritairement réduit en phase gaz par réaction avec des hydrocarbures d'une part, et avec CO d'autre part.

De plus, d'un point de vue industriel, il est important de connaître l'origine de la réduction des oxydes d'azote lors de l'utilisation du procédé Minox. En effet, le principe de ce dernier réside essentiellement dans la présence d'une longue zone dont l'atmosphère est réductrice. Cette dernière permet d'une part de limiter l'oxydation de l'azote par l'absence d'oxygène, et d'autre part de réduire le NO précédemment formé par certaines espèces gazeuses. On a coutume de penser que c'est le CO, en grande concentration dans les atmosphères réductrices, qui engendre la réduction du NO. Un autre courant d'idées apporte que le CO n'est qu'un indicateur de la pauvreté de l'atmosphère en oxygène, et que ce sont les radicaux hydrocarbonés imbrûlés qui réagissent avec le NO. Afin d'éclaircir ce point, nous avons réalisé des expériences spécifiques à ce type de réactions dans le réacteur à flux entraîné.

Nous avons donc introduit dans le réacteur à 900°C un mélange gazeux contenant de l'azote additionné parfois de NO seul, et parfois d'un mélange de NO avec du CO ou avec des hydrocarbures. Les gaz sont échantillonnés au bas du réacteur (après un temps de séjour connu).

Nous avons remplacé le dôme de dispersion des particules par une pièce cylindrique (alimentateur) centrée sur la canne d'alimentation. Six tubes recourbés à contre-sens de l'écoulement permettent de répartir les gaz injectés dans la section du réacteur. Cet alimentateur est présenté sur la Figure IV.3-1.

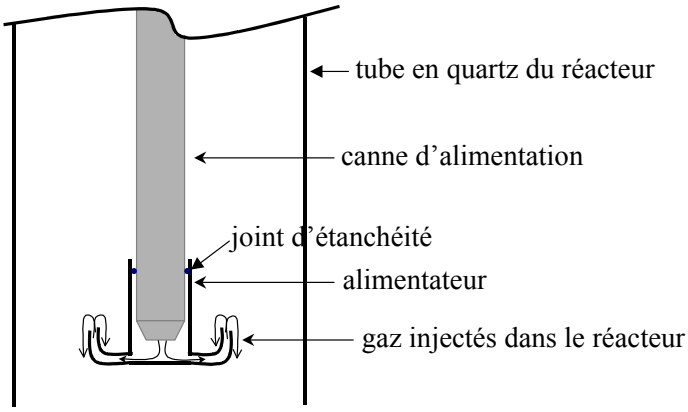


Figure IV.3-1 : Alimentateur en gaz dans le RFE

IV.3.1. Réaction NO + CO

Dans le RFE à 900°C, nous injectons alternativement les mélanges présentés Figure IV.3-2. Dans tous les cas, nous mesurons la concentration de NO au bas du réacteur (après réaction éventuelle). Les résultats sont donnés sur la Figure IV.3-2.

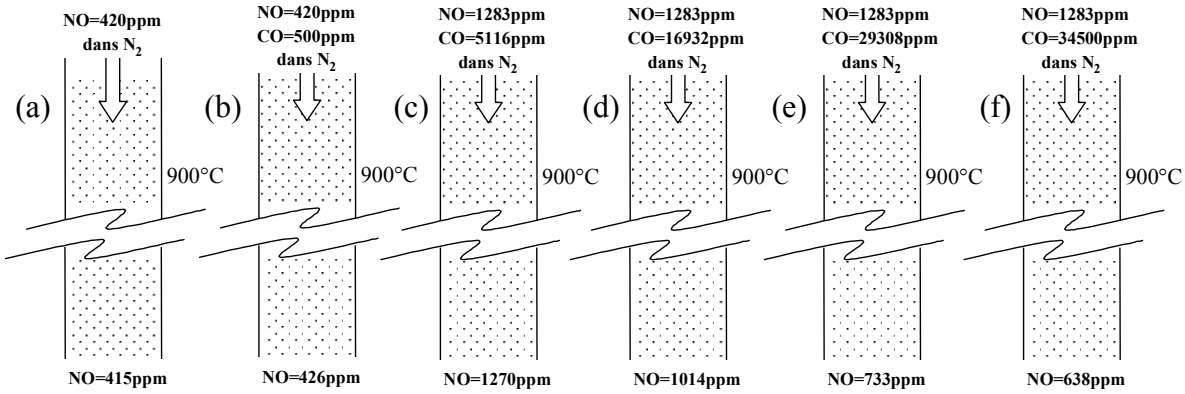


Figure IV.3-2 : Injection dans le réacteur à 900°C de (a) NO dans N_2, et (b), (c), (d), (e), (f) de NO+CO dans N_2 et échantillonnage après un temps de séjour de 2,51s

Tout d'abord, dans l'expérience (a), nous injectons un mélange de NO dans N_2 dans le réacteur. Nous constatons que la concentration en NO à la sortie du réacteur est identique à celle introduite en entrée, ce qui indique d'une part que NO est stable à 900°C, et d'autre part qu'il ne réagit pas avec le tube en quartz du réacteur. Ce résultat est en accord avec la littérature. La réaction entre NO et CO décrite dans l'équation (II-14) n'est pas, selon la littérature (Zevenhoven et al. [118] et Aarna et Suuberg [4]), catalysée par un réacteur en quartz, au moins jusqu'à une température de 1000°C.

Dans un second temps, l'expérience (b) a été réalisée, dans laquelle on fait interagir 420ppm de NO avec 500ppm de CO. Elle a été renouvelée deux fois, et pour deux temps de séjour différents (2,51s et 0,28s). Dans ces quatre cas, nous n'avons pas constaté de réduction du NO.

Nous avons alors réalisé d'autres expériences (c, d, e, f) où la concentration initiale de CO est beaucoup plus élevée. Pour 0,5% de CO en entrée, il n'y a pas de réduction significative du NO par le CO en phase gaz. C'est à partir de l'expérience dans laquelle 1,7% de CO est injecté en entrée que la dégradation a lieu, entraînant 21% de réduction du NO. Lorsque l'on injecte 2,9% ou 3,5% de CO dans le réacteur, on constate respectivement 43% et 50% de réduction du NO initialement présent.

La réaction de NO avec CO a été étudiée par Chan et al. [17]. Ils ont réalisé des expériences entre 600 et 800°C et pour différentes concentrations de NO et de CO, et ont noté que lorsque le rapport CO/NO augmente, la réduction du NO augmente. Nous avons montré que, dans nos conditions expérimentales, cette réaction est négligeable pour de faibles concentrations en CO, mais peut entraîner jusqu'à 50% de réduction du NO pour de fortes concentrations de CO, ce qui est en accord avec la littérature.

IV.3.2. Réaction NO + hydrocarbures

Dans le RFE à 900°C, nous injectons alternativement les mélanges présentés Figure IV.3-3, sur laquelle les concentrations de NO en sortie de réacteur sont indiquées.

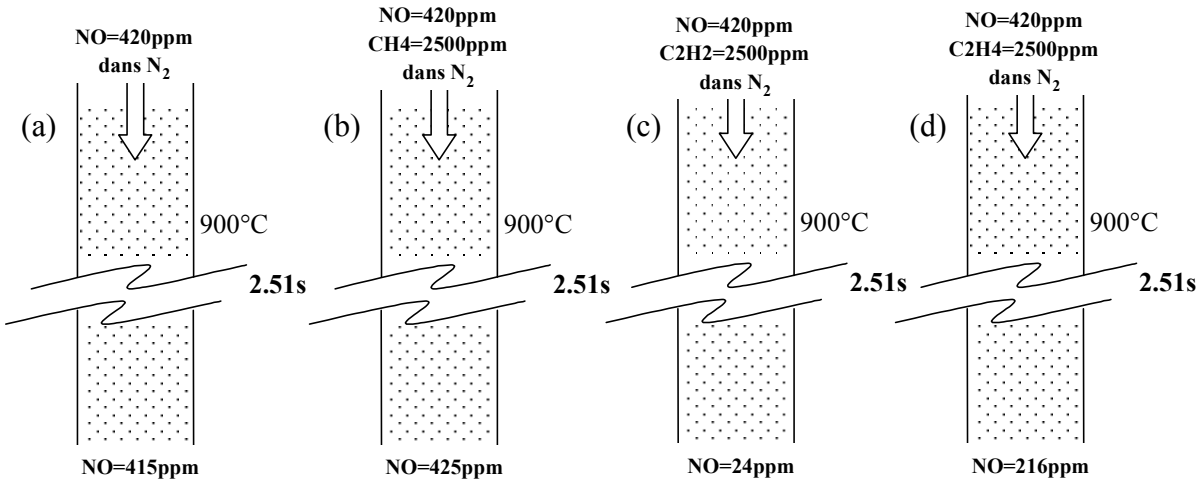


Figure IV.3-3 : Injection dans le réacteur à 900°C de (a) NO dans N_2, (b) de NO+CH_4, (c) de NO+C_2H_2, et (d) de NO+C_2H_4 dans N_2

Nous constatons :

- que CH_4 n'interagit pas avec NO (dans les conditions opératoires indiquées) ;
- que C_2H_2 et C_2H_4 réduisent fortement les quantités de NO.

L'espèce CH_4 est connue pour être stable à ces températures ; par contre, il est possible que les hydrocarbures plus lourds subissent un craquage thermique qui engendre des espèces radicalaires nécessaires à ce type de réaction.

Les concentrations en hydrocarbures mesurées pendant la dévolatilisation ont été indiquées dans le paragraphe IV.2.1. Les concentrations de CH_4 peuvent atteindre des valeurs comparables à celle utilisée lors de l'expérience (b) tandis que les concentrations de C_2H_2 et de C_2H_4 mesurées pendant la dévolatilisation sont généralement plus faibles (respectivement entre 0 et 320ppm, et entre 2 et 1000ppm) que celles utilisées lors des expériences (c) et (d) (2500ppm). Nous avons vu de plus que CH_4 est l'espèce hydrocarbonée majoritaire lors de la dévolatilisation des cokes de pétrole : la réduction du NO par des réactions en phase homogène avec des hydrocarbures sera alors probablement plus importante pour le charbon (37% de CH_4, 25% de C_2H_4 et 7,5% de C_2H_2 des hydrocarbures des matières volatiles) que pour les cokes (≈80% de CH_4, ≈5% de C_2H_4, et ≈0,5% de C_2H_2 des hydrocarbures des matières volatiles).

IV.3.3. Simulations numériques

Les expériences réalisées précédemment dans le réacteur à flux entraîné peuvent être simulées numériquement à l'aide du logiciel de cinétique chimique Chemkin [58]. Le schéma chimique employé dans ces simulations est celui de Miller et Bowman [79]. Il est détaillé dans l'Annexe 4 et la méthode de résolution numérique est décrite dans le Chapitre V. Nous faisons l'hypothèse d'un réacteur piston pour la section de l'écoulement (centrée sur l'axe du réacteur) que nous échantillonnons.

Les simulations des expériences précédentes pour une même température de réacteur (900°C) et avec le même temps de séjour, donnent des évolutions suivantes (Figure IV.3-4) :

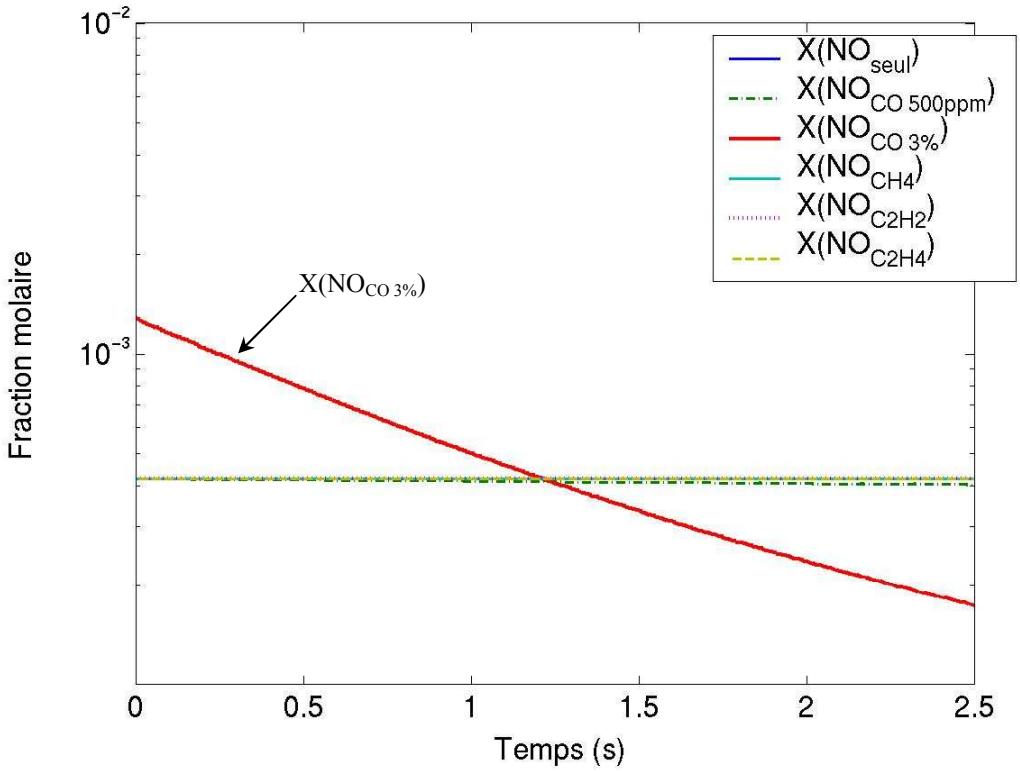


Figure IV.3-4 : Simulations numériques des expériences en phase gazeuse homogène

Sur la Figure IV.3-4, nous avons tracé les concentrations de NO injecté :

- seul dans le réacteur (concentration identique à l'expérience : 420ppm) ;
- avec CO (2 concentrations initiales : 500ppm de CO avec 420ppm de NO ; 3% de CO avec 1283ppm de NO) ;
- avec CH_4 : concentration identique à l'expérience (2500ppm) ;
- avec C_2H_2 : concentration identique à l'expérience (2500ppm) ;
- avec C_2H_4 : concentration identique à l'expérience (2500ppm).

Selon Chemkin, NO seul, ou injecté avec du C_2H_2, ou du C_2H_4 ne réagit pas. Le schéma cinétique utilisé dans notre simulation (décrit en Annexe 4) ne prédit donc pas les résultats obtenus lors des expériences. Nous avons testé un autre schéma (GRI 2.1 auquel la chimie des NO_X a été ajoutée) : il indique les mêmes résultats. Nous nous plaçons en utilisateurs de schémas cinétiques ; à notre connaissance, aucun schéma ne prend en compte parfaitement les mécanismes radicalaires qui interviennent dans ce genre de réactions.

En ce qui concerne les interactions NO avec CO :

- pour une concentration de 500ppm de CO, il y a une légère réduction du NO de l'ordre de 20ppm ;
- pour une concentration de 3% de CO, il y a une forte chute de la concentration de NO : la réduction du NO est de 86% au bout de 2,5s. Ce chiffre peut être comparée de façon satisfaisante avec les 50% de réduction obtenus expérimentalement.

IV.4. Oxydation du résidu carboné

La dévolatilisation est suivie de la réaction d'oxydation du résidu carboné par l'oxygène de l'environnement gazeux. L'étude de cette réaction présente deux intérêts :

- d'une part, l'oxydation du char est un phénomène limitant la combustion, car elle est lente comparée aux réactions en phase gaz. C'est pourquoi, la connaissance de la cinétique d'oxydation d'un combustible est essentielle en milieu industriel dans le choix du combustible lors de son achat ;
- d'autre part, cette réaction est fondamentale dans le processus de formation des oxydes d'azote.

Nous avons caractérisé cette réaction selon deux approches :

- l'ATG est utilisée pour caractériser les cinétiques intrinsèques d'oxydation de tous les cokes de pétrole à basse température : en effet, la vitesse de chauffe étant faible (quelques K/min), les réactions se déroulent à des températures basses ;
- le Réacteur à Flux Entraîné est utilisé pour caractériser les cinétiques intrinsèques d'oxydation des cokes de pétrole à haute température : dans ce cas, les vitesses de chauffe élevées font que les réactions se déroulent à haute température.

IV.4.1. Cinétique d'oxydation du char en ATG

Le protocole expérimental ainsi que la méthode de calcul des cinétiques d'oxydation de chars a été décrite dans le Chapitre III. Pour mémoire, elle est basée sur les calculs d'une part de la concentration réelle en oxygène à la surface du lit de combustible dans le creuset, et d'autre part sur la pénétration de l'oxygène dans le lit lui-même.

En utilisant cette méthode de correction, nous avons accès à la cinétique intrinsèque d'oxydation des résidus carbonés des 22 cokes de pétrole. Le modèle cinétique adopté est (cf Chapitre I) :

$$\frac{dm_C}{dt} = -\ \eta . k_{oxC} . m_C . S_{sp} . P_{O_2}^n \quad \text{avec} \quad k_{oxC} = A_{oxC}\ e^{-\frac{E_{aoxC}}{RT}}$$

Les réactivités obtenues pour les 22 cokes s'étalent sur un rapport de 20. Ce résultat nouveau montre que les cokes de pétrole présentent des réactivités relativement groupées, étant données les grandes disparités qui peuvent exister pour des charbons (plusieurs décades). Les valeurs de « k » à 700K sont retenues pour une recherche de corrélations réalisée dans le Chapitre V. Elles sont indiquées dans le Tableau IV.4-1 qui suit, et nommées « k_{ATG} ». Notons que les énergies d'activation sont proches pour tous les cokes étudiés.

Les constantes de vitesse sont représentées sur la Figure IV.4-1. Une synthèse des cinétiques d'oxydation des carbones de natures très variées est donnée dans la littérature par Smith et al. [93]. Celui-ci propose la relation suivante, qui a été représentée sur la Figure IV.4-1. Cette relation est une moyenne des valeurs qu'il a relevé ; l'ensemble des carbones se place dans une fourchette de 3 décades centrée autour de cette moyenne.

$$k_{oxC} = 3050\ \exp\left(-\frac{179400}{R\ T}\right)$$

Nom du coke	k_{ATG} ($kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$) à 700K	A ($kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$)	Ea (J/mol)
Coke 1	$3,507.10^{-7}$	$1,258.10^{11}$	$2,350.10^{5}$
Coke 2	$2,048.10^{-7}$	$1,952.10^{9}$	$2,150.10^{5}$
Coke 3	$2,770.10^{-7}$	$1,342.10^{10}$	$2,240.10^{5}$
Coke 4	$2,020.10^{-7}$	$4,575.10^{9}$	$2,200.10^{5}$
Coke 5	$8,923.10^{-7}$	$2,471.10^{12}$	$2,450.10^{5}$
Coke 6	$2,269.10^{-7}$	$3,477.10^{10}$	$2,300.10^{5}$
Coke 7	$2,466.10^{-7}$	$1,220.10^{8}$	$1,950.10^{5}$
Coke 8	$5,019.10^{-7}$	$4,804.10^{10}$	$2,260.10^{5}$
Coke 9	$5,660.10^{-7}$	$2,440.10^{12}$	$2,490.10^{5}$
Coke 10	$6,500.10^{-7}$	$5,871.10^{8}$	$2,000.10^{5}$
Coke 11	$4,378.10^{-7}$	$2,562.10^{9}$	$2,100.10^{5}$
Coke 12	$5,085.10^{-7}$	$9,608.10^{10}$	$2,300.10^{5}$
Coke 13	$1,620.10^{-6}$	$1,708.10^{15}$	$2,800.10^{5}$
Coke 14	$5,622.10^{-7}$	$9,516.10^{12}$	$2,560.10^{5}$
Coke 15	$6,873.10^{-8}$	$2,745.10^{11}$	$2,500.10^{5}$
Coke 16	$3,217.10^{-7}$	$6,863.10^{10}$	$2,320.10^{5}$
Coke 17	$1,100.10^{-6}$	$9,394.10^{8}$	$2,000.10^{5}$
Coke 18	$5,930.10^{-7}$	$7,320.10^{13}$	$2,670.10^{5}$
Coke 19	$2,599.10^{-7}$	$7,000.10^{11}$	$2,470.10^{5}$
Coke 20	$3,321.10^{-7}$	$1,217.10^{12}$	$2,480.10^{5}$
Coke 21	$9,327.10^{-7}$	$3,050.10^{11}$	$2,330.10^{5}$
Coke 22	$4,577.10^{-7}$	$8,540.10^{9}$	$2,170.10^{5}$

Tableau IV.4-1 : Constante de vitesse à 700K, facteur préexponentiel, et énergie d'activation obtenus en ATG pour chaque coke de pétrole

RapportGratuit.com

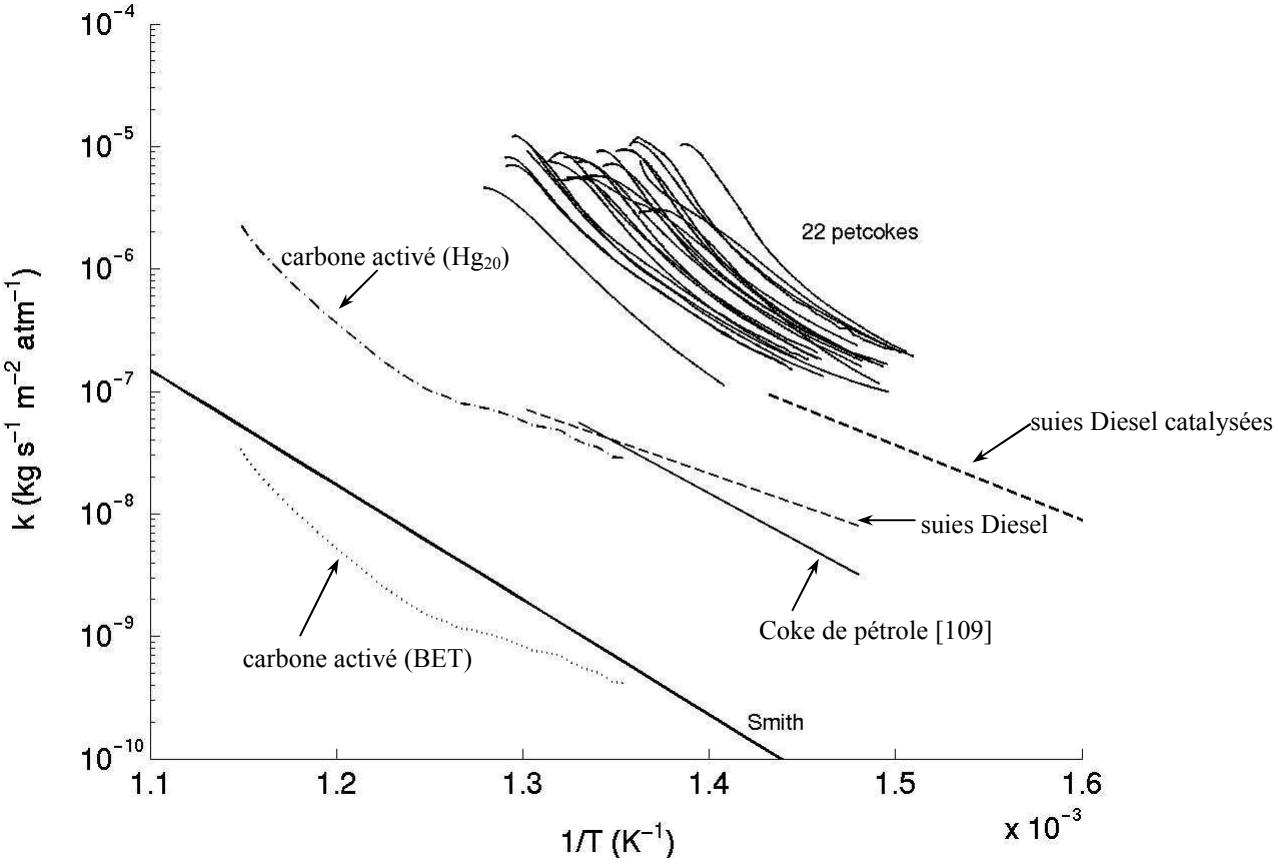


*Figure IV.4-1 : Synthèse des réactivités des combustibles à l'oxygène : (...) carbone activé avec surface BET ; (-.) carbone activé avec surface Hg_{20} ; (-) coke de pétrole [109] ; (--) suies Diesel non catalysées [5] ; (**--**) suies Diesel catalysées [5]*

Les cokes sont 1000 à 10000 fois plus réactifs à l'oxygène que la réactivité moyenne donnée par Smith. Nous avons cherché à expliquer ce phénomène. La réponse a été trouvée au travers de deux considérations ; les résultats suivants ont fait l'objet d'une publication [89].

Dans un premier temps nous considérons la question de la surface réactive du char. Comme discuté au Chapitre II, il apparaît que la BET n'est pas la seule méthode de mesure de la surface mise en jeu dans la réaction. Les travaux les plus récents indiquent que les pores de diamètre inférieur à 10 ou 20nm ne participent pas à la réaction [3]. Nous avons donc déterminé la surface des pores de diamètre supérieur à 20nm, appelée Hg_{20}, par porosimètre à mercure (cf § III.8.1.c).

Nous avons représenté sur la Figure IV.4-1 les valeurs d'un combustible de référence, un carbone activé (combustible de laboratoire : Prolabo), que nous avons aussi caractérisé par des pointillés lorsque la surface mise en jeu dans la réaction est la surface BET, et par des traits-points lorsque la surface réactive est la surface Hg_{20}.

En ce qui concerne le carbone activé, la surface Hg_{20} vaut 12,9m^2/g, alors que la surface BET est de 890m^2/g.

	BET	Hg_{20}	C	H	O	N	S	cendres	Total	MV
	m^2/g	m^2/g	%	%	%	%	%	%	%	%
Carbone activé	890,0	12,89	85,9	0,6	-	0,5	0,11	2,7	89,81	17,7

Tableau IV.4-2 : Analyses élémentaire et ultime du carbone activé : en %, sauf BET en m^2/g

D'autre part, les résultats obtenus dans la littérature pour un coke de pétrole sont donnés sur cette figure [109] ; la réactivité a été calculée à partir de la surface des pores de diamètre supérieur à 6,4nm mesurée au porosimètre à mercure. Les suies [5] sont une forme de carbone non poreux ; elles ont pour nous l'avantage de présenter une surface réactive bien connue : leur surface extérieure. C'est celle-ci qui a été utilisée par les auteurs pour le calcul de la réactivité que nous avons reportée sur la figure.

Si on considère les surfaces spécifiques BET, le carbone activé est très éloigné des suies [5] et du coke de pétrole. Si on considère la surface réactive Hg_{20}, le carbone activé rejoint les suies. Il apparaît que l'utilisation de Hg_{20} comme surface réactive « regroupe » les réactivités du coke de la littérature, du carbone activé et des suies. Ce résultat porte donc à penser que la surface Hg_{20} est un meilleur indicateur de la surface réactive réelle des chars que la surface BET qui la surestime. Rappelons que dans le cas des cokes de pétrole, la différence entre la surface Hg_{20} et la surface BET n'est pas significative : ceci indique qu'ils ne présentent pas de micro-porosités.

Quelle que soit la surface réactive prise en compte, nos cokes de pétrole apparaissent toujours 10 à 500 fois plus réactifs que le carbone activé, les suies ou le coke des auteurs précédents. Nous avons dans un second temps cherché l'explication dans des considérations d'effet catalytique des cendres et des métaux. Les cokes de pétrole contiennent peu de cendres ; cependant, les teneurs en métaux connus pour leur effet catalytique sont élevées, comme le montre le Tableau III.8-2. A noter qu'il n'est pas mentionné la présence de vanadium dans le coke servant de référence [109].

Les cokes sélectionnés pour l'analyse ont été choisis pour couvrir la plage de réactivités relevée. Si nous portons les teneurs en métaux en fonction de la réactivité (à 700K, k_{ATG}), nous obtenons la courbe de la Figure IV.4-2. Elle montre clairement que les cokes sont d'autant plus réactifs que leur teneur en vanadium est élevée. Il est donc probable que l'effet catalytique de ce métal soit à l'origine des réactivités particulièrement élevées des cokes de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

cette étude. Ceci est confirmé par les résultats de Ahlström et al. [5], qui a comparé la réactivité des suies seules ou catalysées par du vanadium : la catalyse augmente d'un facteur 10 la vitesse de combustion. Dans le cas des cokes, le vanadium est intimement mélangé au coke puisque celui-ci est passé par une phase plastique au cours de sa fabrication. Ce mélange intime est probablement à l'origine d'un effet catalytique du vanadium plus important dans le cas des cokes de pétrole que dans le cas des suies.

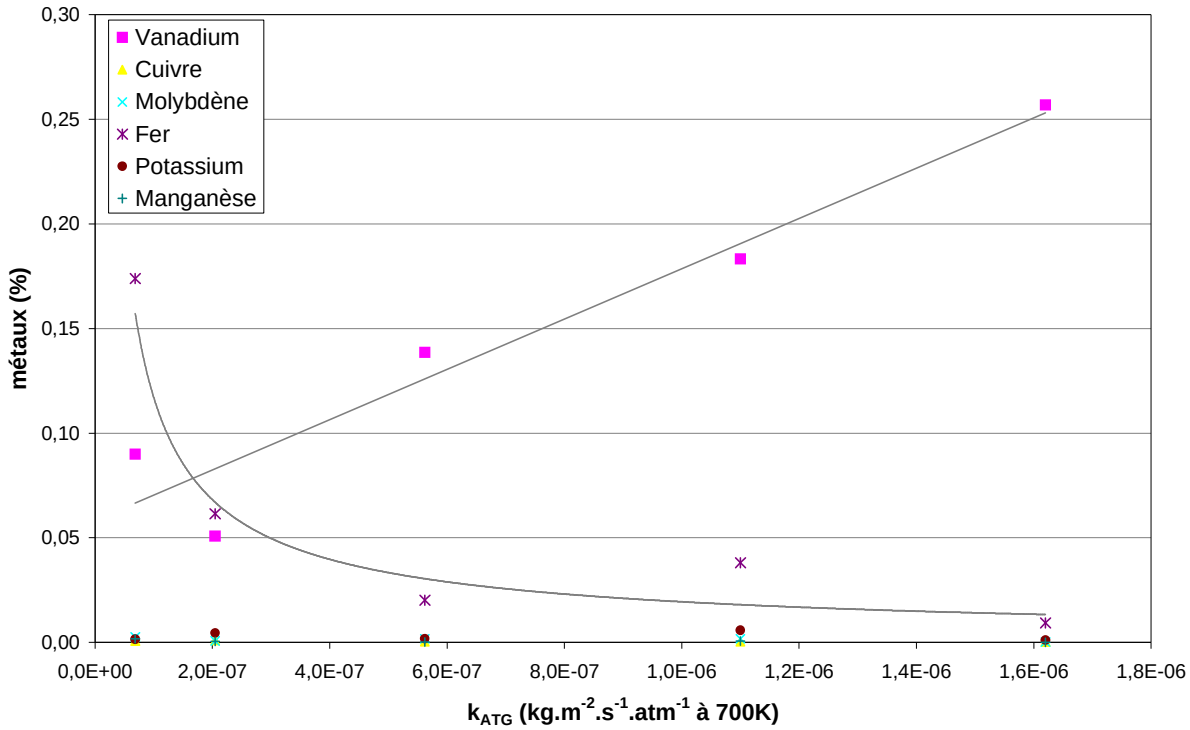


Figure IV.4-2 : Taux de métaux (% en masse de combustible) en fonction de la réactivité à 700K à l'oxygène du char en ATG

IV.4.2. Cinétique d'oxydation du char en Réacteur à Flux Entraîné

La méthode de détermination des paramètres cinétiques d'oxydation du char en conditions de chauffe rapide de particules en suspension qui vient naturellement à l'esprit est la suivante :

- préparation des chars en RFE sous atmosphère inerte ;
- ré-injection des chars en RFE sous atmosphère oxydante avec suivi de l'avancement de combustion dans le temps.

La préparation des chars étant une phase longue et fastidieuse, et étant donné le nombre important de combustibles, nous n'avons pas pratiqué cette méthode. De plus, la détermination des paramètres cinétiques nécessite l'utilisation d'un modèle qui prend en compte la concentration en O_2 dans l'environnement gazeux des particules, ainsi que le profil thermique suivi par ces particules. L'approche retenue est basée sur la confrontation d'expériences de combustion des cokes et d'un modèle thermochimique complet décrivant la combustion. Ce modèle thermochimique sera décrit dans le Chapitre V. Il est possible de déterminer par tâtonnement les paramètres cinétiques en juxtaposant le profil de concentration d'oxygène le long du réacteur prévu numériquement avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Une difficulté réside dans le calage de deux paramètres cinétiques A et Ea simultanément. L'hypothèse faite ici est que l'énergie d'activation est identique pour tous les combustibles, et égale à celle indiquée dans les travaux de Smith. Nous avons en effet constaté que cette énergie d'activation diffère peu d'un char à un autre au cours des expériences en ATG.

Nous avons retenu pour cette étude 3 cokes de pétrole dont les quantités de métaux sont connues. Les expériences de combustion de ces cokes seront présentées dans le Chapitre V. Nous donnons les résultats à ce stade, Tableau IV.4-3, afin de les comparer aux résultats obtenus en ATG.

	A_{oxC} (kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1})	Ea_{oxC} (J.mol^{-1})
Coke 2	$5{,}80.10^4$	179400
Coke 13	$5{,}70.10^4$	179400
Coke 15	$4{,}00.10^4$	179400

Tableau IV.4-3 : Paramètres cinétiques d'oxydation du char de 3 cokes de pétrole

Nous avons représenté sur la Figure IV.4-3 les réactivités obtenues en ATG pour les 22 cokes de pétrole, et en RFE pour 3 cokes. Nous avons également tracé la corrélation donnée par Smith et al. [93].

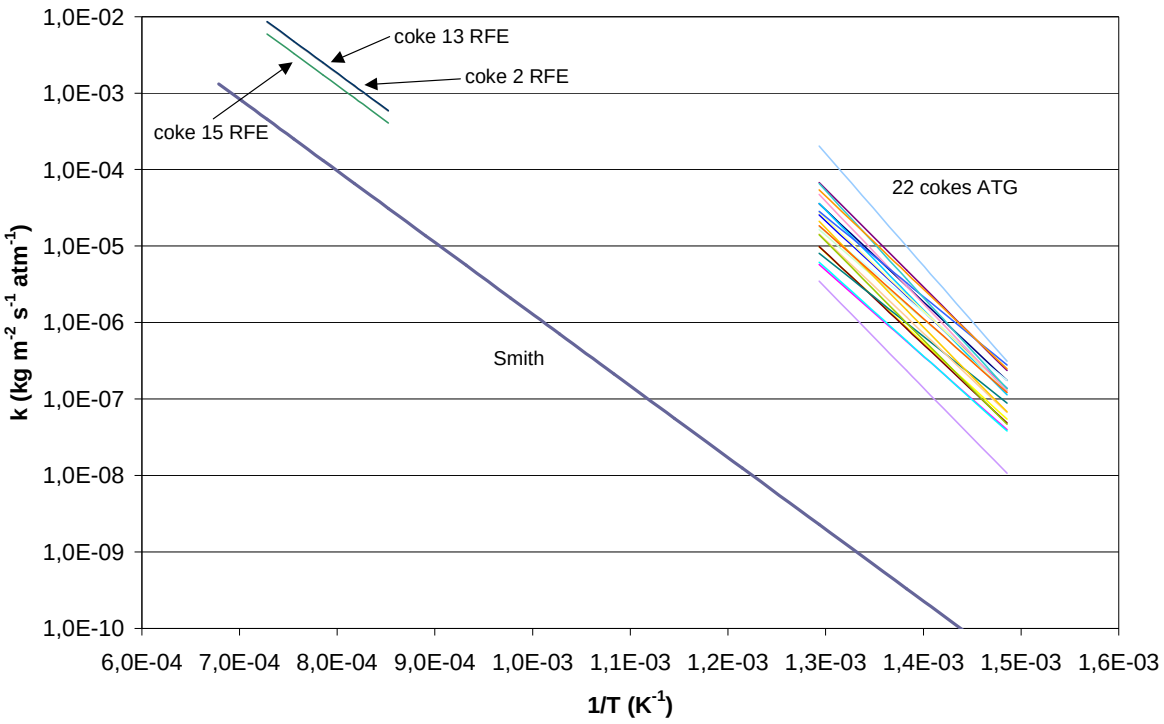


Figure IV.4-3 : Réactivités des chars à l'oxygène en ATG (pour 22 cokes) et en RFE (pour 3 cokes) ; la corrélation obtenue dans la synthèse de Smith est en trait épais.

Les réactivités des cokes obtenues en RFE sont plus élevées que la moyenne des réactivités trouvée par Smith et al. [93]. Ces 3 réactivités sont groupées. Nous n'avons pas déterminé ces réactivités pour les 22 cokes de pétrole. Toutefois, la concentration d'oxygène en sortie de réacteur étant directement liée à la réactivité à l'oxygène du char, la plage d'étalement de ces réactivités a pu être déterminée grâce au modèle. Ces réactivités s'avèrent groupées dans une plage inférieure à un rapport de 5.

Si on extrapole les réactivités intrinsèques obtenues pour l'oxydation en ATG aux températures des réactions en RFE, il apparaît que les réactivités des cokes en RFE sont plus faibles que celles trouvées en ATG (de 1 à 3 décades). Cette différence de réactivités peut avoir l'origine suivante. L'effet catalytique du vanadium qui explique les très grandes réactivités des cokes en ATG, est peut être réduit lors de la combustion rapide et à haute température de solides en suspension. Ceci expliquerait aussi la non dispersion des réactivités lors des essais en RFE, aucune des combustions n'étant significativement catalysée. Par

ailleurs, quand les limitations par les transferts d'oxygène ont lieu au cours d'expériences, elles induisent le regroupement des réactivités apparentes autour de valeurs faibles. Le modèle utilisé permet une analyse de la situation ; il prédit un appauvrissement en oxygène, au sein des particules, très faible, donc une situation de régime chimique (sans limitation significative par le transfert d'oxygène). Nous ne pouvons cependant pas affirmer ce résultat qui repose sur la description de phénomènes de convection externe et de diffusion interne à la particule délicats. Les constantes de vitesse déterminées dans le RFE reposent sur la validité de la description de ces transferts d'oxygène.

En conclusion, les réactivités des chars à l'oxygène en ATG sont très élevées par rapport aux résultats bibliographiques classiques. Elles sont de plus assez dispersées (rapport de 20). D'autre part, il semble que la réactivité à l'oxygène des chars dans les expériences en RFE ne soit que faiblement influencée par le vanadium. Les cokes restent cependant des combustibles de réactivité élevée, se plaçant dans la fourchette haute de la synthèse de Smith. Ces réactivités obtenues en RFE sont faiblement dispersées. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser l'ATG comme prédicteur de la vitesse de combustion dans des conditions de précalcinateur.

IV.5. Réduction du NO sur le char

La réaction hétérogène de réduction du NO sur le résidu carboné (présentée dans le Chapitre II) est un mécanisme important de la chimie du NO. Les données bibliographiques concernent essentiellement la réaction avec le charbon. Nous cherchons à quantifier cette réduction dans le cas de nos cokes de pétrole. L'étude présentée ici a fait l'objet d'une publication [22].

Nous avons sélectionné 5 cokes de pétrole parmi les 22 disponibles suivant les taux de soufre de chacun : 2 d'entre eux possèdent un taux de soufre faible (cokes 5 et 13 ≈ 4%), 1 coke présente un taux de soufre modéré (cokes 15 = 6,0%), et 2 autres possèdent un taux de soufre élevé (coke 2 et 4 ≈ 7%). Nous avons également étudié la réduction du NO sur le charbon 1.

Dans un premier temps, des chars sont préparés par pyrolyse flash des cokes. Ces chars sont ensuite utilisés dans une expérience en RFE afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

IV.5.1. Préparation des chars

IV.5.1.a. Méthode expérimentale

Le protocole expérimental élaboré pour l'obtention des chars à partir de cinq cokes de pétrole et d'un charbon est proche des méthodes de la littérature. La structure d'un char dépend fortement des conditions de chauffe : nous réalisons la pyrolyse des combustibles en « flash », avec une vitesse de montée en température proche de celle d'une combustion industrielle, reproduite ici par le Réacteur à Flux Entraîné. Les matières volatiles dégagées lors de la dévolatilisation contiennent des goudrons, matières volatiles lourdes qui se condensent rapidement à la surface des particules, ou sur les filtres, les obstruant rapidement. Afin d'éviter ces dépôts, il est habituel de laisser dans l'atmosphère quelques pour-cent d'oxygène afin de les oxyder.

Le protocole opératoire retenu est :

- température du four et de l'écoulement gazeux de 900°C ;
- temps de séjour du combustible dans le four élevé : 3,42s ;
- débits gazeux : 2 Nl/min d'air, et 8 Nl/min d'azote (soit 4,16% d'O_2) ;
- débit de combustible : 1,5g/min.

Dans l'étude bibliographique, nous avons montré qu'il existe deux régimes de températures pour cette réaction ; généralement, la transition entre ces deux régimes se trouve à des températures inférieures à 750°C. Nos expériences sont donc réalisées dans le régime à haute température.

Nous avons caractérisé cinq cokes de pétrole et un charbon. Ces 5 cokes de pétrole représentent un échantillon caractéristique des cokes, principalement en ce qui concerne le taux de soufre naturel du combustible. Le charbon est le combustible étudié dans la littérature, dont les résultats servent à la confrontation. Le carbone activé a également été étudié comme combustible de référence, étant donné que ses caractéristiques sont bien déterminées.

Les analyses chimiques de ces six combustibles sont disponibles dans le tableau III.8-1. Les analyses physiques et chimiques du carbone activé sont indiquées dans le Tableau IV.4-2.

Les chars sont prélevés au bas du réacteur grâce à la canne échangeur qui a été fabriquée (cf § III.2–6).

IV.5.2. Expériences de réduction du NO sur les chars

Le principe de nos expériences consiste à injecter les chars dans notre RFE, et à quantifier NO après un temps de réaction. Nous déduisons les cinétiques de réaction d'après un modèle numérique.

IV.5.2.a. Protocole expérimental

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- préchauffeur électrique et four électrique à 800, 900, puis 1000°C conduisant à des temps de séjour de 3,60s, 3,42s, et 3,25s respectivement ;
- débits gazeux : 2Nl/min de N_2, et 8Nl/min de mélange de NO dans N_2 : la concentration de NO introduite dans le réacteur est alors de 954ppm ;
- débit de combustible : 1,5g/min de coke.

A noter que la quantité de carbone est, d'un point de vue stœchiométrique, largement surabondante par rapport aux quantités de NO injectées.

IV.5.2.b. Résultats expérimentaux

Le Tableau IV.5-1 ci-dessous recense la chute de NO mesurées au bas du réacteur.

ppm de NO	**800°C**	**900°C**	**1000°C**
Coke 5	138	307	598
Coke 4	60	145	562
Coke 13	106	334	713
Coke 15	36	176	605
Coke 2	11	150	572
Carbone activé (CA)	260	428	660
Charbon 1	550	809	920

Tableau IV.5-1 : Chute de la concentration en NO entre l'entrée et la sortie du RFE (ppm) ; la concentration initiale est de 954ppm

L'examen des concentrations finales montre que, au cours de cette réaction, une grande quantité de NO s'est réduite. La prise en compte précise de cette réaction, quel que soit le char considéré, est donc importante.

De grandes disparités apparaissent entre les cokes : certains réduisent 145ppm de NO, d'autres 334ppm à 900°C. D'autre part, le carbone activé et le charbon réduisent globalement davantage de NO que les cokes. A 900°C, le carbone activé réduit 428ppm de NO. Le charbon réduit une quantité de NO nettement plus importante que celle des cokes, soit 809ppm contre 145 à 334ppm pour les 5 cokes.

IV.5.3. Méthode de détermination des paramètres cinétiques

Sur la base des résultats expérimentaux déterminés dans le Tableau IV.5-1, nous pouvons calculer le facteur préexponentiel A_{NO} et l'énergie d'activation Ea_{NO}.

Nous avons vu dans le Chapitre II que le NO est réduit à la surface du solide carboné selon la réaction :

$$NO + C \rightarrow CO + \frac{1}{2} N_2 \qquad (IV\text{-}1)$$

Nous avons retenu cette réaction parmi les deux décrites dans le § II.3.2.a. En effet, la littérature indique que CO est le produit principal de réaction à ces températures. Ceci a été confirmé lors de nos expériences, où les quantités de CO mesurées sont toujours supérieures à celle de CO_2.

La cinétique chimique de cette réaction de surface suit une loi d'Arrhénius. La vitesse de réduction du NO s'écrit selon une loi d'ordre 1 (cf Chapitre II) selon :

$$\frac{dm_c}{dt} = -M_C \cdot \eta_{NO} \cdot k_{NO} \cdot m_C \cdot S_{sp} \cdot P_{NO} \qquad (IV\text{-}2)$$

avec $k_{NO} = A_{NO} \cdot \exp(-Ea_{NO}/RT)$

où :

- m_c : masse de carbone (kg)
- M_C : masse molaire du carbone (kg/mol)
- η_{NO} : facteur d'efficacité de Thiele
- k_{NO} : constante de vitesse de la réaction (IV-1) (en $mol_{NO}.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$) ; A_{NO} facteur préexponentiel, et Ea_{NO} l'énergie d'activation de la réaction (IV-1)
- S_{sp} : surface spécifique ($m^2.kg^{-1}$) ; avec $m_C \cdot S_{sp} = S_r$ est la surface réactive (m^2) ;
- P_{NO} : pression partielle de NO (atm).

La méthode retenue consiste à intégrer l'équation (IV-2) le long du réacteur à partir de valeurs arbitraires de A_{NO} et Ea_{NO}. Ceci permet d'établir un profil de concentration en NO le long du réacteur, étant donné que 1 mole de C consomme 1mole de NO (équation IV-1). Dans un deuxième temps, nous déterminons par tâtonnements les valeurs de A_{NO} et Ea_{NO} qui permettent d'ajuster au mieux les valeurs de la concentration en NO prédites par l'intégration aux valeurs relevées expérimentalement.

Afin d'intégrer l'équation (IV-2), nous découpons le réacteur en volumes élémentaires par des sections transversales d'une hauteur correspondant à un accroissement constant du temps de séjour des gaz Δt (cf Figure IV.5-1). Si on appelle v_g la vitesse moyenne des gaz (m/s) dans la section échantillonnée, le volume d'une tranche de réacteur (m^3) vaut :

$$V = A \cdot v_g \cdot \Delta t \qquad \textit{(IV-3)}$$

Si on appelle C_C la concentration de carbone dans un volume élémentaire de réacteur (kg/m^3), et v_p la vitesse totale des particules (m/s), on a :

$$Q_m = C_C \cdot A \cdot v_p \qquad \textit{(IV-4)}$$

où Q_m est le débit massique de combustible (kg/s), et A la section du réacteur (m^2).

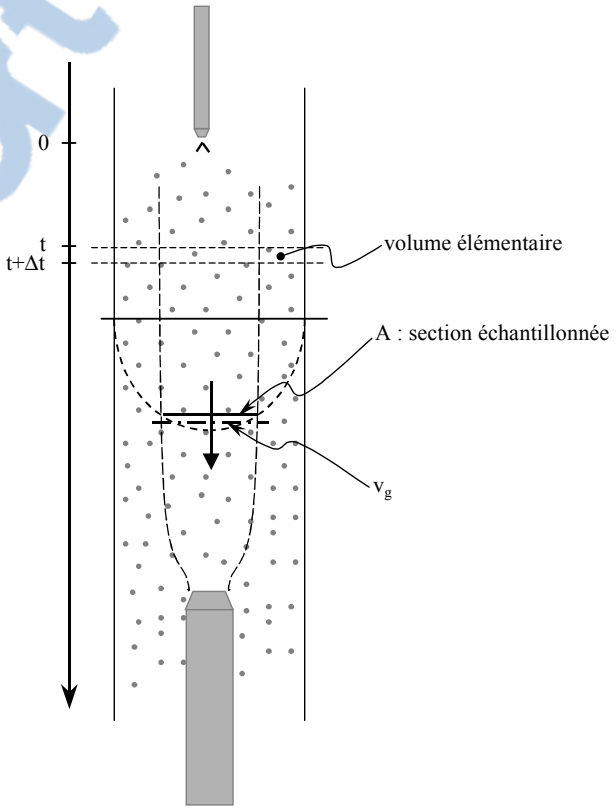


Figure IV.5-1 : Vitesse des gaz et section échantillonnée dans le RFE

Rapport-Gratuit.com

La vitesse totale des particules (m/s) se calcule selon : $v_p = v_g + v_{gliss}$, et v_{gliss} la vitesse de glissement de la particule dans les gaz ; v_{gliss} s'écrit selon la loi de Stokes [38] :

$$v_{gliss} = 9{,}81 . d_P^2 . \frac{\rho_P - \rho_g}{18 \mu_g}$$

avec $\rho_p = \rho_s . (1 - \varepsilon_p)$; ρ_s et ε_p sont donnés dans le Tableau IV.5-2.

Donc $$m_c = Q_m . \frac{v_g}{v_p} . \Delta t$$

On a alors dans un volume élémentaire de gaz une masse m_C de particules :

$$m_c = C_C . V_P = \frac{Q_m}{A.v_p} . A.v_g . \Delta t$$

Le facteur d'efficacité de Thiele η_{NO} est calculé selon :

$$\eta_{NO} = \frac{3}{\phi_{NO}} \left(\frac{1}{\tanh \phi_{NO}} - \frac{1}{\phi_{NO}} \right)$$

où ϕ est le module de Thiele calculé selon l'équation suivante :

$$\phi_{NO} = \frac{d_P}{2} \left(\frac{\beta_{NO} S_V k_{NO} P_{NO}}{M_{NO} D_{effNO} [NO]} \right)^{0,5}$$

avec $\beta_{NO} = 30/12 = 2{,}5\ kg_{NO}/kg_C$

La diffusivité effective est calculée à partir de la diffusivité de "Knudsen" et de la diffusivité "moléculaire" :

$$D_{knupNO} = \frac{d_{pore}}{3} \left(\frac{8 R T}{\pi M_{NO}} \right)^{1/2}$$

$$D_{molpNO} = 1{,}7.10^{-5} . \left(\frac{T_P + 273}{273} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Les effets combinés des deux mécanismes peuvent être modélisés selon :

$$D_{effNO} = \left(\frac{1}{\frac{1}{D_{molpNO}} + \frac{1}{D_{knupNO}}} \right) . \frac{\varepsilon_P}{\tau_P}$$

Les masses volumiques de la fraction solide ont été mesurées au pycnomètre à hélium ; les porosités des combustibles pyrolysés sont mesurées par porosimétrie mercure. Elles sont données dans le Tableau IV.5-2.

	Masse volumique du solide ρ_s (kg/m^3)	Porosité ε_p
Coke 5	1710	0,730
Coke 4	1640	0,574
Coke 13	1646	0,593
Coke 15	1707	0,542
Coke 2	1677	0,567
Carbone activé	1810	0,785
Charbon Ivan	1670	0,728

Tableau IV.5-2 : Masses volumiques (kg/m^3) et porosités des combustibles

IV.5.4. Résultats

Nous avons représenté sur les Figure IV.5-2 et Figure IV.5-3 les réactivités obtenues, par la méthode décrite, pour les 5 cokes, le charbon, et le carbone activé. Dans le cas de la Figure IV.5-2, la surface BET est utilisée comme surface réactive, tandis que Hg_{20} est considéré comme la surface réactive pour la Figure IV.5-3.

La littérature nous fournit des valeurs de k variant sur 3 décades suivant les auteurs. Une valeur moyenne de l'ensemble des résultats est donnée par De Soete [30] :

A_{NO} = 44,87 mol_{NO}/m^2.s.atm

Ea_{NO} = 133 kJ/mol

Nous avons également rajouté pour comparaison les valeurs de k de la littérature et concernant la réduction du NO sur du charbon. Aarna et Suuberg [1] et Johnsson [57] ont utilisé la surface BET comme surface réactive, tandis que Li [73] a étudié la réactivité de son combustible à l'aide des deux types de surface, BET et Hg_{20}. Les valeurs obtenues pour le noir de carbone [21] sont aussi représentées ; rappelons que l'avantage de ce combustible est que la surface réactive de ce carbone non poreux est très bien connue : il s'agit de la surface externe des particules.

Sur la Figure IV.5-2, les réactivités de nos combustibles sont dispersées sur 2 décades.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Sur la Figure IV.5-3, les réactivités de nos différents combustibles sont beaucoup plus regroupées (≈1 décade). La réactivité du carbone activé a beaucoup changé en considérant la surface Hg_{20} ; sa valeur est proche de celle trouvée pour le noir de carbone. De même, les résultats indiqués par Aarna et Suuberg se rapprochent de ceux trouvés pour le noir de carbone. Nous déduisons de ce regroupement des valeurs que la surface Hg_{20} est un meilleur indicateur de la surface réactive que la surface BET, puisque Hg_{20} conduit à une réconciliation des cinétiques de réaction de réduction du NO sur le carbone.

La réactivité des cokes a moins changé en modifiant la surface réactive. Comme nous l'avons déjà dit lors de l'oxydation du char par l'oxygène, les cokes de pétrole présentent peu de microporosités, ce qui a pour conséquence que les deux surfaces BET et Hg_{20} sont proches.

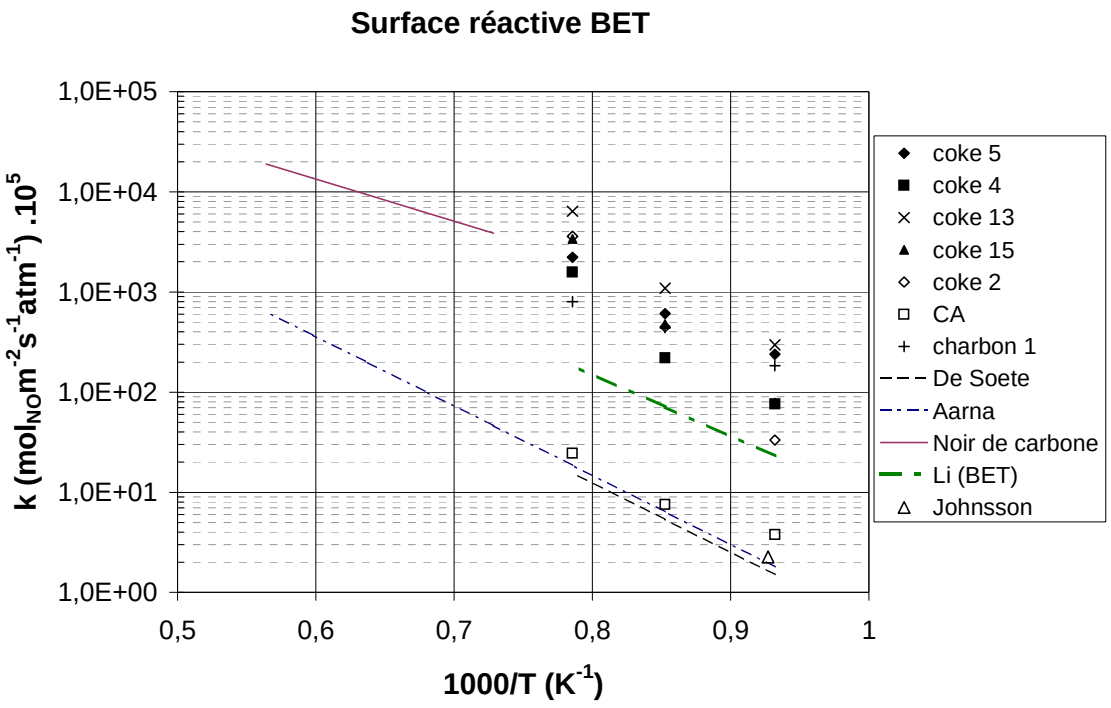


Figure IV.5-2 : Réactivité au NO k_{NO} avec la BET pour surface réactive (données bibliographiques indiquées dans le texte)

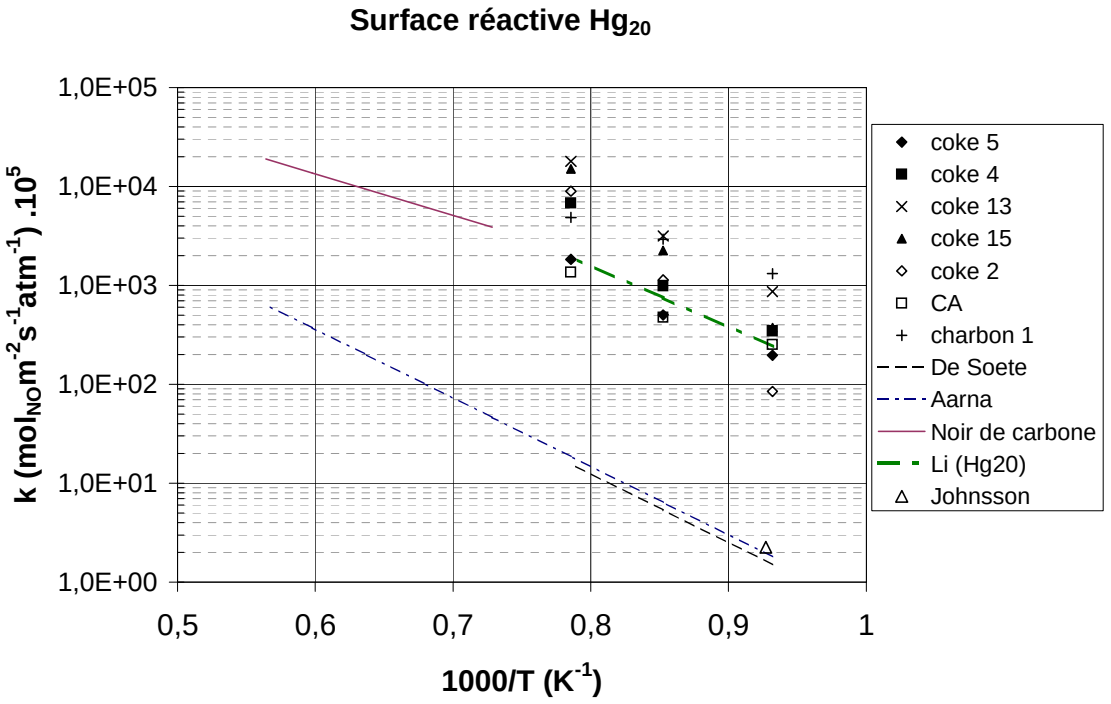


Figure IV.5-3 : Réactivité au NO k_{NO} avec Hg_{20} pour surface réactive (données bibliographiques indiquées dans le texte)

Les paramètres cinétiques obtenus sont résumés dans le Tableau IV.5-3. Ils seront directement utilisés dans le modèle numérique.

	BET		Hg_{20}	
Réduction du NO	A_{NO} ($kg_C.m^{-2}s^{-1}atm^{-1}$)	Ea_{NO} (kJ/mol/K)	A_{NO} ($kg_C.m^{-2}s^{-1}atm^{-1}$)	Ea_{NO} (kJ/mol/K)
Coke 5	137,00	140	114,00	140
Coke 4	$4,99.10^5$	230	$1,31.10^6$	225
Coke 13	$2,66.10^4$	185	$7,60.10^4$	185
Coke 15	$1,70.10^6$	235	$4,77.10^6$	230
Coke 2	$3,05.10^6$	240	$7,62.10^6$	240
Carbone activé	0,136	115	1,10	95
Charbon 1	0,304	85	2,12	85

Tableau IV.5-3 :Valeur de A et Ea pour la réaction de réduction du NO sur le char

Nous avons donné dans le Tableau IV.5-4 les facteurs d'efficacités de Thiele pour les cokes étudiés, dans le cas où la surface réactive considérée est la surface mesurée par BET, et dans le cas où la surface considérée est celle des pores de diamètre supérieur à 20nm (Hg_{20}).

η	BET			Hg_{20}		
	800°C	**900°C**	**1000°C**	**800°C**	**900°C**	**1000°C**
Coke 5	0,996	0,987	0,961	0,996	0,986	0,958
Coke 4	0,996	0,967	0,838	0,999	0,988	0,936
Coke 13	0,993	0,959	0,848	0,994	0,969	0,883
Coke 15	0,997	0,972	0,848	0,998	0,982	0,902
Coke 2	0,998	0,985	0,909	0,999	0,988	0,928
Carbone activé	0,966	0,904	0,792	0,998	0,996	0,992
Charbon 1	0,903	0,810	0,695	0,968	0,932	0,879

Tableau IV.5-4 : Facteurs d'efficacités de Thiele pour les 5 cokes, le carbone activé, et le charbon, dans le cas des deux surfaces spécifiques (BET et Hg_{20})

Les facteurs d'efficacités de Thiele sont plus proches de 1 dans le cas de la surface Hg_{20} que dans le cas de la surface BET. En considérant la surface Hg_{20}, la réaction se réalise selon un régime très proche du régime chimique, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature. A la plus haute température, une légère limitation par la diffusion de NO au sein de la particule s'opère dans les cas du coke 13 et du charbon 1 ($\eta \approx 0,88$).

La surface Hg_{20} a donc été retenue comme la surface spécifique mise en jeu dans les deux réactions hétérogènes de l'oxydation du char par l'oxygène et de la réduction du NO sur

le char. Les résultats précédents ont dégagé des réactivités de nos cokes particulièrement élevées au regard des résultats de la littérature [57, 73]. Comme dans le cas de l'oxydation du char par l'oxygène, nous cherchons à voir si l'effet catalytique des métaux se retrouve dans la réaction de réduction du NO. Toutefois, nous connaissons les teneurs en métaux pour seulement trois des cokes utilisés dans cette étude. Nous obtenons une tendance qui indique que la constante de vitesse de réduction du NO sur le char semble évoluer dans le même sens que le taux de vanadium. Une perspective intéressante de ce travail serait de valider cette tendance.

IV.6. Conclusion

L'étude des réactions isolées a apporté plusieurs résultats en termes phénoménologiques d'une part, et de caractérisation de paramètres cinétiques d'autre part.

Des bilans de production de matières volatiles lors de la dévolatilisation ont pu être réalisés seulement sous l'hypothèse d'égalité des quantités de matières volatiles produites en flash et en chauffe lente. C'est l'absence de traceur (cendres) dans le combustible qui est à l'origine de cette difficulté. Dans des conditions de chauffe rapide, la quantité de goudrons dans les matières volatiles est importante : elle représente 52% de la masse dégagée pour le charbon, et entre 56 et 70% pour les cokes de pétrole.

Dans les espèces non-condensables, nous avons identifié une grande partie des matières volatiles. Pour les cokes et le charbon, la masse du CO dégagé est plus importante que celle du CO_2. D'autre part, le CH_4 représente généralement 80% des hydrocarbures émis par les cokes de pétrole, tandis qu'il ne représente que 33% de ceux émis par le charbon.

La seule espèce azotée dégagée sous forme de gaz non condensable est le HCN et N_2. Ni NO, ni N_2O, ni NH_3 n'ont été détectés. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature donnée pour les charbons. Le bilan sur l'azote du coke montre que la majorité de l'azote du solide dégagé avec les matières volatiles est sous forme de N_2 et/ou sous forme de N dans les goudrons, tandis que HCN est minoritaire. Un bilan similaire fait sur le charbon indique le résultat inverse : la majorité de l'azote du combustible est dégagée pendant la dévolatilisation sous forme de HCN ; N_2 et/ou N dans les goudrons sont des espèces azotée minoritaires.

Toujours sous l'hypothèse que la perte de masse en chauffe rapide est égale à celle obtenue en chauffe lente, nous avons quantifié la répartition entre les matières volatiles et le résidu solide de l'azote contenu initialement dans le solide lors de la dévolatilisation : entre 20 et 25% de l'azote du combustible est parti avec les matières volatiles dans les deux cas des cokes et du charbon. Ce résultat important de la chimie des oxydes d'azote sera utilisé dans le modèle thermochimique décrit dans le chapitre suivant.

Le NO formé en phase gazeuse peut réagir avec du CO, ou des hydrocarbures pour se réduire en N_2. Nos études expérimentales sur ces réactions en phase gaz à 900°C dans le RFE ont montré que le CH_4 n'entraînait pas de réduction du NO, tandis que C_2H_2 et C_2H_4 réduisent fortement les quantités de NO. CH_4 est connu pour être stable à ces températures, tandis que des molécules d'hydrocarbures plus lourds peuvent engendrer, lors du craquage thermique, des espèces radicalaires nécessaires à ce type de réaction.

Seules de fortes concentrations de CO ont engendré une réduction du NO : pour des concentrations de CO inférieures à 1,7%, aucune réduction du NO n'a été constatée, tandis que pour une concentration de 3,5% de CO, 50% du NO est réduit.

Les expériences précédentes ont été simulées numériquement à l'aide du logiciel CHEMKIN sur la base du schéma de Miller et Bowman [79]. Les résultats obtenus sont différents des résultats expérimentaux. Aucun des trois hydrocarbures ne réagit avec le NO à 900°C. Par ailleurs, le CO réduit le NO dans des proportions plus importantes que celles trouvées expérimentalement : pour une concentration de CO de 3%, l'estimation de la réduction du NO est de 86%, alors que lors de l'expérience, nous n'obtenons que 43% de réduction. Ce travail montre que le schéma utilisé ne décrit pas correctement ces réactions dans le domaine de température pratiqué. Cependant, nous avons testé un autre schéma (GRI 2.1) : il fournit les mêmes résultats. Nous nous plaçons ici en utilisateurs de schémas cinétiques ; dans le cas présenté ici, ils ne répondent pas parfaitement à nos attentes ; nous ne chercherons pas à les modifier.

Les cinétiques d'oxydation du résidu carboné ont été caractérisées pour une combustion lente (en ATG), et pour une combustion flash (dans le Réacteur à Flux Entraîné).

Grâce au protocole mis en place en ATG, nous obtenons des réactivités intrinsèques. On observe une grande dispersion de ces réactivités (2 décades). Nos cokes de pétrole semblent

particulièrement réactifs par rapport à d'autres combustibles. Nous avons montré que l'effet catalytique du vanadium peut expliquer les différences entre nos cokes de pétrole, ainsi que les grandes réactivités. Nous avons montré de plus qu'il s'avère préférable de considérer comme surface réactive la surface offerte par les pores de diamètre supérieur à 20nm (Hg_{20}) à la surface totale BET.

Nous obtenons également les réactivités intrinsèques des combustibles en RFE à des températures plus élevées. Les valeurs sont beaucoup moins dispersées qu'en ATG.

Si on extrapole les réactivités intrinsèques obtenues pour l'oxydation en ATG aux températures de réaction en RFE, il apparaît que les réactivités des cokes en RFE sont plus faibles que celles trouvées en ATG (de 1 à 3 décades). Les origines de ce constat peuvent être diverses. D'une part, la détermination des paramètres cinétiques en RFE repose sur les hypothèses du modèle numérique. D'autre part, l'effet catalytique du vanadium qui explique les grandes réactivités en ATG est peut être réduit en chauffe rapide : ceci expliquerait aussi la non dispersion des réactivités en RFE.

Le NO peut se réduire à la surface du solide carboné. Nous avons constaté qu'il s'agit d'une réaction importante, capable de réduire au contact du solide des centaines de ppm de NO en quelques secondes. Des différences significatives de quantités de NO réduites sont relevées d'un coke à l'autre. Le charbon et le carbone activé en ont réduit de très grandes quantités. Une légère limitation par les transferts de NO au sein de la particule s'opère uniquement dans les expériences à la plus haute température, 1000°C.

Nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques A et Ea de cette réaction hétérogène pour différents cokes, un charbon, et un carbone activé.

Nos cokes de pétrole sont particulièrement réactifs par rapport aux résultats de la littérature. La prise en compte de la surface réactive Hg_{20} à la place de la surface BET permet de regrouper les constantes de vitesse obtenues pour les différents combustibles, et d'être en accord avec les résultats de la littérature obtenus avec du noir de carbone, dont la surface réactive est bien définie. D'autre part, on retrouve pour cette réaction l'effet catalytique du vanadium observé lors de l'oxydation du solide : cela explique les différences de réactivités entre les combustibles, ainsi que les grandes réactivités obtenues par rapport à la littérature.

Ces considérations serviront de données d'entrée au modèle thermochimique présenté et exploité dans le chapitre suivant.

Chapitre V

Combustion de cokes de pétrole : couplage des réactions

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE V

COMBUSTION D'UN COKE DE PETROLE : COUPLAGE DES REACTIONS

V.1. Introduction

Nous entreprenons dans ce chapitre l'étude de la formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions aussi proches que possible de celles qui règnent dans un précalcinateur de cimenterie. Dans ces conditions, l'ensemble des phénomènes thermochimiques décrits dans l'étude bibliographique, et dont certains ont été caractérisés individuellement dans le chapitre IV, se produit simultanément. L'enjeu est donc d'accéder à la compréhension des « couplages » entre ces phénomènes dans une situation de combustion industrielle.

L'approche est dans un premier temps expérimentale. Les cokes de pétrole, au nombre de 22, sont brûlés dans le Réacteur à Flux Entraîné dans un écoulement à une richesse de l'ordre de 0,8 et une température de paroi de réacteur de 900°C. Comme nous le montrerons, le profil de température, le profil de concentration en oxygène, et les temps de séjour ainsi reconstitués sont proches d'une combustion industrielle.

Sur la base de ces expériences, nous recherchons des corrélations entre les propriétés thermophysiques des combustibles mesurables en laboratoire et les quantités de NO (ainsi que d'autres gaz) émises lors de leur combustion. De plus, nous étudions l'influence de la présence de soufre naturel au sein du combustible, ou de soufre additionnel sous forme solide ou gazeuse, sur les quantités de NO émises.

Dans un deuxième temps, nous développons un modèle thermique et chimique détaillé, permettant la simulation numérique des combustions réalisées dans le RFE. Ce modèle décrit l'ensemble des réactions chimiques, en prenant en compte les transferts de chaleur et d'espèces chimiques qui conditionnent, et peuvent gouverner, leur déroulement.

Ce modèle permettra notamment :

- de déterminer les paramètres cinétiques de certaines des réactions chimiques non étudiées au chapitre IV, par confrontation à des expériences spécifiques ;
- d'analyser les mécanismes thermiques principaux, qui sont à la base des niveaux de température et des cinétiques de combustion des particules ;
- de comparer la participation de chacun des mécanismes à la formation et à la destruction des oxydes d'azote ;
- d'évaluer l'impact de la température du réacteur sur les quantités de NO produites lors de la combustion.

Comme nous le montrerons, les paramètres cinétiques de certaines réactions (non caractérisées dans le Chapitre IV) ne peuvent être obtenus qu'à l'aide du modèle.

V.2. Approche expérimentale

V.2.1. Expériences de combustion

V.2.1.a. Conditions expérimentales

La combustion des 22 cokes de pétrole est réalisée dans le réacteur à flux entraîné ; les conditions opératoires retenues cherchent à reproduire les niveaux de température, la concentration d'oxygène et les temps de séjour d'un précalcinateur flash. Les combustibles sont introduits dans le réacteur dans lequel un écoulement laminaire d'air préchauffé à 900°C est établi. La richesse est de l'ordre de 0,8. La combustion s'effectue sur une longueur de 900mm, ce qui correspond à un temps de séjour de 2,13s. Nous obtenons environ 5% d'oxygène résiduel après combustion des cokes, valeur typique pour un précalcinateur.

Par rapport à la combustion en milieu industriel, nous avons retenu une hydrodynamique simple avec un écoulement laminaire.

V.2.1.b. Résultats

Les concentrations des émissions gazeuses mesurées au bas du réacteur après combustion des cokes de pétrole dans le RFE sont données dans le Tableau V.2-1. En ce qui concerne l'oxygène, le paramètre reporté dans le tableau est « O_2 cons en daf ». Il correspond

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

à la quantité d'oxygène consommée par le coke de pétrole lors de la combustion : c'est donc un indicateur de l'avancement de combustion (plus la quantité d'oxygène consommée est grande, plus la combustion est avancée). Les concentrations sont ramenées en « daf » : cela signifie « Dry Ash Free basis », et correspond à la quantité de fumées sèches produites par le combustible réellement disponible, c'est-à-dire sans prendre en compte la masse des cendres. On obtient cette conversion avec :

$$[\text{espèce}] \,.\, \frac{100}{100 - \%\,\text{Ce}} = [\text{espèce en daf}]$$

où % Ce est le taux de cendres du combustible, [espèce] est la concentration de l'espèce directement mesurée dans le réacteur, et [espèce en daf] est la concentration de l'espèce ramenée en « daf ».

Afin de comparer les quantités de polluants émises lors de la combustion de différents solides, il est nécessaire de ramener les concentrations à une même valeur d'avancement de combustion : ceci est réalisé en pratique en calculant les valeurs pour une concentration en oxygène fixée. Nous avons retenu la valeur de 3%, couramment utilisée dans la littérature et dans l'industrie, et obtenue à partir de la relation suivante :

$$[\text{espèce en daf}] \,.\, \frac{20{,}9 - 3}{20{,}9 - \%\,O_{2\,\text{mesuré}}} = [\text{espèce en daf à } 3\%\ \text{d'}O_2]$$

	O_2 cons (%) daf	CO (ppm)(1)	CO_2 (%)(1)	SO_2 (ppm)(1)	NO (ppm)(1)	HC_{nm} (ppm)(1)	HCm (ppm)(1)	HCt (ppm)(1)
Coke 1	11,9	43	13,5	3763	469	13	1	25
Coke 2	12,2	53	14,4	4840	486	15	0	24
Coke 3	12,3	94	13,4	4527	425	23	0	32
Coke 4	11,8	93	13,6	4552	435	5	0	0,0
Coke 5	12,2	45	13,6	2486	216	5	0	0,0
Coke 6	12,5	81	13,9	4635	491	36	0	46
Coke 7	11,8	89	13,2	4430	392	121	200	330
Coke 8	13,0	16	14,0	2691	452	57	6	72
Coke 9	13,5	78	14,5	2644	644	65	14	88
Coke 10	13,3	89	14,3	3693	616	45	5	59
Coke 11	13,1	73	13,8	3752	593	51	16	75
Coke 12	12,7	11	13,5	2991	394	44	9	63
Coke 13	13,3	52	13,6	2645	575	55	9	72
Coke 14	13,3	32	13,9	3871	581	80	52	140
Coke 15	11,4	53	14,3	3725	470	39	7	56
Coke 16	12,4	60	13,9	3555	537	51	9	69
Coke 17	13,0	49	13,8	4044	487	52	9	70
Coke 18	12,9	23	13,7	3635	587	58	9	75
Coke 19	13,1	49	13,7	2297	544	40	9	58
Coke 20	13,5	57	13,8	2937	608	56	12	76
Coke 21	12,8	6	14,0	3087	454	287	35	330
Coke 22	13,0	7	14,3	1729	515	114	28	151
Charbon 1	11,1	36	15,5	499	455	48	2	63

Tableau V.2-1 : Emissions de CO, NO, HCnm, HCm, HCt, et SO_2 à 3% O_2, en daf, mesusrées lors de la combustion des cokes de pétrole dans le réacteur à flux entraîné (900°C, 900mm, 2,13s, richesse≈0,8) ; (1) = à 3% O_2, en daf

Nous observons, pour des conditions opératoires identiques, des consommations d'oxygène par les cokes sensiblement différentes : 11,4% pour le coke 15 et 13,5% pour le coke 20. Ceci traduit des avancements de combustion des solides différents d'un coke à l'autre.

Les quantités d'hydrocarbures totaux sont comprises entre 0ppm et 330ppm, et sont principalement composées d'hydrocarbures non-méthaniques.

Les concentrations de SO_2 présentent des valeurs élevées et dispersées : 1729ppm pour le coke 22 et 4840ppm pour le coke 2.

Les émissions de CO sont faibles, et toujours inférieures à 100ppm.

Les quantités de NO sont proches des valeurs mesurées en cimenterie. Elles sont néanmoins dispersées : 216ppm pour le coke 5 et 644ppm pour le coke 9. On constate donc que certains cokes produisent des quantités de NO plus importantes que d'autres. Nous rappelons que l'azote qui constitue NO est présent en quantités nettement plus faibles que celles disponibles dans le combustible.

V.2.1.c. Répétabilité

Nous avons constaté qu'un très grand soin doit être apporté aux expériences pour assurer une bonne répétabilité. Ceci se traduit par la qualité de préparation des combustibles (sélection granulométrique, séchage), par la précision géométrique de l'arrangement (position du dôme de dispersion / canne d'alimentation, distance injection / échantillonnage), ainsi que par le bon contrôle des paramètres opératoires (débit de gaz d'atmosphère, débit de combustible, débit de gaz de transport pneumatique des combustibles, température du réacteur) et d'analyse des gaz (débits d'échantillonnage et de dilution, étalonnage des analyseurs). Nous conseillons dans la pratique de réaliser systématiquement des tests de répétabilité lors de chaque série d'essai, en ré-injectant un ou plusieurs combustibles « étalon » dans le réacteur. Nous rapportons ci-dessous la répétabilité « à un jour » de nos mesures (combustion de cokes identiques dans les mêmes conditions à 1 jour d'intervalle). A cette fin, nous avons représenté sur la Figure V.2-1 les concentrations de CO, CO_2, O_2, SO_2, et NO obtenues lors de la combustion de 5 cokes de pétrole, avec un jour d'intervalle entre les 2 essais.

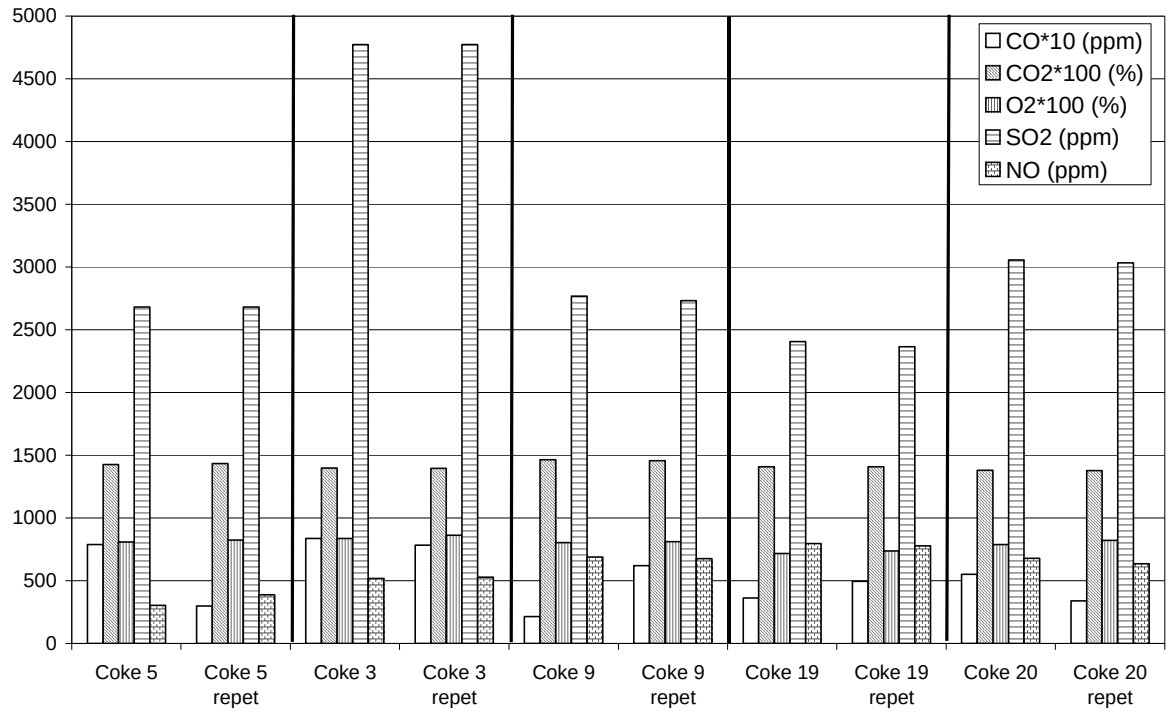


Figure V.2-1 : Répétabilité des mesures des concentrations de gaz lors de la combustion de 5 cokes de pétrole dans le RFE (900°C, 900mm)

Il est visible sur la Figure V.2-1 que les quantités de gaz sont bien répétables dans le temps. Le CO est beaucoup moins stable que les autres espèces ; ce comportement est connu dans l'industrie ; Van De Steene [111] a toujours observé ce phénomène lors des expériences sur un charbon.

V.2.2. Recherche de corrélations

L'ensemble des mesures des concentrations de gaz émis lors de la combustion des cokes de pétrole montre des valeurs dispersées d'un combustible à un autre. Nous réalisons dans ce paragraphe une recherche de corrélations entre les caractéristiques thermochimiques et structurales des combustibles et les grandeurs qui caractérisent le comportement de combustion des cokes ; ces grandeurs sont ici la réactivité des cokes et les polluants émis. La réactivité est traduite par la quantité de O_2 consommée ; nous avons aussi considéré la réactivité des cokes mesurée en ATG (cf § IV.4–1). Nous attendons de cette approche deux résultats :

- nous pouvons espérer identifier des paramètres qui influencent les productions de gaz polluants et en déduire des mécanismes importants ;

- si des corrélations se dégagent, elles permettront dans le futur de sélectionner, sur la base d'essais de caractérisations en laboratoire, les cokes qui génèrent le moins de polluants lors de leur combustion.

Dans l'étude des mécanismes de la chimie du NO, plusieurs auteurs ont déjà réalisé ce type de recherches de corrélations. Hampartsoumian et al. [44] a présenté sa recherche de corrélations basée sur 6 charbons dont les caractéristiques telles que les analyses ultimes, élémentaires, et les taux de matières volatiles pour différents traitements thermiques étaient connues. Les résultats obtenus ont permis de développer des équations permettant de prédire la quantité de NO émise.

Notre recherche de corrélations se fait à l'aide d'un programme que nous avons réalisé : il permet d'étudier les corrélations entre toutes les « caractéristiques » des combustibles. Ces caractéristiques comprennent les propriétés mesurées en laboratoire ((a), (b), et (c)), ainsi que les grandeurs obtenues lors des expériences ((d) et (e)). Nous portons évidemment un intérêt particulier pour les corrélations obtenues entre les caractéristiques de laboratoire et les caractéristiques obtenues lors des expériences.

Caractéristiques :

(a) Analyse ultime :

- pourcentage de carbone (%C) ;
- pourcentage d'hydrogène (%H) ;
- pourcentage de soufre (%S) ;
- pourcentage d'azote (%N).

(b) Analyse immédiate :

- taux de matières volatiles (%MV) ;
- taux de cendres (%Ce).

(c) Propriétés :

- Surface spécifique mesurée à l'azote (BET) ;
- Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI).

(d) Vitesse de combustion (réactivité) :

- Réactivité à l'oxygène des chars en ATG (k_{ATG}).

(e) Gaz émis :

- NO ;
- CO ;
- CO_2 ;
- SO_2.

Nous avons examiné les corrélations entre les caractéristiques des combustibles de type :

$$\text{caractéristique2} = a\,.\,(\text{Caractéristique1})^n + b$$

Nous avons établi le Tableau V.2-2 qui donne les coefficients de corrélation r^2. Seules les corrélations présentant un coefficient de corrélation r^2 supérieur à 0,4 sont jugées comme potentiellement intéressantes, et sont rapportées dans le Tableau V.2-2.

Caractéristique1	**Caractéristique2**	**n**	**Coefficient de corrélation**
%H	**%MV**	-2,79	0,745
%MV	$\mathbf{k_{ATG}}$	-4,99	0,489
$\mathbf{SO_2}$	**%S**	0,84	0,957
$\mathbf{O_{2cons}}$	**NO**	5,02	0,590
$\mathbf{O_{2cons}}$	$\mathbf{k_{ATG}}$	-0,48	0,449

Tableau V.2-2 : Matrice de corrélations simples (puissance)

Une corrélation entre SO_2 émis et le taux de soufre des combustibles apparaît. Le coefficient de corrélation est élevé ($r^2 = 0,957$), ce qui indique une très bonne corrélation entre ces deux facteurs. Le facteur de puissance de 0,84 indique que les émissions de SO_2 sont sensiblement proportionnelles aux taux de soufre des solides.

Par ailleurs, ce résultat atteste de la qualité de nos mesures, puisque il apparaît un coefficient de corrélation très élevé sur la base d'un nombre d'expériences important (22).

On constate que les taux d'hydrogène et de matières volatiles sont corrélés avec un coefficient de 0,745. Ce résultat indique qu'un combustible présentant un taux d'hydrogène élevé aura un taux de matières volatiles élevé.

Le Tableau V.2-2 indique aussi que le taux de matières volatiles est corrélé à la constante de vitesse de réaction des chars en ATG avec un coefficient de corrélation de 0,489.

Ce tableau rapporte que la concentration d'oxygène consommé est corrélée aux émissions de NO avec un coefficient de corrélation de 0,590. Les cokes qui brûlent rapidement génèrent davantage de NO (à avancement de combustion égal). Nous trouverons une explication à ce phénomène lors de la modélisation.

Notons par ailleurs que les résultats obtenus dans la littérature [68] qui indiquent que les émissions de NO sont proportionnelles aux taux de matières volatiles ne sont pas retrouvés ici.

Bien que le coefficient de corrélation soit faible ($r^2 = 0,449$), il apparaît dans ce tableau que O_{2cons} est corrélé avec k_{ATG}. Ainsi, même si la précision est faible, l'ATG est un indicateur de la vitesse de combustion des cokes en RFE à 900°C, représentative des conditions de précalcinateur.

Afin de visualiser les principaux résultats obtenus, nous avons représenté dans les figures suivantes les grandeurs liées par des corrélations jugées pertinentes.

L'évolution des concentrations de SO_2 en fonction du taux de soufre du combustible est tracée sur la Figure V.2-2 (a). Les émissions de SO_2 varient sur une plage importante de concentrations ; cependant, la corrélation entre les émissions de SO_2 et le taux de soufre apparaît nettement. Le coefficient de corrélation étant proche de 1, il est possible de prédire, à partir de son taux de soufre, la quantité de SO_2 que le coke produira lors de sa combustion.

On constate sur la Figure V.2-2 (b) que plus les cokes sont réactifs (vitesse de combustion élevée), plus les émissions de NO sont importantes. Rappelons que les comparaisons entre cokes sont réalisées pour un même avancement de combustion.

L'évolution de k_{ATG} en fonction de O_{2cons} est représentée sur la Figure V.2-3 (a). On constate que, bien que la corrélation ne soit pas parfaite, les deux constantes de vitesse de réaction évoluent proportionnellement.

Bien que nous n'ayons pas obtenu de corrélation entre ces deux paramètres, nous avons représenté sur la Figure V.2-3 (b) les émissions de NO en fonction du taux d'azote du combustible. Il s'agit en effet d'une corrélation que l'on pouvait espérer dégager. Toutefois, on constate que les quantités de NO émises ne sont pas corrélées aux taux d'azote des solides seuls. Ce résultat peut paraître surprenant ; cependant, il est en accord avec la littérature.

Finalement, SO_2 est le seul gaz émis dont les quantités ont pu être corrélées avec les caractéristiques des combustibles.

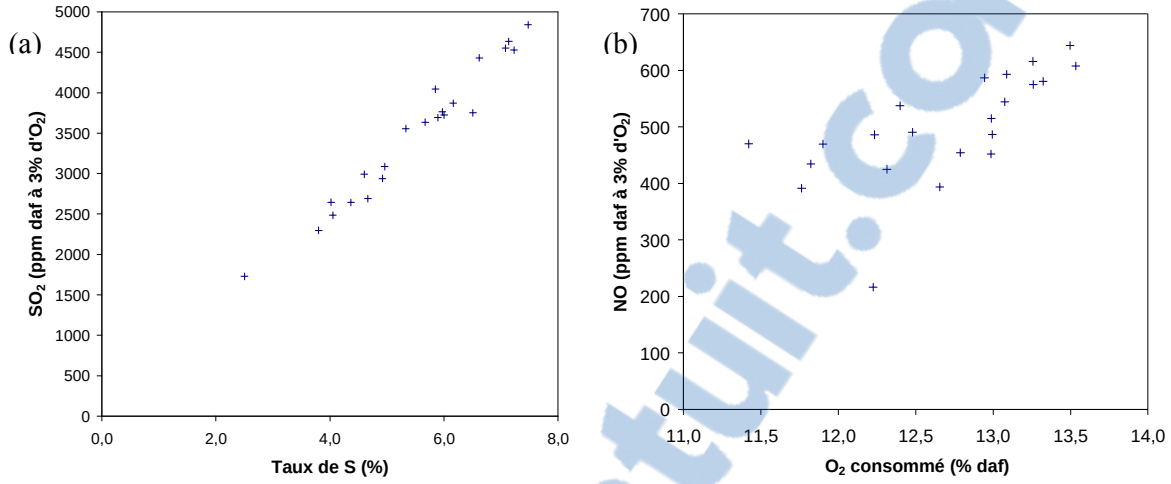


Figure V.2-2 : Emissions de SO_2 en fonction du taux de soufre des combustibles (a) ; émissions de NO en fonction du O_{2cons} (b)

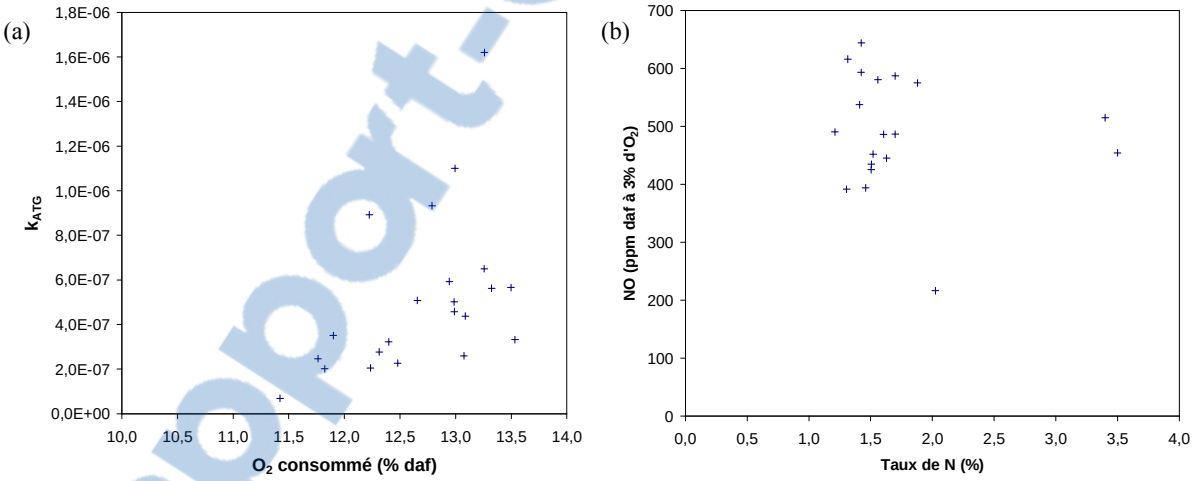


Figure V.2-3 : (a) constantes de vitesse en ATG ($kg.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-1}$) en fonction de O_{2cons} ; (b) émissions de NO en fonction du taux d'azote du combustible

Dans un deuxième temps, nous avons considéré que la prise en compte simultanée de deux caractéristiques des cokes permettrait de dégager des corrélations plus précises. Nous avons examiné les corrélations du type :

$$\text{Caractéristique3} = a\ (n_1 . \text{Caractéristique1} + n_2 . \text{Caractéristique2}) + b$$

Rapport-Gratuit.com

Nous avons aussi considéré les corrélations du type :

$$\text{Caractéristique3} = a\,.\,(\text{Caractéristique1})^{n_1}\,.\,(\text{Caractéristique2})^{n_2} + b$$

Ces recherches faites à partir de trois caractéristiques n'ont que légèrement amélioré les valeurs des coefficients de corrélation trouvés à partir de deux caractéristiques. Il s'avère donc que la prise en compte d'une caractéristique supplémentaire ne permet pas de dégager davantage de résultats que la corrélation simple avec deux caractéristiques.

V.2.3. Effet du soufre sur les émissions de NO

L'effet du soufre sur la formation du NO a été évoqué dans le chapitre II. Nous avons retenu de notre recherche bibliographique que l'effet du soufre est de réduire le NO, quelle que soit la forme d'origine du soufre (solide ou gazeuse (SO_2)).

Nous cherchons dans cette étude à caractériser cette interaction. Aussi, nous avons réalisé trois types d'expériences, dans lesquelles nous mesurons l'effet sur les quantités de NO alternativement :

- du soufre naturellement contenu dans le solide ;
- de l'addition de soufre solide à un coke naturellement peu soufré ;
- de l'addition de dioxyde de soufre (SO_2) dans l'écoulement gazeux du RFE.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [24].

V.2.3.a. Effet du soufre naturel

Nous présentons sur la Figure V.2-4 les quantités de NO émises lors des expériences précédentes en fonction du taux de soufre du combustible. Les émissions de NO sont peu influencées par le taux de soufre du combustible. Toutefois, il semble que les quantités de NO émises sont en moyenne plus faibles pour des cokes fortement soufrés que pour des cokes à faible taux de soufre. Notons que les écarts d'émissions de NO entre les différents cokes s'élèvent à plus de 200ppm.

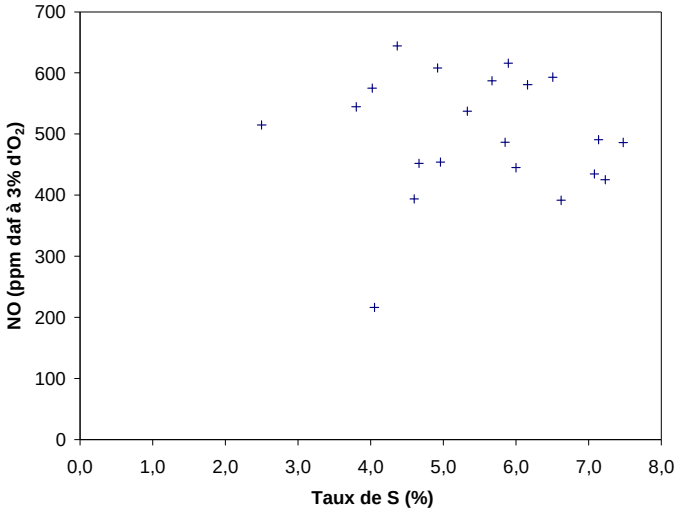


Figure V.2-4 : Emissions de NO en daf à 3% d'O_2 en fonction du taux de soufre des combustibles

V.2.3.b. Effet de l'addition de soufre solide

Nous avons ajouté du soufre sous forme solide à deux cokes de pétrole contenant peu de soufre naturel (≈4% de soufre) afin que le taux de soufre du mélange constitué soit de 7% (Tableau V.2-3).

Taux de S initial		Taux de S final
4,02% S		7,00% S
Coke 13	**+ S_{solide} =**	**M_1**
4,66% S		7,00% S
Coke 8	**+ S_{solide} =**	**M_2**

Tableau V.2-3 : Addition de soufre solide à 2 cokes de pétrole (M_1=mélange 1 à 7% de soufre ; M_2=mélange 2 à 7% de soufre)

La combustion des deux cokes naturels et des deux mélanges est réalisée dans le réacteur à flux entraîné. Nous avons représenté sur la Figure V.2-5 les concentrations de SO_2 et de NO obtenues après combustion des quatre échantillons. Les mélanges M_1 et M_2 produisent plus de SO_2 que les cokes naturels. Les quantités émises sont proches de celles obtenues pour des cokes contenant 7% de soufre naturel. Cependant, pour les deux mélanges M_1 et M_2, aucune incidence n'est indiquée sur les quantités de NO émises.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

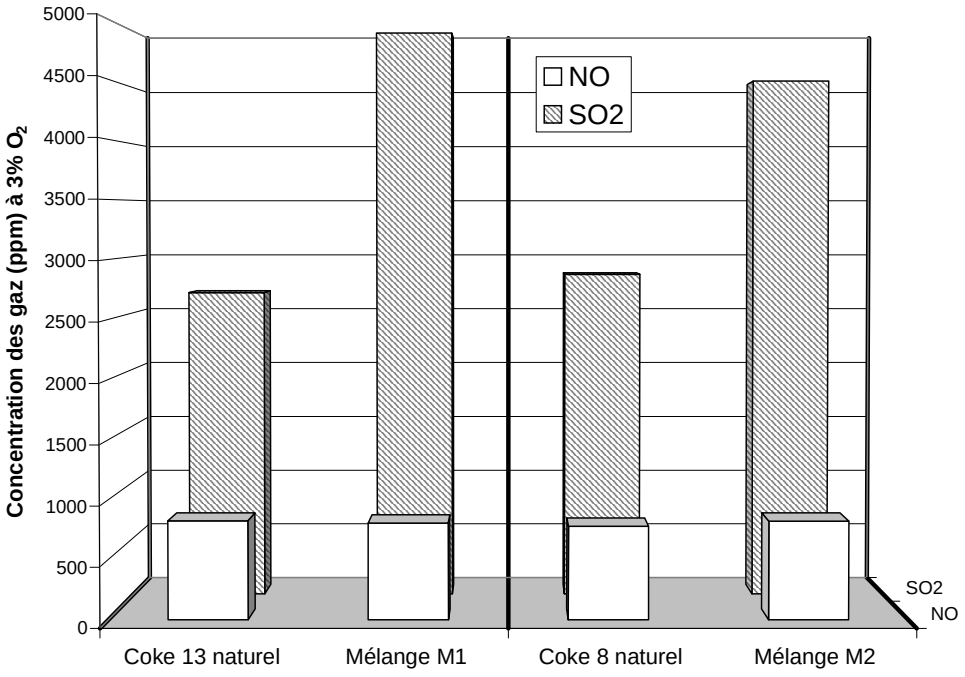


Figure V.2-5 : Concentrations de NO et de SO_2 lors de la combustion de 2 cokes de pétrole 13 et 8, et des 2 mélanges M_1 et M_2 (900°C, 900mm, richesse≈0.8)

V.2.3.c. Effet de l'addition de dioxyde de soufre

La combustion des deux cokes naturels de l'expérience précédente va être réalisée dans deux mélanges gazeux qui sont :

- une atmosphère de 11,6% d'oxygène dans de l'azote ;
- la même atmosphère avec addition de 1200ppm de SO_2.

Nous avons ajouté 1200ppm de SO_2 pour atteindre un niveau de SO_2 proche de celui mesuré lors de la combustion de cokes de pétrole les plus soufrés (contenant 7% de soufre naturel). Nous avons représenté sur la Figure V.2-6 les concentrations de SO_2 et de NO après combustion des deux cokes 13 et 8 dans les deux atmosphères gazeuses.

L'ajout de SO_2 entraîne naturellement une élévation de la concentration de SO_2 en sortie de réacteur. L'effet de cet ajout sur les concentrations de NO est faible : la réduction est respectivement de 12 et 17ppm pour le coke 13 et pour le coke 8. Cette légère réduction est en accord avec les résultats obtenus par Hampartsoumian et al. [44] qui ont noté une chute de seulement quelques dizaines de ppm de NO pour environ 3000ppm de SO_2 ajoutés en phase gazeuse.

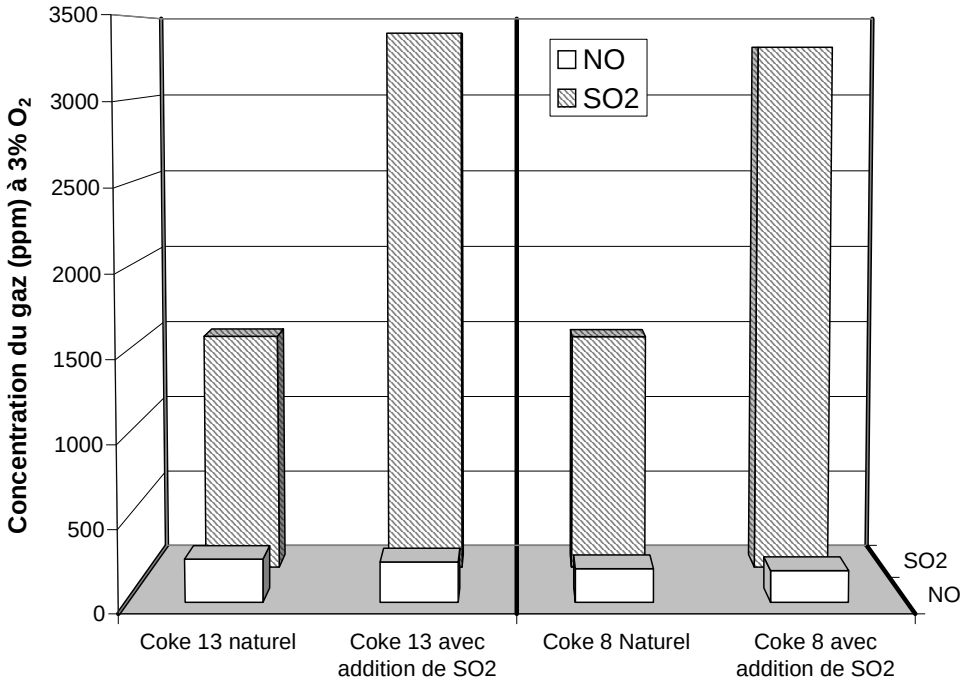


Figure V.2-6 : Concentrations de NO et de SO_2 lors de la combustion de 2 cokes de pétrole dans de l'azote avec 11,6% d'oxygène, et avec 11,6% d'oxygène avec addition de 1200ppm de SO_2

V.2.3.d. conclusion

La littérature indique que le soufre permet de réduire les émissions de NO, qu'il soit à l'origine sous forme solide ou sous forme gazeuse (SO_2).

Nos cokes de pétrole présentent des taux de soufre naturels variés. Lors de la combustion de ces cokes, les quantités de NO émises semblent légèrement influencées par le taux de soufre naturel des combustibles.

Nous avons montré que l'addition de soufre sous forme solide n'entraînait pas de réduction du NO ; l'addition de soufre gazeux a un faible impact sur les émissions de NO, qu'il tend à réduire.

Deux explications possibles s'offrent à nous :

– les différences dans les quantités de NO émises entre différents cokes peuvent avoir des origines étrangères au taux de soufre (différences dans le dégagement des matières volatiles, niveau de température atteint, …) ;

- il est possible qu'une interaction entre les espèces azotées et les espèces soufrées se produise très localement dans une couche de gaz qui entoure chaque particule solide ; cette couche est très riche en combustible, et riche en espèces azotées et soufrées. Dans le cas d'ajout de soufre extérieur (solide ou en phase gaz), ces conditions de grande richesse en espèces azotées et soufrées ne sont pas réalisées, ce qui pourrait expliquer la non interaction.

L'hypothèse de cette interaction dans la couche autour de la particule est soutenue par la littérature qui montre que l'interaction S/NO est favorisée par des conditions riches en combustible (Hampartsoumian et al.[44]).

V.3. Modèle thermochimique

V.3.1. Objectifs du modèle

Le modèle thermochimique qui a été développé permet de représenter, avec la connaissance que nous en avons, l'ensemble des phénomènes qui ont lieu durant la combustion de solides pulvérisés. Il s'agit de simuler la chauffe de la particule, la dévolatilisation (dégagement de matières volatiles), les réactions en phase hétérogène d'oxydation du char (par O_2 et par NO), et les réactions en phase homogène gazeuse. La description de chacun des phénomènes ici couplés est basée sur les caractérisations des phénomènes isolés établies dans le chapitre IV.

Sous sa forme initiale [111], ce modèle représentait la chauffe de la particule, la dévolatilisation, l'oxydation du char, et les réactions en phase gaz. La chimie en phase gazeuse était décrite par un schéma cinétique simplifié (4 réactions). La particule présentait une composition simplifiée, comprenant seulement les espèces C, H, et O.

Dans nos travaux, nous avons complété ce modèle afin de prendre en compte les réactions de formation et de destruction des oxydes d'azote :

- en phase hétérogène : la dévolatilisation et l'oxydation du char prennent en compte le devenir de l'azote et du soufre du solide ; la réduction du NO sur le char est prise en compte ;
- en phase gazeuse homogène : par l'adjonction d'une chimie détaillée pour la phase gaz.

Ce modèle permettra de connaître, lors de la combustion d'un coke, les mécanismes thermiques principaux qui sont à l'origine des niveaux de température atteints.

L'intérêt principal de ce modèle sera, à la fin de ce travail, de permettre une analyse des contributions des différents mécanismes intervenants dans les réactions de formation et de destruction des oxydes d'azote.

Auparavant, ce modèle permettra de déterminer des constantes cinétiques des réactions de dévolatilisation des cokes, ainsi que de l'oxydation de leurs résidus carbonés. En effet, cette détermination ne peut être réalisée que par le biais d'un modèle numérique prenant en compte les transferts thermiques et massiques couplés aux réactions chimiques. La confrontation avec les résultats expérimentaux permettra alors la détermination de ces paramètres.

Enfin, c'est aussi par confrontation du modèle et des expériences que pourront être déterminés les coefficients de répartition de l'azote du char en espèces gazeuses.

V.3.2. Description du modèle

Ce modèle simule la combustion d'une particule, accompagnée d'une partie de l'écoulement gazeux qui lui est rattaché, appelé « environnement ». L'approche est donc de type « Lagrangienne ». Cet ensemble particule/environnement représente une partie élémentaire de l'écoulement, tel qu'il est réalisé expérimentalement sur le réacteur à flux entraîné, qui entre dans le four dont la température est élevée. Le modèle simule l'évolution dans le temps de cet ensemble particule/environnement. La Figure V.3-1 est un schéma descriptif du modèle géométrique considéré.

Le volume initial de l'environnement est fixé par les débits de solides et de gaz introduits dans le réacteur lors des expériences.

La particule est constituée à chaque instant de coke (combustible initial), de résidu carboné (sauf au départ), d'azote, de soufre, d'oxygène et de cendres. Les transferts thermiques au niveau de la particule se font par conduction/convection avec l'environnement gazeux et par rayonnement avec la paroi du four. Les réactions de dévolatilisation et d'oxydation hétérogène par l'oxygène sont prises en compte au niveau de la particule.

Les gaz produits par la dévolatilisation et par l'oxydation de la particule sont dégagés dans l'environnement qui est supposé parfaitement mélangé dans une tranche horizontale du

réacteur. Cet environnement gazeux ne contient généralement en début de combustion que de l'oxygène et de l'azote. Il s'enrichit ensuite en gaz oxydables (matières volatiles) et en espèces azotées et soufrées, et est alors le siège de réactions chimiques en phase gazeuse.

Ces réactions chimiques font intervenir un nombre considérable d'espèces. Nous décrivons dans le paragraphe V.3.2.c les méthodes de calcul de l'évolution des concentrations de chaque espèce au cours du temps.

L'azote contenu dans le combustible sera dégagé en partie pendant la dévolatilisation, et en partie pendant l'oxydation du résidu carboné. Cet azote sera dégagé sous des formes variées (HCN, NH_3, NO, N_2O, N_2).

La réaction hétérogène de réduction du NO sur le char sera prise en compte à l'aide de la loi d'Arrhénius proposée dans le chapitre IV.

Des bilans des différents mécanismes intervenants dans la chimie du NO permettront de connaître la participation de chacun d'eux aux quantités finales de NO émises.

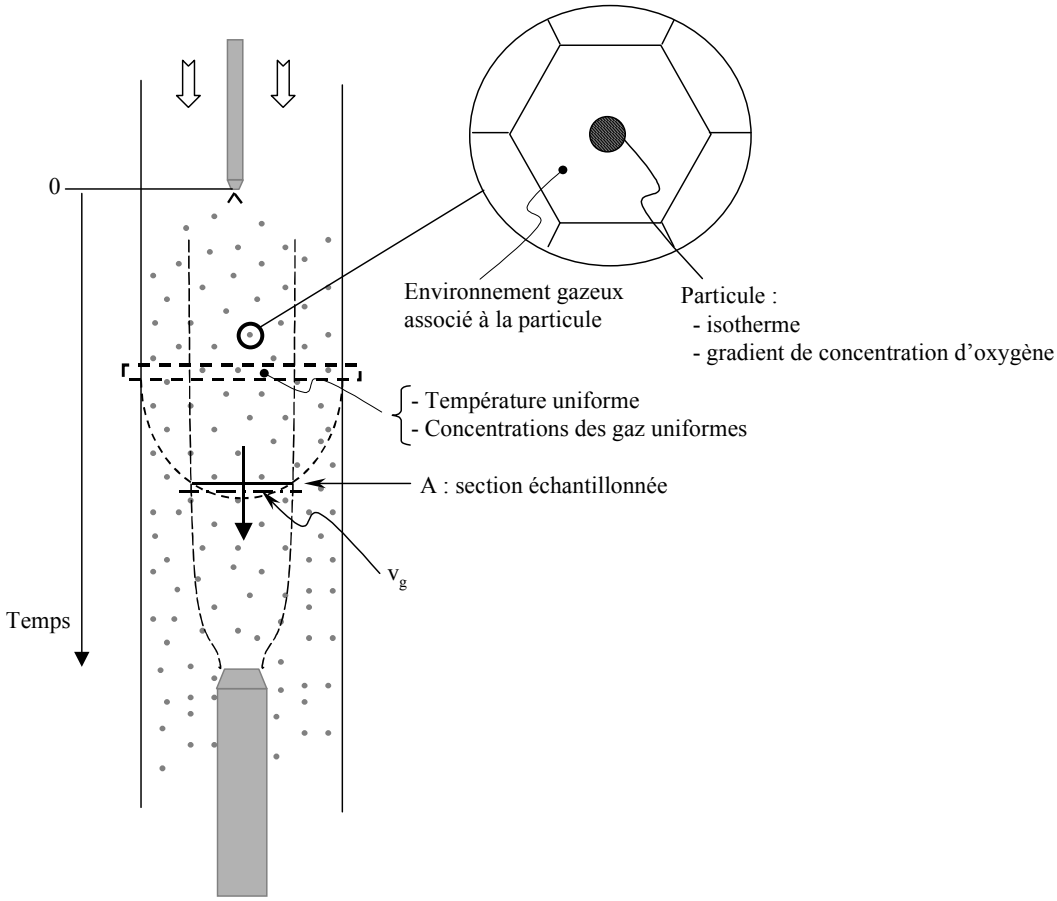


Figure V.3-1 : Schéma descriptif du modèle thermochimique

V.3.2.a. Hypothèses principales

- la particule est supposée sphérique et homogène en température ;
- les propriétés thermiques et chimiques de la particule sont homogènes et isotropes ;
- le diamètre de la particule est supposé constant pendant la combustion ; il est pris par hypothèse à la valeur moyenne de la tranche granulométrique considérée (30-100µm), soit 65µm ;
- la surface spécifique (en m^2/g) est supposée constante, et prise égale à la valeur mesurée par BET après une pyrolyse en lit fixe [111] ;
- le glissement particule/gaz est négligé [111] ;
- l'environnement est uniforme en température et homogène en concentrations d'espèces chimiques dans une section horizontale du réacteur.

V.3.2.b. Description de la composition de la particule

La particule est initialement composée de coke et de cendres ; la dévolatilisation transforme progressivement le coke en char et en matières volatiles. Ce coke contient des masses de N, de S, et de O qui sont déterminées par les analyses ultimes. Par exemple :

$$m^0_{coke}(N) = m_p \cdot \frac{\%N}{100}$$

avec $m^0_{coke}(N)$ est la masse initiale de N dans le coke, avec %N le taux d'azote de la particule, et m_p la masse de la particule.

Le complément est constitué des espèces C et H qui sont regroupées : ce sont elles qui obéiront à la loi de dévolatilisation. Le dégagement des espèces mineures (N, S et O) sera décrit par des lois données plus loin.

Le schéma de la Figure V.3-2 présente la répartition des différentes masses.

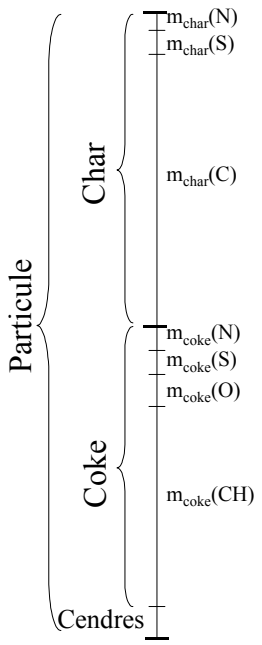


Figure V.3-2 : Fractions solides

V.3.2.c. Réactions chimiques ; cinétiques de réaction

Les réactions chimiques considérées sont :

- au niveau de la particule :
  - dévolatilisation avec dégagement des hydrocarbures, du CO, des espèces azotées et soufrées ;
  - oxydation du char par l'oxygène, avec dégagement de CO, de CO_2, et d'espèces azotées et soufrées ;
  - oxydation du char par NO (ou réduction du NO sur le char), avec dégagement de CO et de N_2 ;
- dans l'environnement gazeux :
  - oxydation des hydrocarbures ;
  - formation et destruction des espèces azotées ;
  - formation et destruction des espèces soufrées ;
  - formation et destruction d'espèces gazeuses intermédiaires, avec création et destruction d'espèces minoritaires ou radicalaires.

Dévolatilisation

Au cours de la dévolatilisation, le coke se décompose en résidu carboné (char) et en matières volatiles (mv) selon :

$$m_{coke(CH)} \rightarrow \alpha_{dev}\, mv + (1-\alpha_{dev})\, m_{char(C)} \qquad (V\text{-}1)$$

Le bilan massique sur une particule s'écrit :

$$\frac{\partial m_{coke(CH)}}{\partial t} = -\frac{\partial m_{mv}}{\partial t} - \frac{\partial m_{char(C)}}{\partial t} \qquad (V\text{-}2)$$

avec :

$$\frac{\partial m_{char(C)}}{\partial t} = m_{coke(CH)} . (1-\alpha_{dev}) . k_{dev} \qquad (V\text{-}3)$$

$$\frac{\partial m_{mv}}{\partial t} = m_{coke(CH)} . \alpha_{dev} . k_{dev} \qquad (V\text{-}4)$$

où k_{dev} est la constante cinétique de dévolatilisation : elle s'exprime selon une loi d'Arrhénius :

$$k_{dev} = A_{dev} . e^{-\frac{Ea_{dev}}{R\,T_p}} \qquad (V\text{-}5)$$

Nous supposons que la dévolatilisation des cokes de pétrole produit des matières volatiles constituées :

- de monoxyde de carbone ;
- d'hydrocarbures « légers » (CH_4) ;
- d'hydrocarbures « lourds » (C_3H_3) ;
- d'espèces azotées : N_2, NO, N_2O, HCN, NH_3 ;
- d'une seule espèce soufrée : SO_2.

CH_4 et C_3H_3 ont été retenus pour représenter respectivement les hydrocarbures légers et les hydrocarbures lourds des matières volatiles. Nous faisons l'hypothèse que ces deux espèces, dont les cinétiques d'oxydation sont différentes, représentent l'ensemble des hydrocarbures réellement formés. Nous écrivons fr_{CH4} la fraction massique de CH_4 dans les hydrocarbures des matières volatiles. La valeur de fr_{CH4} retenue dans la suite de l'étude est basée sur les résultats obtenus au § IV.2–2.

Les goudrons ne sont pas pris en compte dans notre modèle. D'un point de vue du carbone qu'ils contiennent, nous considérons qu'il est compris dans le résidu carboné. L'azote qu'ils contiennent est considéré dans la suite de ce paragraphe.

La réaction chimique s'écrit donc de la manière suivante :

$$\text{coke} \rightarrow \text{char} + \underbrace{CH_4 + C_3H_3 + CO + N_2 + NO + N_2O + HCN + NH_3 + SO_2}_{\text{matières volatiles}} \qquad (V\text{-}6)$$

Nous supposons que l'oxygène contenu dans le coke est entièrement dégagé sous forme de CO. Le bilan massique de l'hydrogène contenu initialement dans le coke n'est pas pris en compte : on suppose que celui-ci est entièrement dégagé avec les espèces comportant de l'hydrogène.

La masse totale de matières volatiles dégagées pendant la dévolatilisation est égale à la somme des masses des espèces majoritaires CH_4, C_3H_3, et CO, et des espèces minoritaires N_2, NO, N_2O, HCN, NH_3, et SO_2.

Nous écrivons la masse de chacune des espèces majoritaires dégagées selon :

Rapport-Gratuit.com

$$m_{CO} = [m^0_{coke}(O)].\frac{M_{CO}}{M_O} \qquad (V\text{-}7)$$

$$m_{CH_4} = fr_{CH_4}.[m_{mv} - (m_{CO}.\frac{M_C}{M_{CO}})].\frac{M_{CH_4}}{M_C} \qquad (V\text{-}8)$$

$$m_{C_3H_3} = (1 - fr_{CH_4}).[m_{mv} - (m_{CO}.\frac{M_C}{M_{CO}})].\frac{M_{C_3H_3}}{M_C} \qquad (V\text{-}9)$$

Les masses des espèces azotées dégagées pendant la dévolatilisation sont décrites sur la base des facteurs présentés plus loin sur la Figure V.3-3. Ce facteurs sont utilisés dans les expressions ci-dessous, le terme $m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}$ étant la masse d'azote dégagée du coke pendant la dévolatilisation :

$$m_{NO} = \left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}\right).\alpha.\eta_v.\frac{M_{NO}}{M_N} \qquad (V\text{-}10)$$

$$m_{N_2O} = 0{,}5.\left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}\right).\alpha.\beta_v.\frac{M_{N_2O}}{M_N} \qquad (V\text{-}11)$$

$$m_{N_2} = 0{,}5.\left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}\right).\alpha.\gamma_v.\frac{M_{N_2}}{M_N} \qquad (V\text{-}12)$$

$$m_{HCN} = \left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}\right).\alpha.\delta_v.\frac{M_{HCN}}{M_N} \qquad (V\text{-}13)$$

$$m_{NH_3} = \left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(N)}{m_{coke}(CH)}\right).\alpha.\varepsilon_v.\frac{M_{NH_3}}{M_N} \qquad (V\text{-}14)$$

avec $\alpha_v + \beta_v + \gamma_v + \delta_v + \varepsilon_v = 1$

La dégagement du soufre de la particule se fait au prorata de la perte de masse, de telle sorte que la fraction de S dans le coke se conserve au cours du temps. Le soufre est dégagé pendant la dévolatilisation sous forme de SO_2 selon :

$$m_{SO_2} = \left(m_{mv}.\frac{m_{coke}(S)}{m_{coke}(CH)}\right).\frac{M_{SO_2}}{M_S} \qquad (V\text{-}15)$$

Le soufre restant représente $m_{char}(S)$.

Oxydation du char

La vitesse d'oxydation du char s'exprime selon (cf Chapitre I) :

$$\frac{\partial m_{char}(C)}{\partial t} = -\eta\, k_{oxC}\, S_{rC}\, P_{O_{2P}}^{n} \qquad (V\text{-}16)$$

Le calcul de la diffusivité nécessite la connaissance de la tortuosité. La tortuosité (τ_P) est une grandeur difficile à estimer. Les valeurs relevées dans la littérature sont en général comprises entre 2 et 6. Nous prendrons, dans le modèle, une valeur moyenne de 4.

Le calcul de la diffusivité de Knudsen (équation I–7) nécessite la connaissance du diamètre de pore moyen. Ce dernier (s'obtient par l'équation I–8) met en jeu la porosité de la particule. Dans le modèle, la porosité de la particule est calculée à chaque instant en fonction de la masse (m_p) et du volume (v_p) de la particule ainsi que de la masse volumique intrinsèque du solide (ρ_s) mesurée au pycnomètre à hélium (Chapitre IV) :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{m_p}{\rho_S . v_p}$$

L'oxydation hétérogène produit principalement du monoxyde et du dioxyde de carbone :

$$\text{char} + (1 - \frac{fr_{CO}}{2})\, O_2 \rightarrow fr_{CO}\ CO + (1 - fr_{CO})\, CO_2 \qquad (V\text{-}17)$$

fr_{CO} étant la fraction molaire de CO dégagé. Le rapport des fractions massiques CO/CO_2 peut s'exprimer selon [9] :

$$\frac{m_{CO}}{m_{CO_2}} = 2500\,.\,e^{-\frac{51843}{R.T_p}} \qquad (V\text{-}18)$$

Notons que ce rapport est de 7,5 à 800 °C, et de 26,5 à 1100°C : dans le domaine de température étudié, le char s'oxyde majoritairement en CO.

L'énergie thermique fournie à la particule par la réaction chimique est calculée à partir de la fraction de CO (fr_{CO}) des gaz produits :

$$\Delta H = fr_{CO}\,.\Delta H_{C->CO} + (1 - fr_{CO})\,.\Delta H_{C->CO_2} \qquad (V\text{-}19)$$

La répartition des espèces azotées dégagées pendant l'oxydation du char est décrite par les facteurs présentés sur la Figure V.3-3. Si m_{oxC} est la masse de char oxydée, le terme $m_{oxC}\,.\frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)}$ est la masse de N dégagée pendant l'oxydation du résidu carboné. Les masses des espèces minoritaires peuvent s'exprimer selon :

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

$$m_{NO} = \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)} \right) . \eta_c \cdot \frac{M_{NO}}{M_N} \qquad (V\text{-}20)$$

$$m_{N_2O} = 0{,}5 . \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)} \right) . \beta_c \cdot \frac{M_{N_2O}}{M_N} \qquad (V\text{-}21)$$

$$m_{N_2} = 0{,}5 . \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)} \right) . \gamma_c \cdot \frac{M_{N_2}}{M_N} \qquad (V\text{-}22)$$

$$m_{HCN} = \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)} \right) . \delta_c \cdot \frac{M_{HCN}}{M_N} \qquad (V\text{-}23)$$

$$m_{NH_3} = \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(N)}{m_{char}(C)} \right) . (1-\alpha) . \varepsilon_c \cdot \frac{M_{NH_3}}{M_N} \qquad (V\text{-}24)$$

Le soufre est dégagé pendant l'oxydation du char sous forme de SO_2 selon :

$$m_{SO_2} = \left(m_{oxC} \cdot \frac{m_{char}(S)}{m_{char}(C)} \right) . \frac{M_{SO_2}}{M_S} \qquad (V\text{-}25)$$

Concentration d'oxygène à la surface de la particule

Il est nécessaire, dans les calculs de cinétique d'oxydation du char présentés précédemment, de connaître la concentration d'oxygène à la surface de la particule. Bien que le régime III de combustion ne soit probablement pas atteint (régime gouverné par la diffusion de l'oxygène à l'extérieur de la particule), il est possible qu'un appauvrissement local (en surface de particule) ait lieu. Nous réalisons alors un calcul en considérant que la concentration d'oxygène à la surface du solide est un équilibre entre le flux consommé par la particule et le flux diffusé dans les gaz.

Nous écrivons le flux de O_2, ϕ_{O2} :

– Transfert dans la phase gazeuse (selon la loi de Fick) :

$$\phi_{O_2} = k_m \, S_P \, ([O_2]_{env} - [O_2]_p) \qquad (mol.s^{-1}) \qquad (V\text{-}26)$$

où k_m est le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$), S_P est la surface externe de la particule (m^2), et $[O_2]_{env}$ et $[O_2]_p$ sont les concentrations en oxygène respectivement dans l'environnement gazeux et à la surface de la particule ($mol.m^{-3}$). A noter que l'effet du dégagement des matières volatiles sur le flux de O_2 qui diffuse vers la particule n'est pas considéré ici.

– Consommation par la particule :

$$\phi_{O_2} = \left(\frac{dm_{char}(C)}{dt}\right) \cdot \text{constante} \qquad (V\text{-}27)$$

où $dm_{char(C)}/dt$ est la variation de masse du char ($kg.s^{-1}$). La constante (en $mol.kg^{-1}$) est obtenue à partir de l'équation V-17 :

$$\text{constante} = (1 - \frac{fr_{CO}}{2}) \cdot \frac{1}{0{,}012} \qquad (V\text{-}28)$$

– Le nombre de Sherwood permet de connaître k_m :

$$Sh = \frac{k_m\, d_p}{D_{molp}} \qquad (V\text{-}29)$$

où d_p est le diamètre de la particule (choisi constant par hypothèse), et D_{molp} est la diffusivité de l'oxygène dans l'air à la température de $(T_P+T_{env})/2$. Le nombre de Sherwood est pris dans notre cas égal à 2 (diffusion seule).

A partir de ces trois indications, la concentration en oxygène à la surface de la particule est égale à :

$$[O_2]_p = [O_2]_{env} - \frac{\frac{dm_{char}(C)}{dt} \cdot \frac{1 - fr_{CO}/2}{0{,}012}}{\frac{D_{molp} \cdot Sh}{d_p} \cdot S_P} \qquad (V\text{-}30)$$

Réduction du NO sur le résidu carboné

La réaction de réduction du NO sur le coke a été étudiée dans le Chapitre IV. La méthode de calcul du facteur d'efficacité de Thiele est identique à celle décrite dans le Chapitre IV. Nous utilisons les paramètres cinétiques obtenus pour nos cokes de pétrole dans l'équation :

$$\frac{dm_{NO}}{dt} = \eta_{NO}\, k_{NO}\, S_{char}\, P_{NO}$$

avec : $k_{NO} = A \exp(-Ea/RT)$ ($kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$) ;

A_{NO} ($kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$) et Ea_{NO} (J/mol) : le facteur de fréquence et l'énergie d'activation sont données dans le chapitre IV ;

S_{char} = surface réactive du char = m_{char} . S_{sp} (S_{sp} est la surface spécifique BET ou Hg_{20}) ;

η_{NO} = facteur d'efficacité de Thiele relatif au NO.

Ce facteur est calculé selon les mêmes équations que pour l'oxydation du carbone. Elles s'écrivent dans ce cas :

$$\eta_{NO} = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right)$$

$$\text{avec } \phi = \frac{d_p}{2}\left(\frac{\beta_{NO} S_v k_{NO} P_{NO}}{M_{NO} D_{eff} [NO]}\right)^{0,5}$$

avec β_{NO} = 30/12 = 2,5 kg_{NO}/kg_C

La réaction de réduction du N_2O sur le résidu carboné est négligée dans notre modèle.

Répartition de l'azote du combustible

La répartition de l'azote du combustible entre les matières volatiles et le solide, puis en NO, N_2O, HCN, NH_3, et N_2 est réalisée selon un schéma proche de celui de Song et al. (décrit § II.2.4) et présenté Figure V.3-3.

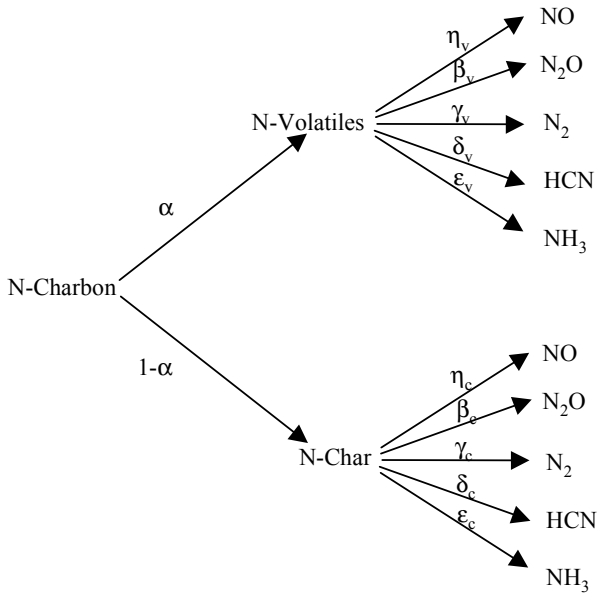


Figure V.3-3 : Répartition de l'azote du solide dans le modèle numérique

Les valeurs des facteurs ici présentés seront obtenues en confrontant les résultats des mesures expérimentales de concentrations de gaz aux simulations numériques.

Etant donné que nous ne considérons pas la formation des goudrons, le devenir de l'azote du combustible présenté sur la Figure V.3-3 ne prend pas en compte l'azote constitutif de ces goudrons. La littérature [39] indique que l'azote dégagé dans les goudrons présente une structure chimique souvent identique à celle de l'azote du combustible initial. Dans notre modèle, nous ne générons pas de goudrons. L'azote qui est en réalité libéré dans les goudrons reste dans le char.

Réactions homogènes

Nous souhaitons dans ce modèle décrire la chimie en phase gazeuse de façon plus détaillée que dans le modèle de Van De Steene [111], qui décrivait uniquement l'oxydation des matières volatiles par 4 réactions. Il s'agit en effet ici de décrire, au-delà de l'oxydation des matières volatiles, les réactions qui mettent en jeu les espèces azotées ainsi que celles qui concernent les espèces soufrées. Le traitement de la chimie tel qu'il est réalisé par le logiciel Chemkin nous a semblé être le plus opportun pour le faire. Le schéma retenu est celui de Miller et Bowman [79] auquel nous avons ajouté la chimie des espèces soufrées donnée par [115]. Ce schéma comprend 62 espèces et 266 réactions ; il est donné en Annexe4. Ce schéma chimique est utilisé sans modification par rapport aux sources bibliographiques.

Nous traitons les évolutions des concentrations de gaz selon la théorie cinétique utilisée par Chemkin. Les réactions sont toutes élémentaires, réversibles (réactions directes et réactions inverses), et de type (dans le cas de la réaction i)

$$\nu'_{1i}\chi_1 + \nu'_{2i}\chi_2 + \nu'_{3i}\chi_3 + \ldots \Leftrightarrow \nu''_{1i}\chi_1 + \nu''_{2i}\chi_2 + \nu''_{3i}\chi_3 + \ldots \qquad (V\text{-}31)$$

où ν'_{ji} et ν''_{ji} sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce j dans la réaction i. χ_j est le réactif ou le produit.

Les schémas cinétiques détaillés permettent de traiter la chimie en présence de radicaux. D'autre part, le traitement de la chimie réalisé par Chemkin offre l'opportunité de prendre en compte des réactions particulières, telles que celles avec « third body » (espèce n'intervenant pas dans la réaction, mais nécessaire à sa réalisation), ou les réactions dépendantes de la pression. Le formalisme est décrit en détail dans [58].

On calcule la vitesse de la réaction directe selon

$$q_{i_{forward}} = k_{fi} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{\nu'_{ji}} \qquad (V\text{-}32)$$

où $[X_j]$ est la concentration de l'espèce j (mol.cm^{-3}) ; ν'_{ji} est ≥ 0 ; k_{fi} est la constante de vitesse de la réaction i dans le sens direct ; nbgaz = nombre total d'espèces prises en compte dans le schéma chimique.

On calcule la vitesse de la réaction inverse selon

$$q_{i_{reverse}} = k_{ri} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{\nu''_{ji}} \qquad (V\text{-}33)$$

où $[X_j]$ est la concentration de l'espèce j ; ν''_{ji} est ≥ 0 ; k_{ri} est le constante de vitesse de la réaction i dans le sens inverse.

Une réaction réversible i a donc une vitesse de production globale de :

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{\nu'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{\nu''_{ji}} \qquad (V\text{-}34)$$

La quantité produite par chaque réaction i de chaque espèce j est

$$q_i \,.\, \nu_{ji} \quad \text{mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \qquad (V\text{-}35)$$

où $\nu_{ji} = \nu''_{ji} - \nu'_{ji}$

En ce qui concerne une espèce j, l'ensemble des réactions produit

$$\omega_j = \sum_{i=1}^{nbrea} \nu_{ji} q_i \qquad \omega_j \text{ est en mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \qquad (V\text{-}36)$$

avec nbrea = nombre total de réactions du schéma chimique.

Au cours d'une exécution du modèle thermochimique, nous utilisons uniquement les subroutines de Chemkin nécessaires aux calculs décrits précédemment.

Au préalable à l'utilisation d'un schéma chimique dans notre programme, le schéma doit être lu et mis en forme à partir de l'interpréteur de Chemkin de telle sorte que les subroutines que nous utilisons ensuite puissent en extraire :

- les coefficients stœchiométriques de toutes les espèces dans toutes les réactions ;
- les paramètres cinétiques pour le sens direct des réactions ;
- les masses molaires des espèces prises en compte ;
- les propriétés thermodynamiques des gaz.

En ce qui concerne la cinétique des réactions, nous calculons pour le sens direct de chacune des réactions « i » la constante cinétique selon

$$k_{fi} = A_i \,.\, T^{\beta i} \,.\, \exp(-E_{ai}/RT) \qquad (V\text{-}37)$$

avec les coefficients A_i, β_i et Ea_i donnés dans le schéma chimique.

Afin de calculer les paramètres cinétiques pour le sens inverse des réactions, les subroutines dégagent des coefficients « a_{ij} » qui sont des coefficients de la table de JANAF pour chaque espèce « j » contenus dans les bases de données de Chemkin [58]. Ces coefficients permettent ensuite de calculer les enthalpies et entropies de chaque espèce à la température de la réaction selon :

$$\frac{H_j^0}{RT} = a_{1j} + \frac{a_{2j}}{2}T + \frac{a_{3j}}{3}T^2 + \frac{a_{4j}}{4}T^3 + \frac{a_{5j}}{5}T^4 + \frac{a_{6j}}{T} \qquad (V\text{-}38)$$

$$\frac{S_j^0}{R} = a_{1j}\ln T + a_{2j}T + \frac{a_{3j}}{2}T^2 + \frac{a_{4j}}{3}T^3 + \frac{a_{5j}}{4}T^4 + a_{7j} \qquad (V\text{-}39)$$

Chaque réaction du mécanisme chimique étant réversible, il existe une constante de vitesse pour chaque réaction « i » dans le sens inverse qui est calculée selon :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{c_i}} \qquad (V\text{-}40)$$

$$\text{avec : } K_{C_i} = K_{P_i}\left(\frac{P_{atmchem}}{RT}\right)^{\sum_{j=1}^{nbgaz}\nu_{ji}} \qquad (V\text{-}41)$$

$$\text{et : } K_{P_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^{\,0}}{R} - \frac{\Delta H_i^{\,0}}{RT}\right) \qquad (V\text{-}42)$$

Les ΔS^0 et ΔH^0 pour la réaction i sont définis à partir des entropies et enthalpies molaires de chaque espèce j selon :

$$\frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{j=1}^{nbgaz}\nu_{ji}\frac{H_j^0}{RT} \qquad (V\text{-}43)$$

$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{j=1}^{nbgaz}\nu_{ji}\frac{S_j^0}{R} \qquad (V\text{-}44)$$

A la suite de ces calculs, les constantes de vitesse de chaque réaction dans les sens direct et inverse sont connues.

V.3.2.d. Les transferts de chaleur

- Bilan thermique pour une particule

La température de la particule se déduit d'un bilan thermique prenant en compte :

- la conduction entre la surface de la particule et l'environnement ;
- le rayonnement entre la particule et les parois du four électrique.

En prenant en compte les chaleurs des réactions d'oxydation hétérogène du char, le bilan thermique de la particule s'écrit :

$$\frac{\partial\left(m_p Cp_p T_p\right)}{\partial t} = h_p S_p \left(T_{env} - T_p\right) + \varepsilon S_p \sigma_0 \left(T_f^4 - T_p^4\right) + \sum_{char,charbon} \frac{\partial m_i}{\partial t} \Delta H_i - \sum_{espèces gazeuses} \dot{m} C_P T_P \quad (V\text{-}45)$$

Le dernier terme à droite représente les flux de chaleur fournis à l'environnement par les gaz sortant de la particule. Les flux de chaleur fournis par les gaz entrant dans la particule sont négligés. Dans l'équation précédente, h_p est le coefficient d'échange thermique entre la particule et le gaz environnant. Il est calculé à partir de la relation :

$$Nu_p = \frac{h_p d_p}{\lambda_g} \quad (V\text{-}46)$$

Nous supposons que les échanges thermiques se font par conduction dans la phase gaz (Nu_p=2). Van De Steene [111] a montré, par une étude des temps caractéristiques, que l'effet convectif dû au glissement de la particule dans l'écoulement à 900°C est négligeable.

- Bilan thermique dans l'environnement

Le bilan thermique dans le gaz, en considérant l'oxydation des matières volatiles, s'écrit :

$$\frac{\partial\left(m_{env} Cp_{env} T_{env}\right)}{\partial t} = h_p S_p \left(T_p - T_{env}\right) + h_{fe} m_{env} \left(T_f - T_{env}\right) + \sum_{especes\ gazeuses} \dot{r}_i \Delta h_i + \sum_{espèces gazeuses} \dot{m} C_P T_P \quad (V\text{-}47)$$

Les flux de chaleur des gaz entrant dans la particule sont négligés. Dans l'expression de l'équation précédente, le terme $h_{fe}.m_{env}.(T_f - T_{env})$ représente la chaleur échangée entre le réacteur et l'environnement gazeux. Ce flux est décrit de façon simple au travers d'un coefficient d'échange h_{fe} ($W.kg^{-1}.K^{-1}$) ; celui-ci sera ajusté dans le modèle de manière à retrouver le profil de température de l'environnement mesuré expérimentalement.

L'ensemble de ces équations, y compris les 266 équations qui caractérisent la concentration des 62 espèces gazeuses, a été résolu par un programme en Fortran 77. L'intégration est rendue difficile par la présence simultanée de phénomènes dont les constantes de temps sont très différentes (par exemple la masse de certains radicaux, et la température de la particule) : le système est alors dit « raide » (ou stiff). La méthode de Gear a été retenue pour résoudre ce problème. Elle réalise l'intégration dans le temps par une

méthode de type prédicteur-correcteur à pas variable, bien adaptée à la résolution des systèmes « raides ». Pour cela, un intégrateur, « LSODE », est utilisé.

V.3.3. Application du modèle à la détermination des paramètres cinétiques de deux réactions et du devenir de l'azote du combustible

Dans ce paragraphe, nous confrontons le modèle aux résultats d'expériences décrites précédemment. Ceci nous permet de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de dévolatilisation, puis de la réaction d'oxydation du résidu carboné. Enfin, nous arrivons à une estimation de la répartition de l'azote du combustible dans les matières volatiles pendant la dévolatilisation, et dans les gaz produits pendant l'oxydation du char. Ce travail a été réalisé dans le cas particulier du coke 13.

Le coefficient h_{fe} et les paramètres cinétiques d'oxydation du char sont calés simultanément. Nous présentons l'estimation de ces différents facteurs séparément, en commençant par le coefficient h_{fe}.

V.3.3.a. Coefficient de transfert de chaleur h_{fe}

Dans notre modèle thermochimique, « h_{fe} » est le coefficient de transfert de chaleur entre le four et le volume de l'environnement gazeux modélisé. Ce coefficient est déterminé par confrontation de profils de température de gaz simulés par le modèle à des profils obtenus expérimentalement.

Sur la Figure V.3-4, nous présentons les mesures de température réalisées pendant la combustion du coke 13 à l'aide de la canne à thermocouples ; les résultats obtenus sont représentées par des symboles ponctuels (croix). Ces mesures ont été répétées : les résultats indiquent des valeurs semblables (écarts typiques de 20K).

Le profil de température présenté sur la Figure V.3-4 montre qu'il existe une zone de flamme qui a pu être observée du bas du réacteur. La température maximale atteinte est de 1060°C. Cette température maximale correspond à la zone de combustion des matières volatiles. Il est alors probable que le dégagement plus ou moins tardif de matières volatiles constaté dans le §IV.2 est provoqué par un déplacement (ou un allongement) de cette zone de

Rapport-Gratuit.com

flamme. Cette hypothèse pourrait être confirmée en réalisant des profils de température pour tous les cokes étudiés dans le §IV.2.

Le profil de température obtenu par le modèle thermochimique est présenté sur la Figure V.3-4 pour une valeur de hfe de 16000 (courbe continue pour la température simulée de la particule, courbe en pointillés pour la température simulée de l'environnement gazeux).

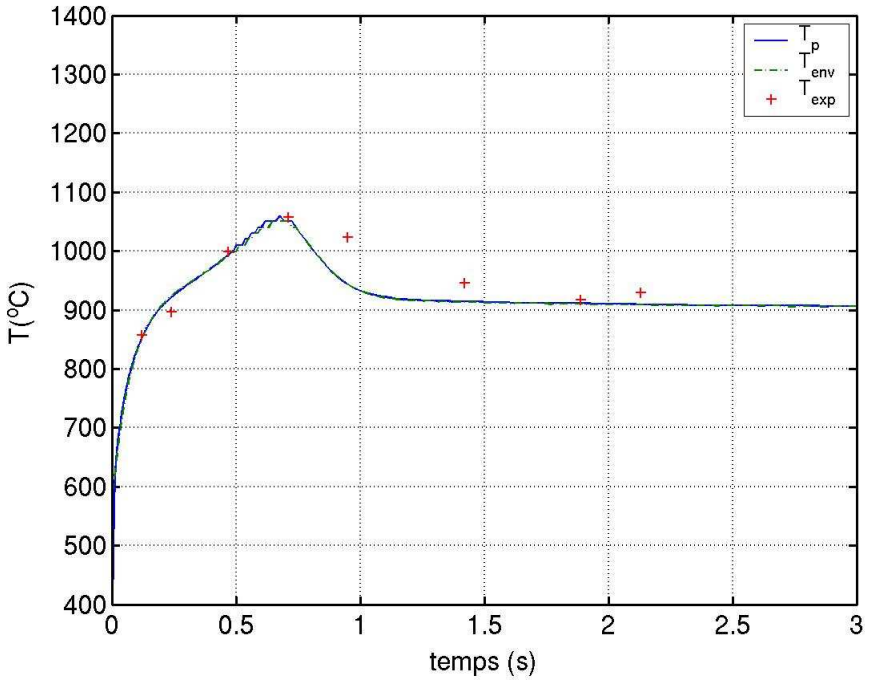


Figure V.3-4 : Profil de températures lors de la combustion du coke 13 (four + préchauffeur à 900°C, richesse≈0,8) : courbe = simulation numérique ; croix = résultats expérimentaux

C'est pour cette valeur que les résultats des expériences dans le RFE et des simulations numériques sont dans le meilleur accord. La valeur du paramètre h_{fe} retenue pour le modèle est alors de :

$$\mathbf{h_{fe} = 16000\ W.kg^{-1}.K^{-1}}$$

V.3.3.b. Paramètres cinétiques de dévolatilisation

Les paramètres cinétiques de dévolatilisation ne peuvent être caractérisés qu'à l'aide du modèle numérique. En effet, il est nécessaire de prendre en compte la vitesse de chauffe de la particule dans le RFE pour déterminer ces paramètres.

Les paramètres cinétiques de dévolatilisation dans le modèle thermochimique (A_{dev} et Ea_{dev}) sont ajustés pour être en adéquation avec les résultats expérimentaux de la pyrolyse dans le réacteur à flux entraîné du coke 13 (voir Chapitre IV).

Nous n'avons pas réalisé d'expériences permettant de déterminer l'énergie d'activation de la dévolatilisation. Nous estimons qu'une valeur proche des valeurs de la littérature indiquées par Kobayashi [62] et Van De Steene [111] convient à nos résultats.

Un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques (Figure V.3-5) est obtenu avec les paramètres cinétiques suivants, que nous retiendrons pour la suite de ce travail :

A_{dev} ($kg.kg^{-1}.s^{-1}$)	**$1{,}34.10^5$**
E_{adev} ($J.mol^{-1}$)	**$1{,}10.10^5$**

Tableau V.3-1 : Paramètres cinétiques de dévolatilisation du coke 13

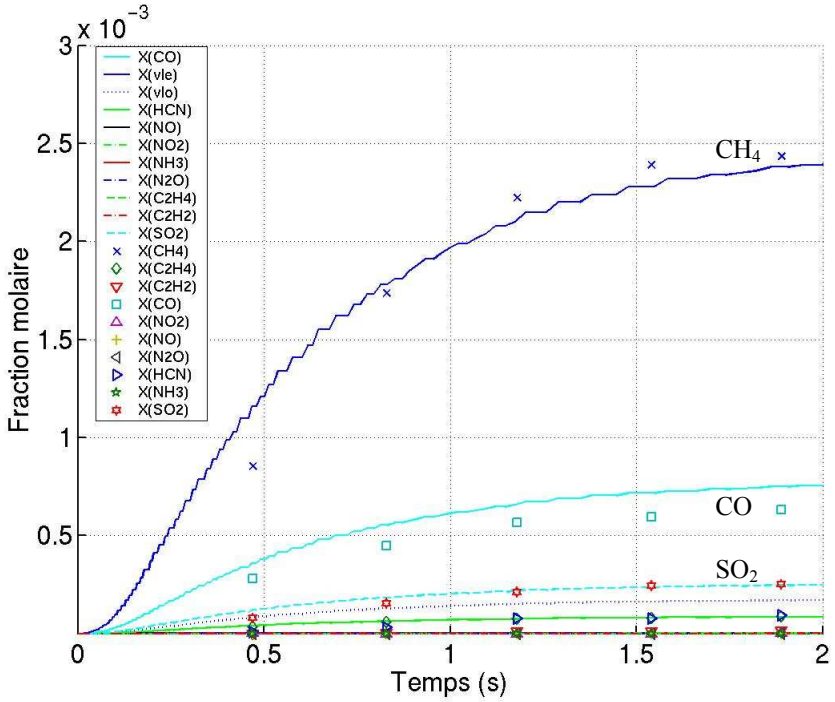


Figure V.3-5 : Simulations numériques et mesures expérimentales des gaz de pyrolyse du coke 13 (courbes = simulations numériques ; symboles = résultats expérimentaux)

V.3.3.c. Paramètres cinétiques d'oxydation du char

Après injection dans le réacteur, la température de la particule suit le profil de température représenté sur la Figure V.3-4, bien représenté par le modèle. L'utilisation du

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

modèle numérique est donc nécessaire pour déterminer les paramètres cinétiques d'oxydation du char.

Les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation du char dans le modèle thermochimique (A_{oxC} et Ea_{oxC}) sont ajustés pour être en adéquation avec les résultats expérimentaux de la combustion dans le réacteur à flux entraîné du coke 13.

L'énergie d'activation donnée dans les travaux de Smith [91] est le résultat d'une synthèse importante sur les paramètres cinétiques : elle est donc jugée comme représentative de cette réaction. Nous intégrons cette énergie dans notre modèle.

Comme le montre la Figure V.3-6, un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux des concentrations en oxygène et en CO_2 (symboles) et les simulations numériques (courbes) de ces deux gaz est obtenu avec les paramètres cinétiques d'oxydation du char suivants :

A_{oxC} ($kg.m^{-2}.s^{-1}.atm^{-1}$)	**$5{,}70.10^4$**
E_{aoxC} ($J.mol^{-1}$)	**179400**

Tableau V.3-2 : Paramètres cinétiques d'oxydation du char du coke 13

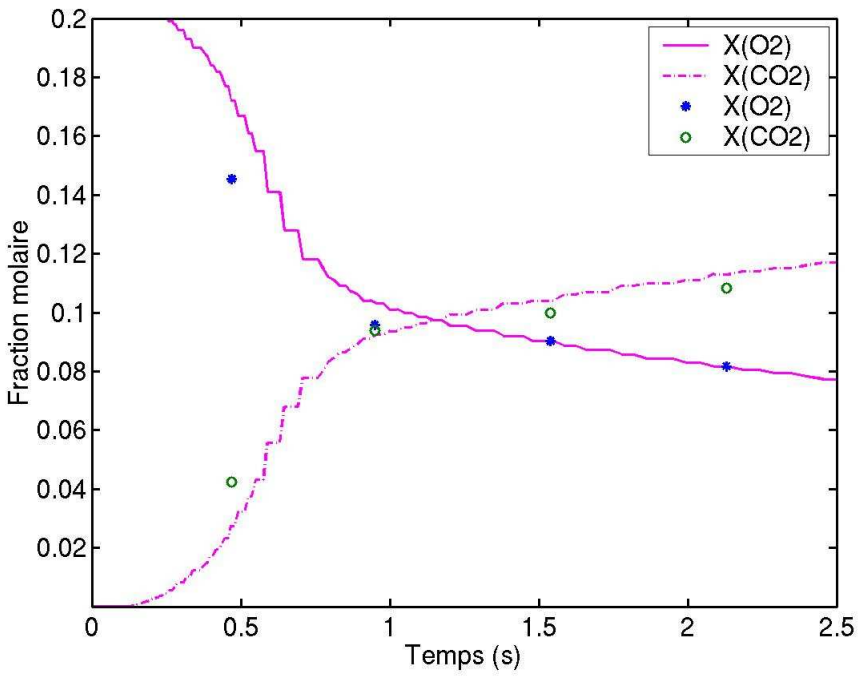


Figure V.3-6 : Simulations numériques (courbes) et résultats expérimentaux (symboles) des fractions molaires de O_2 et CO_2 lors de la combustion du coke 13

V.3.3.d. Devenir de l'azote du combustible

Nous avons présenté dans la Figure V.3-3 l'ensemble des facteurs à déterminer pour décrire le devenir de l'azote au cours de la dévolatilisation et au cours de la combustion. Nous nous proposons ici de déterminer ces facteurs par confrontation des concentrations des diverses espèces azotées prédites par le modèle avec des résultats expérimentaux de pyrolyse d'une part, et de combustion d'autre part du coke 13.

Dans les deux réactions de dévolatilisation et d'oxydation du char, le devenir de l'azote est dépendant de l'évolution de la masse de la particule. Le dégagement de l'azote du combustible ne peut donc être traité que par l'utilisation du modèle numérique.

Dévolatilisation

A partir des résultats du Chapitre IV, la quantité d'azote du solide partant avec les matières volatiles (α) est connue pour le coke 5 : par hypothèse, la même valeur (α=0,2) est affectée au devenir de l'azote du coke 13 : 20% de l'azote part pendant la dévolatilisation, et 80% reste dans le résidu carboné.

La détermination des facteurs η_v, β_v, γ_v, δ_v, et ε_v ne peut pas être directe. En effet, il existe un grand nombre de combinaisons de ces paramètres qui permet de prédire par le modèle les résultats expérimentaux obtenus. Nous proposons la méthode suivante qui permet de borner chacun de ces facteurs. Nous avons défini un fuseau de ± 10ppm autour de la concentration de HCN mesurée expérimentalement. Ce fuseau décrit la plage d'erreurs de mesure éventuelles. En ce qui concerne les espèces présentes dans des quantités non détectées, c'est à dire NO, N_2O et NH_3, nous avons considéré comme fuseau la plage 0 à 10ppm. Nous avons ensuite recherché par tâtonnement les valeurs des coefficients η_v, β_v, γ_v, δ_v, et ε_v pour lesquelles les concentrations en espèces NO, N_2O, HCN et NH_3 prédites par le modèle entrent dans les fuseaux de valeurs expérimentales (γ_v est obtenu par différence) ; une valeur minimale et une valeur maximale ont été recherchées pour chacun.

Nous obtenons :

- η_v compris entre 0 et 0,043 ;
- β_v compris entre 0 et 0,061 ;
- γ_v compris entre 0,69 et 0,86 ;
- δ_v compris entre 0,14 et 0,2 ;

– ε_v compris entre 0 et 0,02.

Les plages d'incertitudes sur les facteurs sont relativement étroites, ce qui permet d'estimer chacun des facteurs. Nous retiendrons par la suite une valeur moyenne de chacun des facteurs ; nous les indiquons dans le Tableau V.3-3 suivant :

	NO	N_2O	N_2	HCN	NH_3
α	η_v	β_v	γ_v	δ_v	ε_v
0,2	0,02	0,03	0,77	0,17	0,01

Tableau V.3-3 : Facteurs de répartition de l'azote en espèces gazeuses (schéma Figure V.3-3) concernant la dévolatilisation

Nous visualisons sur la Figure V.3-7 l'application de la méthode qui a été utilisée. Nous avons représenté sur cette figure par des barres d'erreur sur les points expérimentaux le fuseau de valeurs pour la concentration en HCN. Les courbes représentent les simulations obtenues avec les valeurs moyennes indiquées dans le Tableau V.3-3 : elles sont compatibles avec le fuseau. D'autre part, les espèces non détectées ont des concentrations inférieures à 10ppm (zone hachurée sur la figure). On constate sur cette Figure V.3-7 que, aux temps courts, la concentration de HCN n'est pas comprise dans le fuseau : nous attribuons ces écarts à la difficulté que présente l'échantillonnage dans la zone de flamme (cf Chapitre III).

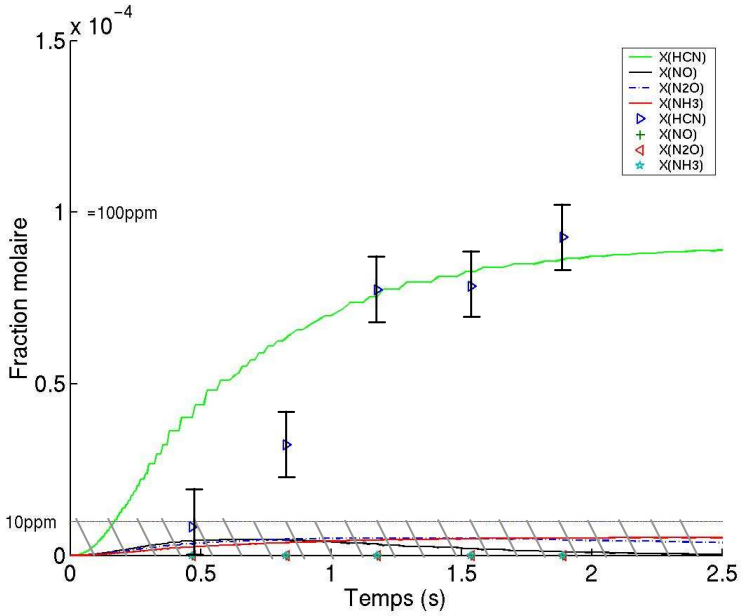


Figure V.3-7 : Fuseaux permettant de trouver les paramètres de Song de dévolatilisation (courbes = simulations ; hachures ou barres d'erreur = fuseau sur HCN, NO, N_2O et NH_3)

Ces facteurs de répartition de l'azote du coke en différentes espèces azotées des matières volatiles sont des résultats nouveaux pour les cokes de pétrole. En accord avec les résultats du Chapitre IV, on constate dans le Tableau V.3-3 que l'espèce azotée majoritaire est N_2 ; rappelons que nous avons fait l'hypothèse que l'azote des goudrons se comporte comme l'azote des chars, et qu'il est dégagé pendant l'oxydation hétérogène. Nous retrouvons également dans ce tableau que HCN est l'autre espèce azotée importante ; NO, N_2O et NH_3 sont produits pendant la dévolatilisation dans des proportions faibles.

Oxydation du char

La détermination des coefficients de répartition de l'azote du char en différentes matières volatiles (Figure V.3-3) est réalisée à partir de résultats expérimentaux d'expériences de combustion du coke 13, selon la même démarche que lors de la dévolatilisation. Seul NO est présent dans une concentration détectable ; nous avons défini un fuseau de ± 25ppm qui décrit les plages d'erreurs de mesure éventuelles. En ce qui concerne les espèces présentes dans des quantités non détectables, c'est à dire HCN, N_2O et NH_3, nous avons considéré comme fuseau la plage 0 à 10ppm. Nous avons ensuite recherché par tâtonnement les valeurs des coefficients η_c, β_c, γ_c, δ_c, et ε_c pour lesquelles les concentrations en espèces NO, N_2O, HCN et NH_3 prédites par le modèle entrent dans les fuseaux de valeurs expérimentales ; une valeur minimale et une valeur maximale ont été recherchées pour chacun.

On a alors :

- η_c compris entre 0,25 et 0,46 ;
- β_c compris entre 0 et 0,15 ;
- γ_c compris entre 0 et 0,37 ;
- δ_c compris entre 0 et 0,54 ;
- ε_c compris entre 0 et 0,45.

Les plages d'incertitude sont beaucoup plus larges que pendant la dévolatilisation : ceci montre que, sur la base d'expériences de ce type, et notamment au regard de la précision limitée qui peut être atteinte sur la quantification des gaz, les facteurs de répartition de l'azote ne peuvent être déterminés qu'avec une incertitude élevée. Dans la suite, nous serons contraints à retenir une valeur moyenne de ces valeurs dispersées. Le Tableau V.3-4 présente ces valeurs :

	NO	N_2O	N_2	HCN	NH_3
α	η_c	β_c	γ_c	δ_c	ε_c
0,2	0,35	0,15	0,1	0,2	0,2

Tableau V.3-4 : Facteurs du schéma de la Figure V.3-3 lors de l'oxydation du char

La Figure V.3-8 visualise la méthode utilisée et les résultats obtenus. On y donne les résultats expérimentaux ; nous avons représenté par des barres d'erreur le fuseau des fractions molaires. Les simulations numériques sont représentées par des courbes obtenues avec les coefficients présentés dans le Tableau V.3-4.

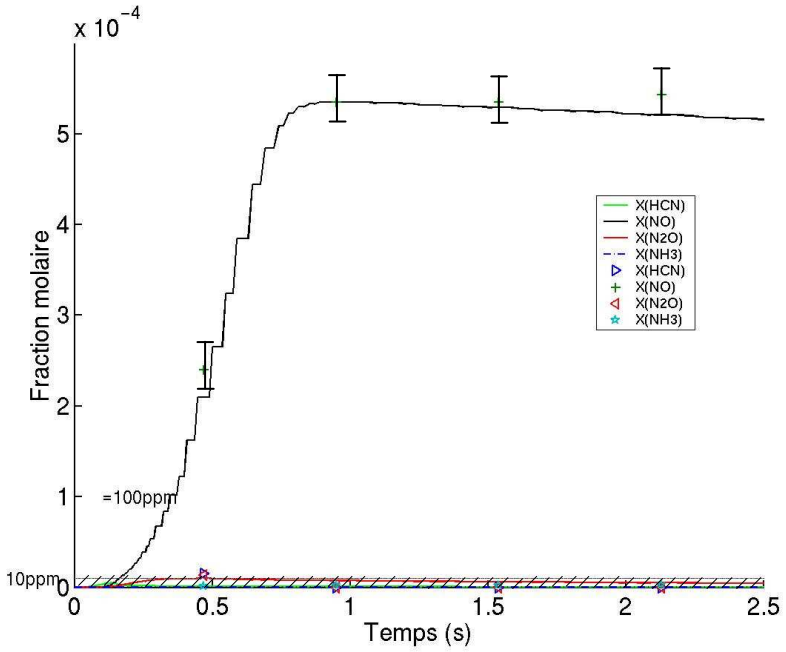


Figure V.3-8 : Fuseaux permettant de trouver les paramètres de Song de l'oxydation du char (courbes = simulations ; hachures et barres d'erreur = fuseau sur HCN, NO, N_2O et NH_3)

Pendant l'oxydation du char, la quantité de NO présente est formée soit directement, soit à partir de HCN ou de NH_3. Dans tous les cas, N_2 n'est plus forcément l'espèce azotée majoritaire formée pendant l'oxydation du char.

Ces résultats nouveaux pour des cokes complètent ceux obtenus lors de l'étude de la dévolatilisation. Ils permettent de décrire l'ensemble du devenir de l'azote du combustible selon le schéma de la Figure V.3-3, qui est complété et présenté sur la Figure V.3-9. Notons qu'il est difficile d'estimer ces facteurs car les incertitudes sur ces paramètres sont parfois importantes (principalement pendant l'oxydation du char).

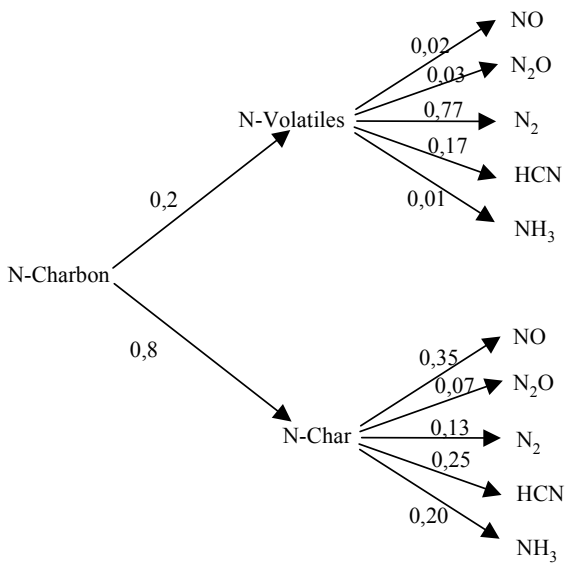


Figure V.3-9 : Représentation du devenir de l'azote du combustible au cours de la dévolatilisation et de l'oxydation du char (nous indiquons les valeurs retenues des facteurs de répartition de l'azote du combustible)

Les concentrations de tous les gaz mesurées expérimentalement lors de la combustion du coke 13 dans le RFE sont représentées sur la Figure V.3-10 par des symboles ponctuels. Sur cette figure, les résultats du modèle thermochimique sont également rapportés.

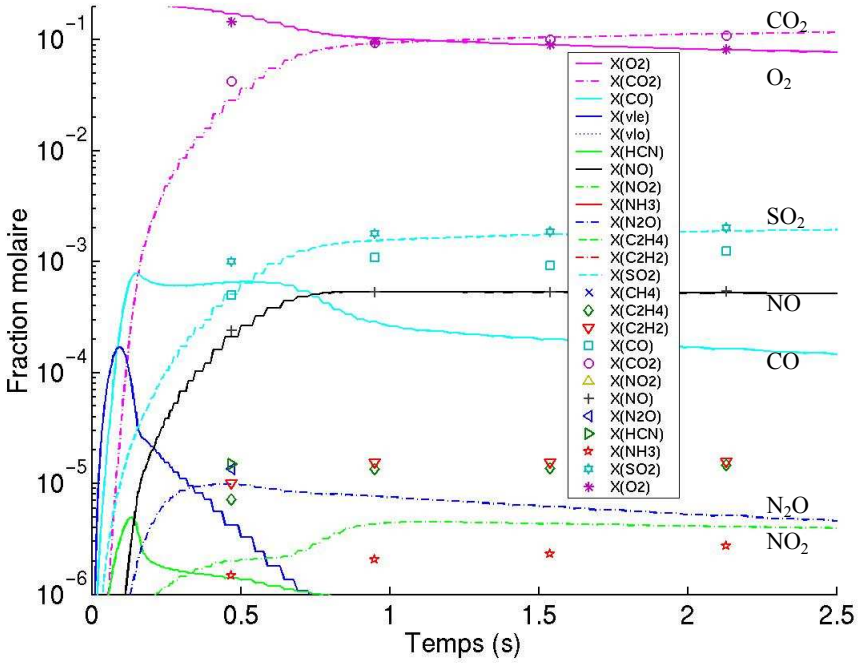


Figure V.3-10 : Simulations numériques (courbes) et résultats expérimentaux (symboles ponctuels) des fractions molaires des gaz de combustion du coke 13

Nous constatons sur cette figure que les quantités de SO_2 prédites par le modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux : ce résultat valide notre hypothèse du dégagement de soufre au prorata de la perte de masse du combustible.

Nous remarquons également qu'avec les facteurs de répartition de l'azote ainsi que les paramètres cinétiques retenus, les simulations numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

V.4. Contribution des différents mécanismes à la formation et à la destruction du NO

V.4.1. Analyse du déroulement de la combustion

V.4.1.a. Evolution de la température

Le profil de température mesuré lors de la combustion du coke 13 dans le RFE a été présenté sur la Figure V.3-4. Ce profil est caractérisé par une élévation de température jusqu'à environ 0,7s : la particule et les gaz atteignent 1060°C. Il s'agit de la zone où s'opère la dévolatilisation. L'oxydation de ces matières volatiles engendre une flamme, et donc une zone à plus haute température.

Une fois la dévolatilisation terminée, il y a oxydation du résidu carboné. Cette réaction plus lente fait que les températures de la particule et de l'environnement gazeux diminuent progressivement pour rejoindre celle du réacteur.

La zone à haute température est la zone où la perte de masse de la particule est la plus importante : nous commentons plus en détail l'évolution de la masse dans le paragraphe suivant.

V.4.1.b. Evolution de la masse d'une particule

Le modèle thermochimique indique l'évolution au cours du temps de la masse de chacun des constituants de la particule : masses de coke, de char et de cendres. Nous avons représenté sur la Figure V.4-1 les évolutions des masses du coke, du char, et de la particule

(privée de la masse des cendres). L'avancement de combustion (burnout), qui est un facteur important dans l'industrie pour dimensionner les réacteurs, est également tracé.

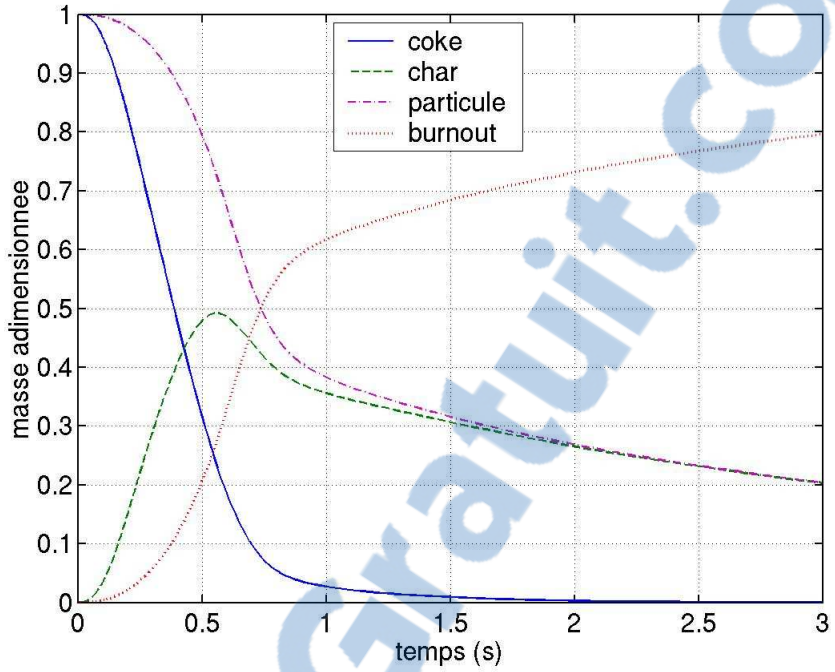


Figure V.4-1 : Evolution de la masse du coke, du char, et de la particule ; évolution de l'avancement de combustion (burnout)

L'évolution de la masse de coke indique la durée de dévolatilisation du coke 13 : la masse chute rapidement jusqu'à 0,8s, puis diminue lentement jusqu'à environ 2s de combustion. La dévolatilisation n'est pas totalement terminée quand débute l'oxydation du résidu carboné. En effet, la masse du char augmente jusqu'à environ 0,6s, puis descend avant la fin de la dévolatilisation.

Au bout de 2,5s, l'avancement de combustion est d'environ 77%.

V.4.1.c. Facteur d'efficacité de Thiele

Le facteur d'efficacité de Thiele est un indicateur du régime de combustion : il vaut 1 lorsque la combustion se réalise dans toute la particule, et tend vers 0 lorsqu'elle n'a lieu qu'en surface. L'évolution de ce facteur est représentée en fonction du temps sur la Figure V.4-2.

Rapport-Gratuit.com

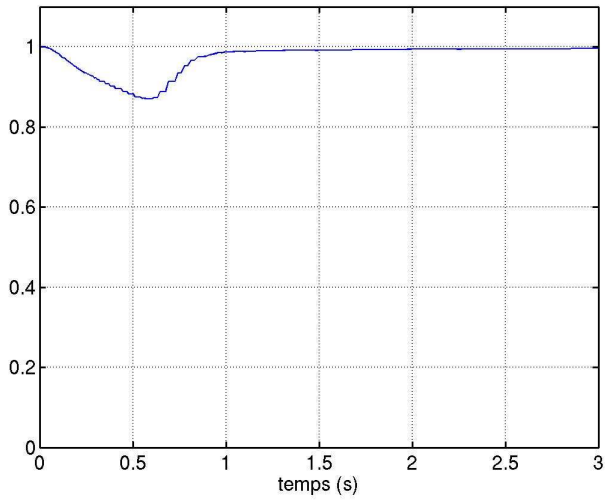


Figure V.4-2 : Facteur d'efficacité de Thiele lors de la combustion du char

Il apparaît sur la Figure V.4-2 que ce facteur est proche de 1 durant la majeure partie de la combustion. Il descend cependant jusqu'à une valeur de 0,86 dans la zone à haute température. La diminution de ce facteur est due à l'élévation de température provoquée par l'oxydation des matières volatiles : elle entraîne une accélération de la cinétique d'oxydation du char, ce qui a pour conséquence une consommation importante d'oxygène : la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la particule devient alors plus limitante. Toutefois, dans le cas de la combustion de cokes, on se trouve globalement en régime chimique : c'est la cinétique d'oxydation du char et non la diffusion de O_2 au sein de la particule qui limite la réaction.

V.4.1.d. Concentration d'oxygène à la surface de la particule

A partir des calculs présentés dans les équations (V-26) à (V-30), la concentration en oxygène à la surface de la particule est connue. L'écart relatif entre cette concentration et la concentration en oxygène dans l'environnement gazeux est présenté sur la Figure V.4-3.

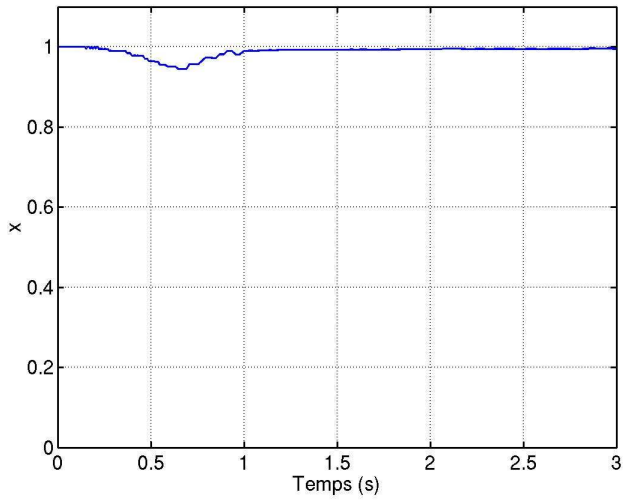


Figure V.4-3 : Ecart relatif entre la concentration d'oxygène du milieu environnant et à la surface de la particule

Cet écart est faible : la concentration en oxygène à la surface de la particule est donc très proche de celle de l'environnement gazeux. L'écart est maximum lorsque la température est la plus élevée : c'est l'accélération de la cinétique d'oxydation du char qui provoque ce très léger appauvrissement en oxygène à la surface de la particule.

V.4.2. Analyse de la chimie des espèces azotées

Nous cherchons à ce stade, sur la base des prédictions du modèle numérique, à identifier, parmi l'ensemble des réactions chimiques qui ont lieu, celles qui sont majoritairement responsables de la formation ou de la destruction du NO présent dans les produits de la combustion.

A l'aide du modèle thermochimique, les quantités de NO produites ou détruites par chaque réaction peuvent être cumulées dans le temps sous la forme d'un nombre de moles produites. Pour se ramener à des grandeurs facilement appréciables, nous exprimons ces quantités cumulées en ppm, en les divisant par le nombre de moles total du système. Nous commentons dans la suite ces résultats, qui ont été établis pour les 3 familles de réactions suivantes :

- la production globale de NO à partir des 266 réactions en phase gaz ;
- la génération de NO à partir de l'azote du solide ;
- la réduction hétérogène du NO sur le char.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

V.4.2.a. Production de NO en phase homogène gazeuse

Nous avons calculé les quantités de NO produites ou détruites au cours du temps pour chacune des réactions en phase gaz mettant en jeu l'espèce NO. Nous représentons ces quantités sur la Figure V.4-4 pour les réactions conduisant à plus de 1ppm de NO produit ou détruit.

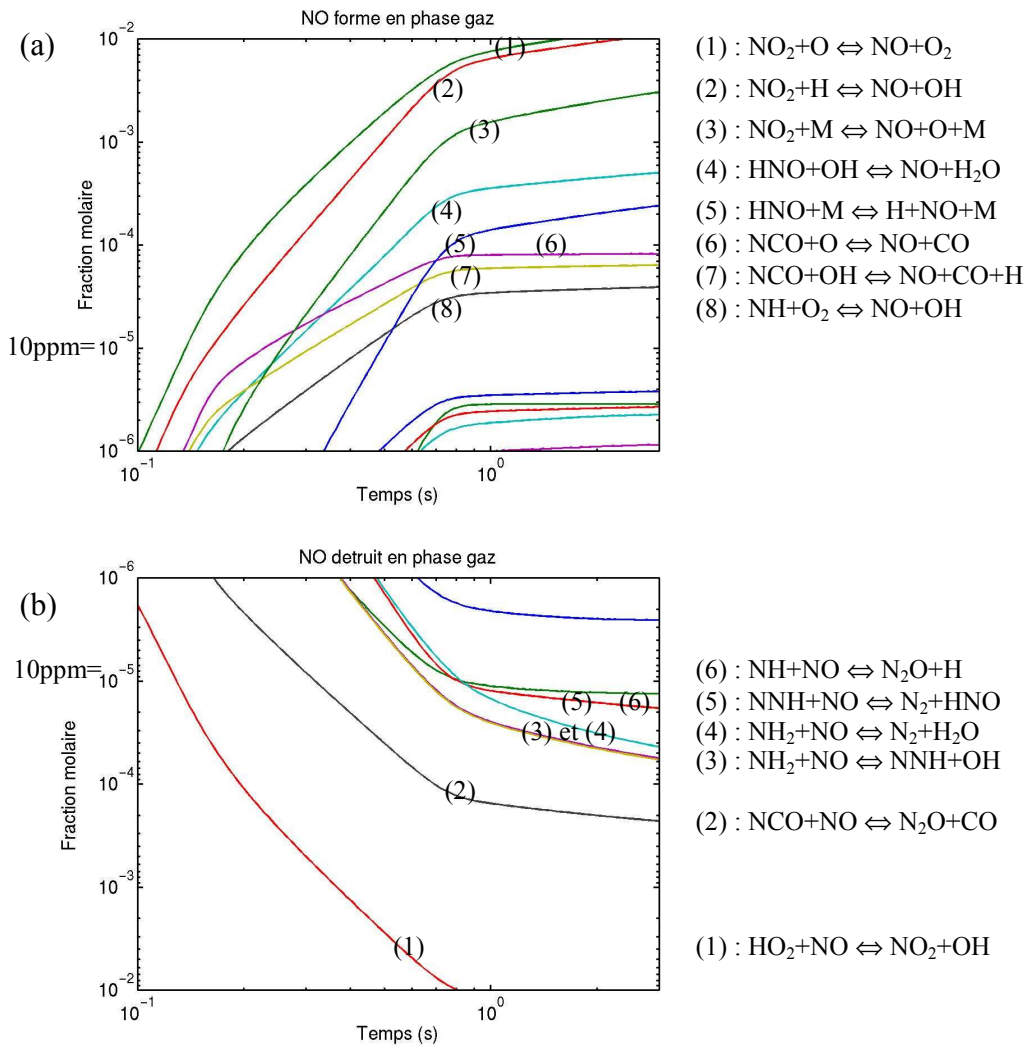


Figure V.4-4 : Bilan de production (a) et de destruction (b) du NO pour chaque réaction en phase gazeuse du schéma chimique

La représentation (a) de la Figure V.4-4 montre les quantités de NO produites en phase gaz, tandis que (b) présente les quantités de NO détruites. Sur cette figure, nous pouvons observer que seulement 8 réactions ont produit plus de 10ppm de NO, et 6 réactions ont détruit plus de 10ppm de NO au bout de 3s. Ces réactions sont indiquées pour chaque parties

(a) et (b) de la Figure V.4-4. Dans tous les cas, les espèces radicalaires comme O, H, OH, HNO, NCO, ou NNH participent à ces réactions.

On constate que l'évolution des quantités de NO produites ou détruites est rapide avant 0,8s, puis lente. Le profil de température, élevé dans cette période avant 0,8s, peut être une explication. Certaines réactions produisent plus de 10000ppm de NO, d'autres en détruisent des quantités équivalentes. Il y a donc un équilibre entre de grandes contributions, équilibre duquel résulte globalement une quantité totale de NO faible (500ppm).

Nous ne chercherons pas dans cette approche à tirer des conclusions en termes de mécanismes chimiques mis en jeu dans la phase gaz. La contribution de l'ensemble de réactions en phase gaz sera comparée aux contributions des autres réactions dans le paragraphe V.4.2.b qui suit. L'identification des réactions principales que nous avons réalisée peut néanmoins suggérer des dopages en espèces chimiques permettant de déplacer les équilibres des réactions chimiques en réduisant les émissions de NO.

V.4.2.b. Production et réduction de NO en phase hétérogène

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au NO produit à partir de l'azote du solide, et au NO détruit à la surface du résidu carboné. Nous comparons ces quantités à celle produite en phase gaz.

Nous avons représenté sur la Figure V.4-5 :

- la quantité de NO produite à partir de l'azote du solide lors de la dévolatilisation d'une part, et lors de l'oxydation du char d'autre part ;
- la quantité de NO formée en phase gaz ;
- la quantité de NO détruite par réaction avec le résidu carboné ;
- la quantité de NO totale présente dans la phase gaz : elle est le résultat des contributions de l'ensemble des réactions mettant en jeu le NO.

Ces quantités sont ici aussi ramenées en ppm.

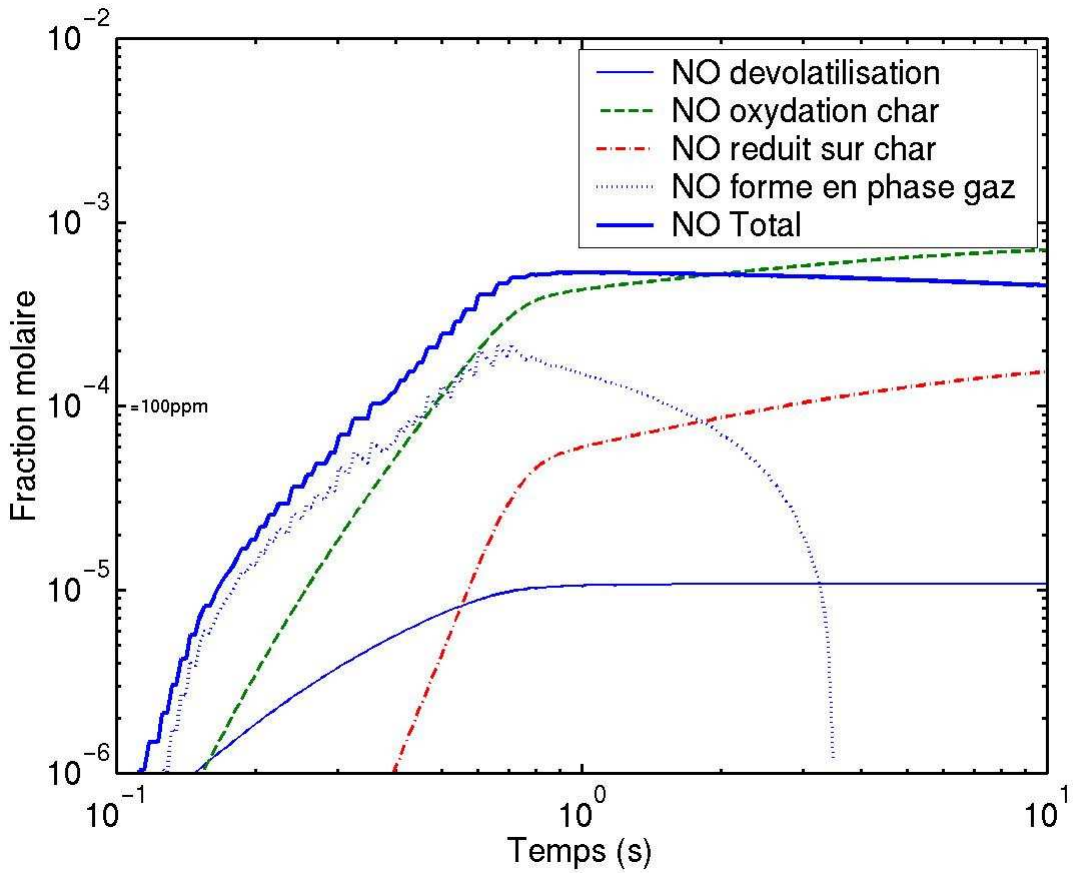


Figure V.4-5 : Quantités cumulées dans le temps de NO produit par dévolatilisation et par oxydation du char ; quantités cumulées dans le temps de NO produit en phase gaz ; quantités cumulées dans le temps de NO détruit par réaction hétérogène avec le char ; NO total présent

La source majeure de NO à partir de l'azote du solide est l'oxydation du char. Elle produit de grandes quantités de NO. Nous avions en effet constaté lors des expériences de pyrolyse que NO n'est pas détecté pendant la dévolatilisation.

La réaction de réduction du NO sur le résidu carboné détruit des quantités de NO non négligeables. En effet, environ 16% du NO produit par l'oxydation du résidu carboné est détruit par cette réaction.

Les réactions en phase gaz contribuent de manière importante à la production de NO avant 0,7s. Par la suite, ces réactions détruisent des quantités importantes de NO (environ 200ppm). En effet, on constate sur la Figure V.4-5 que la quantité cumulée de NO formé en phase gaz diminue, ce qui signifie que les quantités de NO détruites par certaines réactions en phase gaz sont plus importantes que les quantités produites par d'autres réactions.

Une simulation de la combustion d'un coke de pétrole ne contenant pas d'azote permet de connaître la production cumulée de NO thermique et de NO précoce. En effet, le taux d'azote naturel des cokes de pétrole étant faible (≈1,5%), le profil de température calculé n'est pas modifié lors de la combustion de ce coke avec ou sans azote. Le NO obtenu lors de la combustion d'un coke sans azote n'est donc produit qu'à partir de l'azote de l'air : il s'agit de NO précoce et de NO thermique. Le résultat de cette simulation montre que la quantité de NO produite par la phase gaz est d'environ 1ppm : le NO thermique et le NO précoce ne sont donc formés que dans des proportions négligeables.

V.4.3. Impact de la température sur les émissions de NO

La température est reconnue dans la littérature pour influencer considérablement les quantités de NO émises. A l'aide du modèle thermochimique, nous étudions l'impact d'une élévation de la température de 10%, soit 990°C au lieu de 900°C. Nous réalisons alors deux simulations de combustion du coke 13 : une à 900°C, et l'autre à 990°C. Le profil de température calculé, ainsi que la simulation de l'évolution de l'avancement de combustion sont tracés sur la Figure V.4-6 pour la combustion du coke 13 à 990°C. On remarque sur cette figure que la température de la particule et de l'environnement gazeux dépassent 1450°C dans la zone de flamme, alors qu'elle n'atteignait que 1060°C lorsque le réacteur était à 900°C. En conséquence, l'avancement de combustion évolue très rapidement, pour atteindre 0,95 au bout de 0,5s, alors qu'au bout de la même durée, cet avancement est de 0,2 lorsque le réacteur est à 900°C. Cette écart aura un impact sur les quantités de NO produites à partir de l'azote du combustible.

Les concentrations de NO en fonction du temps sont converties pour les deux simulations en unités comparables (ppm en daf à 3% d'O_2). Les concentrations à 900°C sont soustraites à celles obtenues à 990°C. La différence dans les quantités de NO émises en fonction du temps est tracée sur la Figure V.4-7.

On remarque sur cette figure que l'écart dans les émissions de NO croît jusqu'à environ 690ppm de NO dans la zone de flamme. Au bout de 3s, l'écart entre les émissions de NO se réduit pour atteindre 330ppm.

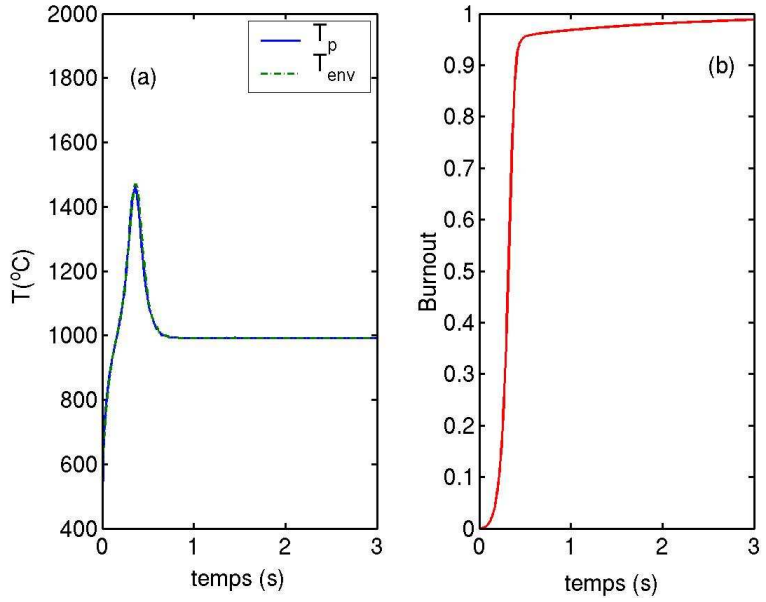


Figure V.4-6 : Simulation de la combustion du coke 13 dans un réacteur à 990°C : profil de température de la particule et des gaz (a) ; évolution de l'avancement de combustion (burnout) (b)

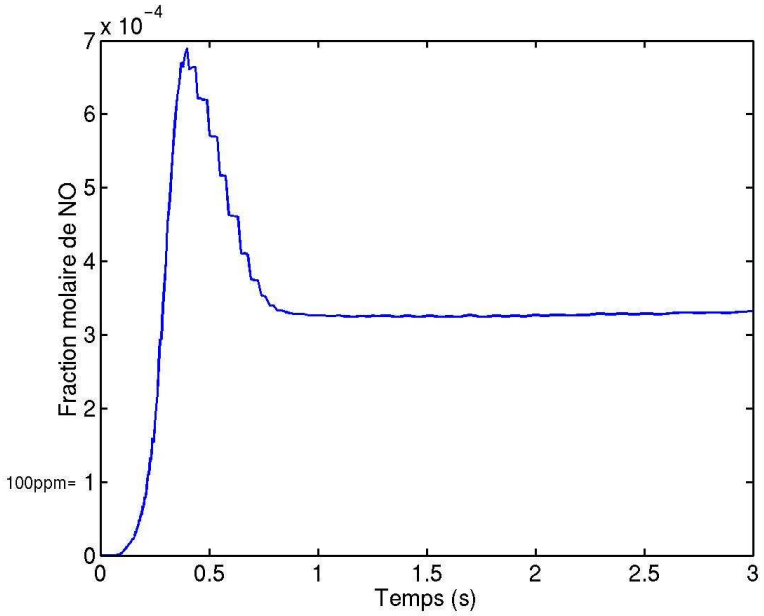


Figure V.4-7 : Impact de la température sur les émissions de NO en daf à 3% d'O_2 (différences entre émissions de NO entre 2 températures du réacteur : 990 et 900°C)

Le modèle nous permet de qualifier le mécanisme qui entraîne cette différence. Nous avons représenté sur la Figure V.4-8 les contributions des différents mécanismes intervenant dans la chimie du NO lors de la combustion du coke 13 dans le réacteur à 990°C. On constate sur cette figure que les émissions totales de NO atteignent un maximum plus tôt que lorsque

le réacteur est à 900°C (environ 0,4s au lieu de 0,8s), et que ce maximum est plus important (environ 900ppm au lieu de 530ppm). A la température de 990°C, la combustion est plus rapide. L'azote du solide est donc dégagé pratiquement en totalité en moins de 1s. La quantité de NO produite pendant la dévolatilisation ne change pas étant donné qu'elle était terminée à 900°C en moins d'un seconde.

Toutefois, on remarque sur la Figure V.4-8 que la quantité de NO produite par oxydation du résidu carboné atteint 750ppm contre 600ppm à 900°C au bout de 3s, ce qui est la conséquence directe de la combustion plus avancée à 990°C qu'à 900°C.

La production de NO par l'ensemble des réactions en phase gazeuse homogène est plus élevée qu'à 900°C : ce mécanisme contribue à hauteur d'environ 600ppm de NO au bout de 3s. De plus, après 0,8s dans le réacteur à 900°C, les réactions en phase gaz opèrent une destruction du NO. Dans le réacteur à 990°C, la quantité de NO produite avant 0,4s demeure constante, c'est à dire que les réactions de formation et de destruction de NO s'équilibrent : il n'y a pas destruction de NO par les réaction en phase gaz dans le réacteur à 990°C.

Par ailleurs, la réduction du NO sur le résidu carboné est plus importante étant donnée que la température est plus élevée : ce mécanisme permet de réduire de 500ppm les émissions de NO dans un réacteur à 990°C.

Une simulation de la combustion d'un coke ne contenant pas d'azote dans un réacteur à 990°C permet de connaître les quantités de NO thermique et précoce produites par la phase gaz. Au bout de 3s, la quantité de NO produite par la phase gaz est seulement de 38ppm. La différence importante dans la production de NO par la phase gaz constatée entre les deux températures est donc probablement liée au devenir d'autres espèces azotées (HCN, NH_3, NX).

En conclusion, une élévation de température du réacteur à 990°C influence les émissions de NO au travers d'une combustion plus avancée, qui permet de dégager en moins de 3s tout l'azote du solide, et par une contribution plus importante des réactions de la phase gaz dont le bilan est de plusieurs centaines de ppm formés en fin de combustion. Les mécanismes de formation du NO thermique et du NO précoce ont un impact faible sur les quantités totales de NO émis.

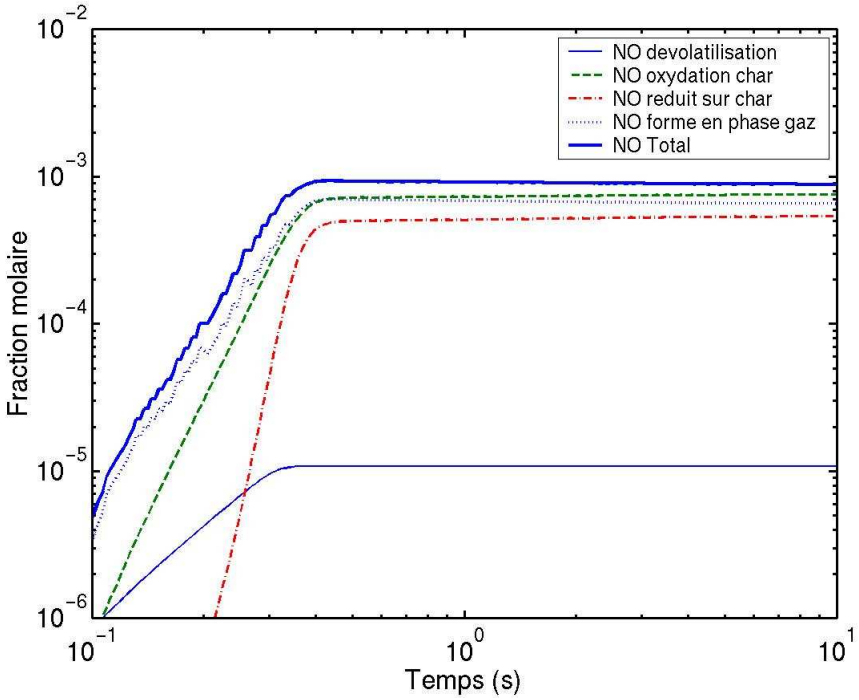


Figure V.4-8 : Quantités cumulées dans le temps dans le réacteur à 990°C de NO produit par dévolatilisation et par oxydation du char ; quantités cumulées dans le temps de NO détruit par réaction hétérogène avec le char ; NO total présent

V.5. Conclusion

La combustion de 22 cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie a apporté des résultats de caractérisation de paramètres cinétiques d'une part, et en termes phénoménologiques d'autre part.

Les concentrations de polluants émis (NO et SO_2) lors de la combustion dans ces conditions varient d'un coke à un autre dans des proportions importantes : de 1728 à 4839ppm de SO_2, et de 216 à 644ppm de NO (en daf à 3% d'O_2). Actuellement, d'après la littérature, les caractéristiques des combustibles qui entraînent de tels écarts dans les émissions polluantes ne sont pas bien connues.

Notre première approche a été statistique : nous avons mis en place une recherche de corrélations. Un des résultats importants de cette recherche est que les émissions de NO ne sont pas corrélées au taux d'azote naturel des combustibles. Les émissions de NO sont en revanche corrélées à la vitesse de combustion des cokes dans le Réacteur à Flux Entraîné. Nous pensons alors pouvoir attribuer les élévations d'émissions de NO à une augmentation de la température. Cette approche montre également que l'ATG permet d'estimer, avec une

faible précision seulement, la vitesse de combustion dans les conditions de précalcinateur. Il se dégage en effet une corrélation (r^2=0,45) entre les vitesses de combustion dans les deux dispositifs.

Le soufre est reconnu dans la littérature pour intervenir dans la chimie du NO, qu'il soit initialement sous forme solide ou gazeuse (SO_2). Il ressort de notre recherche de corrélation que les émissions de SO_2 sont proportionnelles au taux de soufre naturel des combustibles. Au travers des émissions de NO des 22 cokes de pétrole, nous montrons que le taux de soufre du solide influence peu les émissions de NO en sortie de réacteur. Toutefois, une tendance semble indiquer que les émissions de NO sont d'autant plus faibles que le taux de soufre est élevé. Des expériences spécifiques de dopage en soufre sous forme solide et sous forme gazeuse n'ont pas révélé de réduction importante des émissions de NO. Plusieurs considérations nous ont amené à penser que l'interaction entre le soufre et le NO se produit dans la couche de gaz qui entoure chaque particule.

Dans une deuxième approche, nous avons développé un modèle thermique et chimique détaillé, permettant la simulation numérique des combustions réalisées dans les conditions du Réacteur à Flux Entraîné. Ce modèle décrit l'ensemble des réactions chimiques, en prenant en compte les transferts de chaleur et d'espèces chimiques. Les paramètres cinétiques obtenus pour les mécanismes isolés dans le Chapitre IV sont intégrés et utilisés dans ce modèle. Il a été possible, par confrontation de ce modèle à des expériences spécifiques, de déterminer les paramètres cinétiques de certaines réactions, ainsi que les facteurs du schéma que nous proposons, qui décrit le devenir de l'azote du combustible. A partir des expériences de pyrolyse des cokes dans le RFE, nous avons déterminé les paramètres cinétiques de dévolatilisation. Nous avons également identifié les facteurs du devenir de l'azote du combustible pendant la dévolatilisation avec une faible marge d'erreur. A partir des expériences de combustion d'un coke, nous avons établi les facteurs relatifs à l'oxydation du résidu carboné ; dans ce cas, chaque facteur n'a pu être déterminé qu'avec une incertitude élevée.

Une fois tous les paramètres déterminés, nous avons pu simuler la combustion du coke 13, en mettant en jeu l'ensemble des phénomènes. L'analyse des réactions principales, « support thermique » de la combustion, est la suivante. On constate que la température augmente jusqu'à 1060°C dans la zone de flamme, puis redescend ensuite à la température du four. Dans la zone à haute température, la dévolatilisation se réalise, et l'oxydation du résidu carboné débute. Cette dernière se déroulera plus lentement. Durant cette phase, la

Rapport-Gratuit.com

concentration en oxygène à la surface de la particule est très proche de celle de l'environnement gazeux. De plus, nous montrons que cet oxygène pénètre globalement bien dans la particule. La réaction est donc limitée par la cinétique chimique d'oxydation du résidu carboné.

L'analyse que nous permet de faire le modèle des différentes contributions à la formation des 530ppm de NO en fin de combustion est la suivante.

En phase gazeuse, nous avons identifié des réactions qui contribuent à la formation de grandes quantités de NO. Certaines réactions produisent, et d'autres détruisent, plus de 10000ppm de NO : il y a donc un équilibre entre de grandes contributions. Nous montrons que la contribution globale de ces réactions est importante dans la zone de flamme, mais devient secondaire en fin de combustion. Les quantités de NO thermique formées sont négligeables.

L'azote du solide dégagé pendant la dévolatilisation produit des quantités de NO non détectables. Le NO généré par l'azote du solide est donc produit majoritairement par la réaction d'oxydation du résidu carboné. La quantité émise en fin de combustion est proche de 600ppm.

La réaction de réduction du NO a une contribution importante puisqu'elle a détruit plus de 100ppm de NO en fin de combustion.

Nous montrons que la température du réacteur a un impact important sur les émissions de NO. Elever cette température de 10% (soit 990°C) entraîne une hausse globale des émissions de NO de plus de 350ppm. Mais surtout, les contributions des différents mécanismes changent. A 900°C, la phase gazeuse contribuait à la production de NO de manière importante dans la zone de flamme, et réduisait les quantités de NO à température plus basse ; à 990°C, elle fournit des quantités de NO de l'ordre de 600ppm dans la zone de flamme, puis s'équilibre ensuite pour une production globale nulle quand la température diminue. Par ailleurs, la réduction du NO sur le résidu carboné devient très importante en réduisant plus de 550ppm de NO. La température croissante du réacteur influence donc les émissions de NO en favorisant la participation de la phase gazeuse plus que la réduction du NO sur le résidu carboné.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons entrepris dans ce travail une description aussi détaillée que possible des mécanismes de formation des oxydes d'azote dans les précalcinateurs de cimenterie utilisant les cokes de pétrole comme source d'énergie. Nous visons à répondre à un besoin de connaissance de chacun des mécanismes thermiques et chimiques mis en jeu, ainsi que des couplages qui peuvent avoir lieu entre eux.

Les précalcinateurs sont des réacteurs complexes, tant d'un point de vue de l'hydrodynamique des écoulements qui y sont instaurés que de la thermochimie des réactions qui y sont développées : décarbonatation du cru, combustion, formation des polluants. Face à la lourdeur des essais sur site, nous nous sommes orientés vers des expériences de laboratoire, en cherchant à reproduire les conditions industrielles.

Nous avons fait le choix, pour les expériences, d'une simplification de l'hydrodynamique. Nous avons amélioré le Réacteur à Flux Entraîné existant. Celui-ci a été doté d'un préchauffeur de gaz d'atmosphère, d'un système d'échantillonnage des gaz particulier à notre étude, d'un analyseur d'HydroCarbures Totaux, et d'un analyseur Infra Rouge à Transformée de Fourier Haute Résolution qui permettent la caractérisation des espèces mineures intervenant dans la chimie du NO. Les expériences réalisées sont délicates, notamment de part la nature pulvérulente du combustible et la complexité de l'échantillonnage et de l'analyse des gaz. La répétabilité a été obtenue au terme de nombreuses mises au point.

Dans une première approche « statistique », nous avons cherché à établir des liens simples entre les propriétés thermiques, chimiques et structurales classiques des cokes et les émissions polluantes qui résultent de leur combustion.

Les corrélations dégagées, basées sur un nombre important de cokes (22), ne permettent pas de prédire les émissions de NO. Celles-ci n'apparaissent pas simplement corrélées à la quantité initiale d'azote contenue par le combustible. Elles s'avèrent corrélées à la réactivité (ou vitesse de combustion) du coke. Nous pensons pouvoir attribuer ce phénomène à des niveaux de température d'autant plus élevés que le coke est réactif.

Il se dégage par ailleurs de cette approche statistique plusieurs constats. Les émissions de SO_2 sont proportionnelles aux quantités initiales de soufre et à l'avancement de

combustion. Cette loi est suivie de façon très précise par tous les cokes, ce qui permet de prédire, par une analyse chimique classique, les émissions de SO_2 lors de la combustion. D'autre part, nous avons mis en place une méthode de correction des réactivités en ATG, qui permet de s'affranchir des limitations par les transferts de matière. A l'aide de cette méthode, nous montrons que les réactivités des cokes, dont les surfaces réactives sont faibles, sont plus de 1000 fois plus importantes que celles trouvées habituellement dans la littérature. A partir de l'étude statistique, la réactivité des cokes dans les conditions de précalcinateurs peut être estimée d'après l'essai de laboratoire courant qu'est l'ATG, mais avec seulement une grande incertitude.

La deuxième approche est de type « descriptive ». Un état de l'art de la littérature montre qu'un grand nombre de mécanismes chimiques participent à la formation des oxydes d'azote. Ces mécanismes sont souvent caractérisés de façon très globale, et peu en termes de mécanismes réactionnels. Lors de la combustion de solides, l'ensemble des phénomènes se produit simultanément. Nous avons donc développé un modèle thermochimique capable de décrire le déroulement de l'ensemble des mécanismes prépondérants, ainsi que des transferts de chaleur et de matière qui accompagnent leur déroulement.

En ce qui concerne les réactions en phase gaz, nous avons couplé un schéma cinétique détaillé - à plusieurs centaines de réactions - aux équations décrivant la température et la composition de la particule au cours de la combustion.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques des réactions relatives à la particule, nous avons réalisé des expériences spécifiques à chacune.

- Dans certains cas, il a été possible d' « isoler » la réaction.

C'est le cas de la réaction de dévolatilisation ; nous avons montré que la durée et les quantités de matières produites peuvent varier de manière significative d'un coke à un autre.

C'est aussi le cas de la réaction hétérogène de réduction du NO sur le résidu carboné, dont nous avons déterminé les paramètres cinétiques. Nous montrons que cette réaction détruit des quantités significatives de NO.

- Dans d'autres cas, la caractérisation cinétique ou bien l'établissement de bilans d'espèces n'a été possible que par confrontation d'expériences aux résultats du modèle thermochimique.

Nous avons déterminé les facteurs pré-exponentiels de dévolatilisation d'une part, et d'oxydation du char d'autre part, propres au coke Asland en combustion dans le RFE. Nous proposons une description du devenir de l'azote de ce coke en différentes espèces azotées, grâce à la détermination des facteurs de répartition de N au cours de ces deux réactions. Ce résultat est nouveau dans le cas des cokes de pétrole. Ces facteurs ont pu être déterminés dans une plage étroite lors de la dévolatilisation, mais avec une plage d'incertitude plus importante lors de l'oxydation du char. Nous montrons que les espèces azotées dégagées lors de la dévolatilisation se limitent à HCN, N_2 et/ou sous forme d'azote constitutif des goudrons.

Une fois chacune des réactions caractérisée, nous pouvons proposer, sur la base des résultats du modèle, une analyse du déroulement de la combustion du coke Asland, résultat de l'ensemble des phénomènes couplés.

La dévolatilisation et l'oxydation des hydrocarbures, puis l'oxydation du résidu carboné sont les réactions principales de la combustion ; elles constituent le « support thermique » de la combustion. Nous avons montré que la dévolatilisation s'accompagne d'une élévation de température importante, avec apparition d'une zone de flamme. Avant la fin de la phase de dévolatilisation débute l'oxydation du char. Cette réaction est beaucoup plus lente, et se déroule à une température proche de celle des parois du réacteur (900°C). Le régime de combustion est très proche du régime chimique.

Les réactions chimiques mettant en jeu l'azote, espèce minoritaire, se déroulent aux niveaux de températures définis par les réactions majoritaires. La contribution de l'ensemble des espèces azotées dégagées pendant la dévolatilisation aux quantités de NO présentes dans le réacteur est faible. En revanche, l'oxydation du char est la source majeure de NO à partir de l'azote du combustible. Elle produit de grandes quantités de NO. Nous montrons que les quantités de NO thermique et de NO précoce sont négligeables. Par ailleurs, les réactions en phase gaz produisent de grandes quantités de NO dans la zone de flamme, qu'elles réduisent fortement aux températures plus basses de la fin de combustion.

Ce descriptif montre que de nombreux mécanismes participent significativement à la chimie du NO. Nous avons montré qu'ils suivent des cinétiques ou produisent des quantités d'espèces très différentes d'un coke à un autre. Cette complexité est probablement à l'origine de la difficulté de prédiction des émissions de NO par des analyses courantes de laboratoire.

D'un point de vue de l'application industrielle, la caractérisation, pour un nouveau combustible, des paramètres cinétiques et de répartition de l'azote dans chacune des réactions reste un exercice difficile. En revanche, l'essai de combustion en Réacteur à Flux Entraîné dans les conditions proches de celles du précalcinateur nous semble un outil prometteur ; il serait intéressant de valider ses prédictions par des essais comparatifs en cimenterie.

Ce travail a par ailleurs mis en évidence deux phénomènes physiques importants.

D'une part, nous avons montré que le vanadium présent dans les cokes a un effet catalytique important sur la combustion dans les conditions de l'ATG. Il est responsable de différences de réactivités dans un rapport de 20. Lors des combustions dans les conditions de précalcinateur, c'est à dire lors de combustions rapides à plus hautes températures, cet effet est moins marqué.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il est probable que la surface réactive d'un char se limite à la surface des pores de diamètre supérieur à 20nm. Notamment dans le cas d'un charbon, la surface BET surestime la surface mise en jeu dans la réaction. Ce constat a été fait à la fois pour la réaction d'oxydation du résidu carboné et pour la réaction de réduction du NO sur le char.

Sans avoir réalisé l'étude complète de la combustion du charbon, nous avons dégagé deux différences majeures par rapport aux cokes. Celles-ci peuvent expliquer les quantités généralement supérieures de NO formées en cimenterie lors de l'utilisation d'un coke à la place d'un charbon. Contrairement aux charbons, les cokes produisent essentiellement du CH_4 lors de leur dévolatilisation. Nous avons pu vérifier que cet hydrocarbure ne réduit pas le NO aux températures rencontrées, alors que C_2H_2 et C_2H_4, produits par la dévolatilisation du charbon, sont très efficaces pour sa destruction. Par ailleurs, les chars issus de la pyrolyse du charbon et du carbone activé se sont avérés, de part leurs surfaces réactives importantes, capables de réduire des quantités de NO beaucoup plus élevées que dans le cas des cokes dont la surface réactive est faible.

Références bibliographiques

1 : **Aarna, I.**, Suuberg, E., A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction, *FUEL, Vol 76, N°6, pp475/491*, **1997**

2 : **Aarna, I.**, Suuberg, E., A study of the reaction order of the NO-Carbon gasification reaction, *27th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP3061-3068*, **1998**

3 : **Aarna, I.**, Suuberg, E., Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation, *27th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP2933/2939*, **1998**

4 : **Aarna, I.**, Suuberg, E., The role of carbon monoxide in the NO-Carbon reaction, *Energy & Fuels, Vol 13, pp1145/1153*, **1999**

5 : **Ahlström, A.F.**, Odenbrand, C.U.I., Catalytic combustion of soot deposits from Diesel engines, *Applied Catalysis, Vol 60, PP143/156*, **1990**

6 : **Åmand, L.E.**, Leckner, B., Dam-Johansen, K., Influence of SO_2 on the NO/N_2O chemistry in fluidized bed combustion, *Fuel, Vol 72, N°4, PP557/564*, **1993**

7 : **Anthony, E.J.**, Lu, J., Relationship between SO2 and other pollutant emissions from fluidized-bed combustion, *27th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP 3093/3101*, **1998**

8 : **Arrenillas, A.**, Rubiera, F., Pis, J.J., The effect of the textural properties of bituminous coal chars on NO emissions, *Fuel, Vol 78, PP 1779/1785*, **1999**

9 : **Arthur, J.R.**, Reactions between carbon and oxygen, *Trans. Faraday Soc., Vol 47, PP164/178*, **1951**

10 : **Ashman, P.J.**, Haynes, B.S., Buckley, A.N., Nelson, P.F., The fate of char-nitrogen in low-temperature oxidation, *27th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP3069/3075*, **1998**

11 : **Ashman, P.J.**, Haynes, B.S., Nicholls, P.M., Nelson, P.F., Interactions of gaseous NO with char during the low temperature oxidation of coal chars, *28th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP2171/2179*, **2000**

12 : **Baxter, L.L.**, Mitchell, R.E., Fletcher, T.H., Hurt, R.H., Nitrogen release during coal combustion, *Energy & Fuels, Vol 10, PP188/196*, **1996**

13 : **Bicocchi, S.**, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, *Association RE.CO.R.D, Lavoisier Tec & Doc*, **1998**

14 : **Blair, D.W.**, Wendt, J.O.L., Bartok, W., Evolution of nitrogen and other species during controlled pyrolysis of coal, *16th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute*, PP475/489, **1977**

15 : **Borrel, G.**, Mécanismes de formation et de destruction des oxydes d'azote lors de la combustion du charbon en lit fluidisé circulant, *Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace*, 24 Octobre **1996**

16 : **Chambrion, P.**, Kyotani, T., Tomita, A., C-NO reaction in the presence of O_2, *27th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP3053/3059*, **1998**

17 : **Chan, L.K.**, Sarofim, A.F., Beer, J.M., Kinetics of the NO-Carbon reaction at fluidized bed combustor conditions, *Combustion and Flame, Vol 52, PP37/45*, **1983**

18 : **Chavanne, M.**, Deaudoin, G.J., Julline, A., Flamand, E., Chimie organique, chimie expérimentale, synthèse organique, sécurité laboratoire, documentation chimique, matériel, technique laboratoire, *Editions Belin*, **1991**

19 : **Chen, S.L.**, Heap, M.P., Pershing, D.W., Nihart, R.K., Rees, D.P., Fate of coal nitrogen during combustion, *Joint Symposium on Stationary Combustion NO_X Control, Vol 4*, **1981**

20 : **Chen, Y.**, Mori, S., Estimating the combustibility of various coals by TG-DTA, *Energy & Fuels, Vol 9, PP71/74*, **1995**

21 : **Cheng, M.T.**, Kirsh, M.J., Lester, T.W., *Combustion and Flame, Vol 77, PP213*, **1989**

22 : **Commandré, J-M.**, Stanmore, B.R., Salvador, S., The High Temperature Reaction of Carbon with Nitric Oxide, *Combustion and Flame,* Acceptée

23 : **Commandré, J-M.**, Salvador, S., Charnay, G., Formation et réduction des NOx lors de la combustion de cokes hautement soufrés, *SFGP - 8° Congrès Francophone de Génie des Procédés - Pour la Performance et la Connaissance*, Nancy, France, 17-19 octobre **2001**

24 : **Commandré, J-M.**, Salvador, S., Charnay, G., Investigating the Influence of Sulfur on NO Formation during the Combustion of Highly Sulphurised Petcokes, *6th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Clean Air, New Customs House, Porto*, 9-12 July **2001**

25 : **Croiset, E.**, Influence de la pression totale sur la réactivité et sur les mécanismes hétérogènes de formation et de destruction des oxydes d'azote lors de la combustion de coke de charbon, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, 14 Novembre **1995**

26 : **Cumming, J.W.**, McLaughlin, J., The thermogravimetric behaviour of coal, *Thermochimica Acta, Vol 57, PP253/272*, **1982**

27 : **Cumming, J.W.**, Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy, *Fuel, Vol 63, PP1436/1440*, **1984**

28 : **Dam-Johansen, K.**, Åmand, L.E., Leckner, B., Influence of SO_2 on the NO/N_2O chemistry in fluidized bed combustion. 2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments, *Fuel, Vol 72, N°4, PP565-571*, **1993**

29 : **Desmidt, F.**, La précalcination au service de la transformation des lignes de cuisson, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N°769*, Juin **1987**

Rapport-Gratuit.com

30 : **De Soete, G.G.**, Aspects chimiques de la combustion du charbon pulvérisé – 2ème partie, *Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol 37, N°4, PP503/530*, **1982**

31 : **De Soete, G.G.**, Mécanismes de formation et de destruction des oxydes d'azote dans la combustion, *Revue générale de thermique, n°330-331*, juin-juillet **1989**

32 : **De Soete, G.G.**, Heterogeneous N_2O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion, *23rd International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP1257/1264*, **1990**

33 : **De Soete, G.G.**, Nitrous oxide from combustion and industry : chemistry, emissions, and control, *Revue de l'IFP, Vol 48, N°4, PP413/451*, **1993**

34 : **Dumoutet, P.**, Gaget, J., Nomine, M., : Formation des NO_X au cours de la combustion du charbon, *Pollution Atmosphérique, N°52*, Oct-Déc, **1971**

35 : **Dusome, D.**, Staged combustion for NO_X control at the calaveras tehachapi plant, *World Cem*ent, Février **1995**

36 : **Encyclopédie des gaz**, *Air liquide/Division scientifique– p 1011-1017 et p 1065-1072, ISBN 0-444-41492-4* - **1976**

37 : **Gavin, D.G.**, Dorrington, M.A., Factors in the conversion of fuel nitrogen to nitric and nitrous oxides during fluidized bed combustion, *Fuel, Vol 72, PP381/388*, **1993**

38 : **Ginestet, A.**, Contribution à l'étude des régimes d'écoulement en transport pneumatique vertical et incliné, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne,* **1992**

39 : **Glarborg, P.**, Jensen, A.D., Johnsson, J.E., Some aspects of fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, *Invited Lecture N°3, CleanAir 6, Porto*, **2001**

40 : **Guo, F.**, Hecker, W., Kinetics of NO reduction by char : Effects of coal rank, *27th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP3085/3092*, **1998**

41 : **Hakkarainen, T.**, Mikkola, E., Laperre, J., et al., Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy – Summary of the SAFIR project results, *Fire and Materials, N°24, PP101-112*, **2000**

42 : **Hampartsoumain, E.**, Nimmo, W., An experimental investigation of Sulphur-Nitrogen interactions in turbulent spray flames, *Combustion Science and Technology, Vol 110-111, PP487/504*, **1995**

43 : **Hampartsoumain, E.**, Nimmo, W., Tomlin, A.S., Hughes, K.J., Mahmud, T., Studies of sulphur-nitrogen interactions in turbulent-spray flames*, Journal of the Institute of Energy, Vol 71, PP137/144*, **1998**

44 : **Hampartsoumain, E.**, Nimmo, W., Gibbs, B.M., Nitrogen sulphur interactions in coal flames, *Fuel, Vol 80, PP887/897*, **2001**

45 : **Hahnel, F.**, Conception d'un réacteur en lit fluidisé pour l'étude de l'incinération de déchets. Application à l'étude des mécanismes de transformation de l'azote lors

de la combustion de Polyamide-6,6, *Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace*, 14 Septembre **1999**

46 : **Hayhurst, A.N.**, Lawrence, A.D., Emissions of nitrous oxide from combustion sources, *Prog. Energy Combust. Sci., Vol 18, PP529/552*, **1992**

47 : **Heurtebise, C.**, Influence de la pression sur la combustion d'un charbon de bois. Détermination des constantes cinétiques à partir d'un modèle simplifié, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, 7 mars **1995**

48 : **Houghton, J.T.**, Jenkins, G.J., Ephraums, J.J. (Eds) Climate change, The IPCC Scientific Assessment, IPCC, *Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, UK*, **1990**

49 : **Houghton, J.T.**, Callander, B.A., Verney, S.K. (Eds) Climate change 1992 : The supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment, *IPCC, Cambridge, UK*, **1992**

50 : **Illan-Gomez, M.J.**, Linares-Solano, A., Salinas-Martinez de Lecea, C., Calo, J.M., NO reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area, *Energy & Fuels, Vol 7, N°1, PP146/154*, **1993**

51 : **Illan-Gomez, M.J.**, Linares-Solano, A., Radovic, L.R., Salinas-Martinez de Lecea, C., NO reduction by activated carbons. 5. Catalytic effect of iron, *Energy & Fuels, Vol 9, N°3, PP540/548*, **1995**

52 : **Illan-Gomez, M.J.**, Linares-Solano, A., Salinas-Martinez de Lecea, C., NO reduction by activated carbons. 6. Catalysis by transition metals, *Energy & Fuels, Vol 9, N°6, PP976/983*, **1995**

53 : **Illan-Gomez, M.J.**, Linares-Solano, A., Radovic, L.R., Salinas-Martinez de Lecea, C., NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction, *Energy & Fuels, Vol 10, PP158/168*, **1996**

54 : **Illan-Gomez, M.J.**, Salinas-Martinez de Lecea, C., Linares-Solano, A., Radovic, L.R., Potassium-containing coal chars as catalysts for NO_X reduction in the presence of oxygen, *Energy & Fuels, Vol 12, N°6, PP1256/1264*, **1998**

55 : **Jabouille, F.**, Contribution à l'étude des facteurs d'émissions des oxydes d'azote lors de l'incinération de déchets ménagers, *Thèse de doctorat, Université de Poitiers*, 19 Janvier **1996**

56 : **Jensen, L.S.**, Jannerup, H.E., Glarborg, P., Jensen, A., Dam-Johansen, K., Experimental investigation of NO from pulverised char combustion, *28th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP2271/2278*, **2000**

57 : **Johnsson, J.E.**, Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion, *Fuel, Vol 73, N°9, PP1398/1415*, **1994**

58 : **Kee, R.J.**, Rupley, M., Miller, J.A., Chemkin II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of the gas-phase chemical kinetics, *Sandia National laboratories report SAND89-8009*, **1990**

Rapport gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

59 : **Kemal, M.**, Arslan, V., Ipekoglu, O., The behavior of sulphur during combustion of coal, *Rivista dei combustibili, Vol 50, N°2, 55-63*, **1996**

60 : **Kidena, K.**, Hirose, Y., Aibara, T., Murata, S., Nomura, M., Analysis of nitrogen-containing species during pyrolysis of coal at two different heating rates, *Energy & Fuels, Vol 14, PP184/189*, **2000**

61 : **Kilpinen, P.**, Hupa, M., Homogeneous N2O chemistry at fluidized bed combustion conditions : a kinetic modeling study, *Combustion and Flame, vol 85, PP94/104*, **1991**

62 : **Kobayashi, H.**, Howard, J.B., Sarofim, A.F., Coal devolatilization at high temperatures, *16th International Symposium on Combustion, PP441/495*, **1976**

63 : **Köpsel, R.F.W.**, Halang, S., Catalytic influence of ash elements on NO_X formation in char combustion under fluidized bed conditions, *Fuel, Vol 76, N°4, PP345/351*, **1997**

64 : **Kramlich, J.C.**, Cole, J.A., McCarthy, J.M., Lanier, W.S., Sorley, J.A., Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames, *Combustion & Flame, Vol 77, PP375/384*, **1989**

65 : **Krammer, G.F.**, Sarofim, A.F., Reaction of char nitrogen during fluidized bed coal combustion – Influence of nitric oxide and oxygen on nitrous oxide, *Combustion & Flame, Vol 97, N°1, PP118/124*, **1994**

66 : **Kudryavtsev, N.Y.**, Klimenko, V.V., Prokhorov, V.B., Snytin, S.Y., Prospects for reducing sulfur oxide emissions from fossil fuel combustion, *Thermal Engineering, Vol 42, 95-101*, **1995**

67 : **Laurendeau, N.M.**, Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, *Prog. Energy Combust. Sci., Vol 4, PP221/270*, **1978**

68 : **Lazaro, M.J., Ibarra, J.V., Moliner, R., Gonzalez de Andres, A., Thomas, K.M.**, The release of nitrogen during the combustion of coal chars : the role of volatile matter and surface area, *Fuel, Vol 75, N°8, PP1014/1024*, **1996**

69 : **Lea.P.**, Oxydes of Nitrogen and ozone : can our plants survive ?, *New Phytol., Vol 139, PP25/26*, **1998**

70 : L'environnement en France, Institut Français de l'environnement, *Ifen La découverte*, édition **1999**

71 : **Levine, J.S.**, The global atmospheric budget of Nitrous Oxides and supplement : global change : atmospheric and climatic, *5th International Workshop on Nitrous Oxide emissions NIRE/IFP/EPA/SCEJ, Tsukuba, Japan*, **1992**.

72 : **Leygonie, R.**, Effets des oxydes d'azote sur la santé humaine et sur le milieu naturel, *Revue générale de thermique, N°330-331*, juin-juillet **1989**

73 : **Li, Y.H.**, Kinetics study of NO and N_2O reduction with coal chars, *PhD thesis, Brisbane, Australia*, **1999**

74 : **Lohuis, J.A.O.**, Tromp, P.J.J., Moulijn, J.A., Parametric study of N2O formation in coal combustion, *Fuel, Vol 71, PP9/14*, **1992**

75 : **Lu, L.**, Sahajwalla, V., Harris, D., Characteristics of chars prepared from various pulverised coals at different temperatures using drop-tube furnace, *Energy & Fuels, Vol 14, N°4, PP869/876*, **2000**

76 : **Lyngfelt, A.**, Leckner, B., The effect of reductive decomposition of CaSO4 on sulphur capture in fluidised bed boilers, *10th International Conference Fluidised Bed Combustion, 675-684*, **1989**

77 : **Mac Kenzie L.D.**, Cornwell D.A., Introduction to Environmental Engineering, *Mc Graw-Hill International Editions*, **1991**

78 : **Man, C.K.**, Jacobs, J., Gibbins, J.R., Selective maceral enrichment during grinding and effect of psize on coal devolatilisation yields, *Fuel Processing Technology, Vol 56, N°3, PP215/227*, **1998**

79 : **Miller, J.A.**, Bowman, C.T., Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion, *Combustion and Flame, 85, PP287/338*, **1989**

80 : **Mullinger, P.J.**, Jenkins, B.G., Optimising precalciner design and performance, *World Cement*, Avril **1996**

81 : **Morgan, P.A.**, Robertson, S.D., Unsworth, J.F., Combustion studies by thermogravimetric analysis. 1. Coal oxidation, *Fuel, Vol 65, PP1546/1551*, **1986**

82 : **Olier, J.P.**, Les oxydes d'azote – Préface, *Revue générale de thermique, n°330-331*, Juin-Juillet **1989**

83 : **Pershing, D.W.**, Cichanowicz, J.E., England, G.C., Heap, M.P., Martin, G.B., The influence of fuel composition and flame temperature on the formation of thermal and fuel NO_X in residual oil flames, *17th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, PP715/726*, **1978**

84 : **Peter, M.**, Réactivité des oxydes d'azote formés lors de la combustion de charbon en lit fluidisé circulant. Modélisation des réactions de destruction., *Thèse de doctorat de l'Université de Haute-Alsace*, 11/**2000**

85 : **Pohl, J.H.**, Sarofim, A.F., Devolatilization and oxidation of coal nitrogen, *16th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP491/501*, **1977**

86 : **Rodriguez-Mirasol, J.**, Ooms, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., NO and N_2O decomposition over coal char at fluidized-bed combustionconditions, *Combustion and Flame, Vol 99, PP499/507*, **1994**

87 : **Rouessac, F.**, Analyse Chimique, Méthodes et Techniques instrumentales modernes, **2000**

88 : **Russel, H.**, Roberts, J., Nitrogen oxides formation and control in resource recovery facilities, *Proc. nat. Waste process conf., pp417-423*, **1984**

89 : **Salvador, S.**, Commandré, J-M., Stanmore, B.R., Intrinsic kinetic parameters for the oxydation of highly sulphurised petroleum cokes : The influence of thermogravimetric conditions and some coke properties, *Soumise à FUEL*

90 : **Sinclair, J.**, *New scientist, 125, P27*, **1990**

91 : **Smith, I.W.**, The intrinsic reactivity of carbons to oxygen, *Fuel, Vol 57,* **1978**

92 : **Smith, S.E.**, Neavel, R.C., Hippo, E.J., Miller, R.N., DTGA combustion of coals in the Exxon coals library, *Fuel, Vol 60, PP458/462*, **1981**

93 : **Smith, R.N.**, Swinehart, J., Lesnini, D., The oxidation of carbon by nitric oxide, *J. Phys. Chem., N°63, PP544/547*, **1959**

94 : **Solomon, P.R.**, Colket, M.B., Evolution of fuel nitrogen in coal devolatilization, *Fuel Vol 57, PP749/755*, **1978**

95 : **Song, Y.H.**, Beer, J.M., Sarofim, A.F., Fate of fuel nitrogen during pyrolysis and oxidation, *2nd Symposium on stationary source, Vol 4, New Orleans*, Août **1977**

96 : **Song, Y.H.**, Beer, J.M., Sarofim, A.F., Reduction of nitric oxide by coal char at temperature of 1250-1750K, *Combustion Science and Technology, Vol 25, PP237/240*, **1981**

97 : **Song, Y.H.**, Pohl, J.H., Beer, J.M., Sarofim, A.F., Nitric oxide formation during pulverized coal combustion, *Combustion Science and Technology, Vol 28, PP31/39*, **1982**

98 : **Spectrométrie en Infrarouge**, site web, pages « perso » de Vincent Dalmeyda, adresse : http://www.chez.com/dalmeyda/cours/spectro/Irspectro.htm

99 : **Suuberg, E.M.**, Teng, H., Calo, J.M., Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon, *23rd International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP1199/1205*, **1990**

100 : **Suuberg, E.M.**, Peters, W.A., Howard, J.B., Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverised coal – Implications for combustion, *17th International Symposium on Combustion, PP117/130*, **1978**

101 : **Teng, H.**, Suuberg, E.M., Calo, J.M., Studies of the reduction of nitric oxide by carbon : the NO-carbon gasification reaction., *Energy & Fuels, Vol 6, PP398/406*, **1992**

102 : **Teng, H.**, Suuberg, E.M., Chemisorption of nitric oxide on char. 1. Reversible nitric oxide sorption, *J. Phys. Chem., N°97, PP478/483*, **1993**

103 : **Teng, H.**, Suuberg, E.M., Chemisorption of nitric oxide on char. 2. Irreversible carbon oxide formation, *Ind. Eng. Chem Res., N°32, PP416/423*, **1993**

104 : **Thiele, E.W.**, Relation between catalytic activity and size of particle, *Ind. Eng. Chem, Vol 31, pp.916-920*, **1939**

105 : **Thomas, K.M.**, The release of nitrogen oxides during char combustion, *Fuel, Vol 76, N°6, PP457/473*, **1997**

106 : **Tseregounis, S.I.**, Smith, O.I., An experimental investigation of fuel sulfur-fuel nitrogen interactions in low-pressure premixed flames, *20th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, PP761/768*, **1984**

107 : **Tullin, C.J.**, Sarofim, A.F., Beer, J.M., Formation of NO and N_2O coal combustion : the relative importance of volatile and char nitrogen, *12th International Conference on Fluidized Bed Combustion, PP599/609*, **1993**

108 : **Tullin, C.J.**, Goel, S., Morihara, A., Sarofim, A.F., Beer, J.M., NO and N_2O formation for coal combustion in a fluidized bed : effect of carbon conversion and bed temperature, *Energy & Fuels, Vol 7, PP796/802*, **1993**

109 : **Tyler, R.J.**, Intrinsic reactivity of petroleum coke to oxygen, *Fuel, Vol 65, PP235/240*, **1986**

110 : Une année dans l'industrie cimentière française, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N°821*, Avril **1996**

111 : **Van De Steene, L.**, Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : application à un charbon, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, Décembre **1999**

112 : **Van De Steene, L.**, Commandré, J-M., Salvador, S., Charnay G., The combustion at low temperatures of powdered solid fuels : laboratory experiments and modelling, *Work In Progress – 28th International Symposium on Combustion, Edinburgh, Scotland*, 30th July to 4th August **2000**

113 : **Van De Steene, L.**, Salvador, S., Charnay, G., Controling powdered fuel combustion at low temperature in a new entrained flow reactor, *Combustion Science and Technology, Vol 159, PP255/279*, **2000**

114 : **Warnatz, J.**, Maas, U., Dibble, R.W., *Combustion, Eds Springer*, **1996**

115 : **Wendt, J.O.L.,** Wootan, E.C., Corley, T.L., Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur. I : Rich, moist, $CO/Ar/O_2$ flames, *Combustion and Flame, Vol 49, PP261/274*, **1983**

116 : **Wójtowicz, M.A.**, Pels, J.R., Moulijn, J.A., Combustion of coal as a source of N_2O emission, *Fuel Processing Technology, Vol 34, PP1/71*, **1993**

117 : **Zeldovich, Y.B.**, Sadovnikov, P.Y., Frank-Kamenetskii, D.A., Oxydation of Nitrogen in combustion, *Académie des Sciences de l'URSS, Institute of chemical physics, Moscou Leningrad*, **1947**

118 : **Zevenhoven, R.**, Hupa, M., The reactivity of chars from coal, peta, and wood towards NO, with and without CO, *Fuel, Vol 77, N°11, PP1169/1176*, **1998**

Nomenclature

Nomenclature

a_{ji}	Coefficients de la table de JANAF servant à l'obtention de données thermodynamiques	-
A	Section	m^2
A_{dev}	Facteur de fréquence de la dévolatilisation	s^{-1}
A_i	Facteur de fréquence de la réaction i en phase gaz, dans le sens direct	$\frac{mol}{cm^3 s}\left(\frac{mol}{cm^3 s}\right)^{-\sum_j \nu'_{ji}} K^{-\beta_i}$
A_{NO}	Facteur de fréquence de la réduction hétérogène du NO sur le char	$mol_{NO}.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-m}$
A_{oxC}	Facteur de fréquence de l'oxydation hétérogène du carbone	$kg.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-n}$
BET	Surface spécifique	$m^2.kg^{-1}$
C_p	Chaleur massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d	Diamètre	m
D_{eff}	Diffusivité effective de l'oxygène dans la particule	$m^2.s^{-1}$
D_{effNO}	Diffusivité effective de NO dans la particule	$m^2.s^{-1}$
D_{Knup}	Diffusivité de Knudsen de l'oxygène dans la particule	$m^2.s^{-1}$
D_{KnupNO}	Diffusivité de Knudsen de NO dans la particule	$m^2.s^{-1}$
D_{molp}	Diffusivité moléculaire de l'oxygène dans la particule	$m^2.s^{-1}$
D_{molpNO}	Diffusivité moléculaire de NO dans la particule	$m^2.s^{-1}$
E_{ai}	Energie d'activation de la réaction i en phase gaz	$cal.mol^{-1}$
E_{aNO}	Energie d'activation de la réaction de réduction du NO sur le char	$J.mol^{-1}$
E_{aoxC}	Energie d'activation de la réaction hétérogène d'oxydation du char	$J.mol^{-1}$
fr_{CH_4}	Fraction massique d'hydrocarbures légers lors de la dévolatilisation	-
fr_{CO}	Fraction molaire (ou massique) de CO produit par l'oxydation hétérogène du carbone	-
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
h	Coefficient de transfert de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
H	Enthalpie	$ergs.mol^{-1}$
h_{fe}	Coefficient (massique) de transfert de chaleur entre le four et l'environnement	$W.kg^{-1}.K^{-1}$
Hg_{20}	Surface des pores de diamètre supérieur à 20nm	$m^2.kg^{-1}$
k_{ATG}	Constante cinétique d'oxydation du char obtenue en ATG, à 700K	$kg.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-n}$

k_{dev}	Constante cinétique de dévolatilisation	s^{-1}
k_{fi}	Constante cinétique de la réaction homogène i dans le sens direct	$\frac{mol}{cm^3 s}\left(\frac{mol}{cm^3 s}\right)^{-\sum_j \nu'_{ji}}$
k_m	Coefficient de transfert de matière	$m.s^{-1}$
k_{NO}	Constante cinétique de réduction du NO sur le char	$mol_{NO}.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-m}$
k_{oxC}	Constante cinétique d'oxydation du carbone	$kg.s^{-1}.m^{-2}.atm^{-n}$
k_{ri}	Constante cinétique de la réaction homogène i dans le sens indirect	$\frac{mol}{cm^3 s}\left(\frac{mol}{cm^3 s}\right)^{-\sum_j \nu''_{ji}}$
K_{Ci}	Constante d'équilibre en concentration pour la réaction i	$\left(\frac{mol}{cm^3 s}\right)^{-\sum_j \nu_{ji}}$
K_{Pi}	Constante d'équilibre en pression pour la réaction i	-
ℓ	Longueur du trajet optique à travers l'échantillon	m
m	Masse	kg
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg.mol^{-1}$
N_{CO2}	Flux de CO_2	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
N_{O2}	Flux de O_2	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
Nu	Nombre de Nusselt	-
P_{atm}	Pression atmosphérique	atm
$P_{atmchem}$	Pression atmosphérique (subroutines Chemkin)	$dynes/cm^2$
P_{NO}	Pression partielle de NO	atm
P_{O2}	Pression partielle d'oxygène	atm
Pr	Nombre de Prandtl	-
q_i	Taux de production de toutes les espèces par la réaction i (subroutines Chemkin)	$mol.cm^{-3}.s^{-1}$
Q_m	Débit massique	$kg.s^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Surface extérieure	m^2
S	Entropie (subroutines Chemkin)	$ergs.mol^{-1}.K^{-1}$
Sh	Nombre de Sherwood	-
S_r	Surface totale des pores ouverts (surface réactive) de la particule	m^2
S_{sp}	Surface spécifique de la particule	$m^2.kg^{-1}$
S_v	Surface volumétrique de la particule	$m^2.m^{-3}$
t	Temps	s

T	Température	°C ou K
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
v_{gliss}	Vitesse de glissement de la particule par rapport au gaz	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3
x	Fraction molaire	-
z	Hauteur dans le réacteur	m
%MV	Taux de matières volatile mesuré en chauffe lente	-
$\%N_{char}$	Taux d'azote dans le char après pyrolyse flash	-
$\%N_i$	Taux d'azote du combustible	-
%S	Taux de soufre du combustible	-

Lettres Grecques

α	Fraction d'azote partant avec les matières volatiles	-
α_{dev}	Fraction de la masse de coke dégagée en matières volatiles	-
β	Coefficient stœchiométrique de la réaction d'oxydation du char	$kg_{O_2}.kg_C^{-1}$
β_c	Fraction d'azote du char formant du N_2O	-
β_i	Puissance sur la température (cinétiques de réactions homogènes)	-
β_{NO}	Coefficient stœchiométrique (réaction de réduction du NO sur le char)	$kg_{NO}.kg_C^{-1}$
β_v	Fraction d'azote des matières volatiles formant du N_2O	-
δ_c	Fraction d'azote du char formant du HCN	-
δ_v	Fraction d'azote des matières volatiles formant du HCN	-
ΔH	Chaleur de réaction	$J.kg^{-1}$
ε	Emissivité	-
ε_c	Fraction d'azote du char formant du NH_3	-
ε_p	Porosité de la particule	-
ε_v	Fraction d'azote des matières volatiles formant du NH_3	-
γ_c	Fraction d'azote du char formant du N_2	-
γ_v	Fraction d'azote des matières volatiles formant du N_2	-
η	Facteur d'efficacité de Thiele pour la réaction hétérogène d'oxydation du char	-
η_c	Fraction d'azote du char formant du NO	-

Rapport-Gratuit.com

η_{NO}	Facteur d'efficacité de Thiele pour la réaction hétérogène de réduction du NO sur le char	-
η_v	Fraction d'azote des matières volatiles formant du NO	-
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ϕ	module de Thiele de la réaction d'oxydation du char	-
ϕ_{NO}	module de Thiele de la réaction de réduction du NO sur le char	-
σ_0	Constante de Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
τ	tortuosité	-
μ_g	Viscosité dynamique	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
ν_{ji}	Différences de coefficient stoechiométrique de l'espèce j dans la réaction i $(\nu_{ji} = \nu''_{ji} - \nu'_{ji})$	-
ν'_{ji}	coefficient stoechiométrique du réactif j dans la réaction i	-
ν''_{ji}	coefficient stoechiométrique du produit j dans la réaction i	-
ω_j	Taux de production de l'espèce j par toutes les réactions homogènes	$mol.cm^{-3}.s^{-1}$

Indices

C	Carbone
char	Char (résidu carboné)
cv	Echange convectif
dev	Dévolatilisation
env	Milieu environnant (environnement)
f	Four
g	Gaz
0	Initial
m	Ordre sur [NO] de la réaction hétérogène
mv	Matières volatiles
n	Ordre sur $[O_2]$ de la réaction hétérogène
oxC	Oxydation du résidu carboné
p	Particule
pore	Pore
ray	Echange radiatif

Symboles

[i]	Concentration molaire de l'espèce i	$mol.m^{-3}$ (ou % molaire)
$[X_j]$	Concentration molaire de l'espèce j (réactions homogènes)	$mol.cm^{-3}$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Annexe 2

Annexe I : Principe du Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'absorption dans l'infrarouge met en jeu les niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Elle aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances inter-atomiques ou les angles de liaisons. La durée de vie des états excités est très courte, de l'ordre de 10^{-13}seconde, et l'ensemble revient rapidement à son état fondamental [18].

La fréquence des radiations absorbées dépend de la fréquence propre de vibration, alors que l'intensité des radiations absorbées dépend de la variation du moment dipolaire. Ainsi une molécule ne peut absorber dans l'infrarouge que s'il y a une variation de son moment dipolaire [18, 87]. C'est pourquoi les molécules diatomiques homonucléaires telles que H_2, O_2, ou N_2, ne peuvent être détectées dans l'infrarouge.

En fait, il n'existe pas de détecteur infrarouge capable de suivre simultanément la fréquence et l'intensité. C'est-à-dire que l'on peut soit maintenir la fréquence constante et observer l'intensité, soit l'inverse. La spectrométrie IRTF résout ce problème en modulant les fréquences infrarouges tout en mesurant l'intensité. Le signal obtenu est ensuite converti en un spectre infrarouge grâce à une fonction mathématique appelée transformée de Fourier.

La modulation des fréquences infrarouges se fait à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Les constituants principaux de cet interféromètre sont un miroir fixe, un miroir mobile, et une séparatrice.

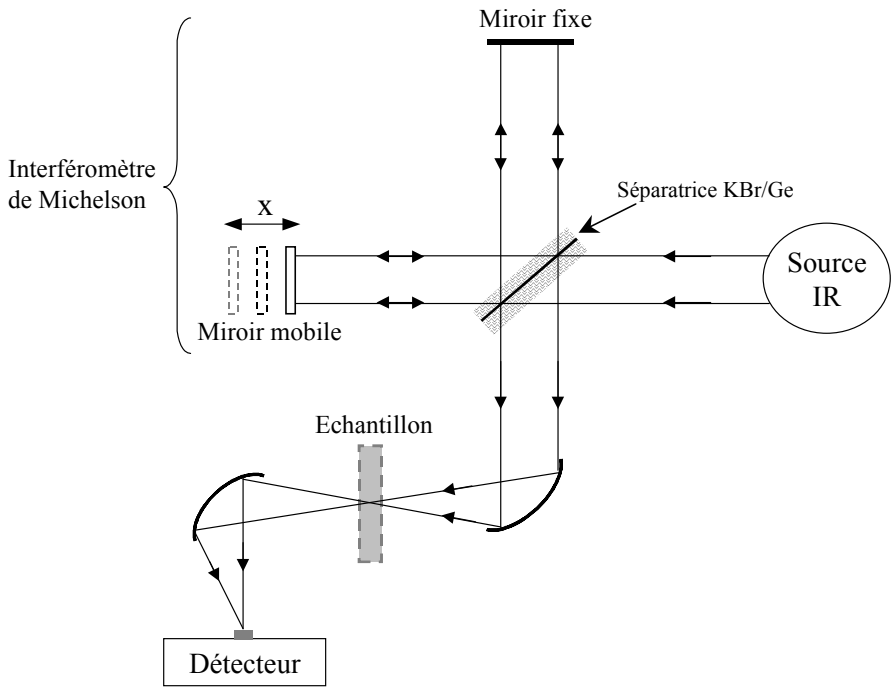


Figure A I.1-1 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier

La Figure A I.1-1 présente le schéma de principe du montage optique d'un IRTF, dans lequel est présenté un interféromètre de Michelson. La lumière infrarouge issue de la source est dirigée sur la séparatrice où une partie du rayonnement est réfléchie vers le miroir fixe, l'autre partie étant transmise vers le miroir mobile. Une séparatrice idéale transmet 50% de la lumière vers le miroir mobile, et réfléchit les 50% restants vers le miroir fixe. Les faisceaux sont ensuite réfléchis à la surface des miroirs et se recombinent sur la séparatrice. Comme la position du miroir mobile varie au cours du temps, les faisceaux réfléchis interfèrent de manière constructive ou destructive selon la position de ce miroir mobile. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme des énergies des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous la forme d'un interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de Fourier : il s'agit d'un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques [98].

La Figure A I.1-2 en donne un exemple dans le cas d'une source monochromatique. Supposons que cette source produise un rayonnement de longueur d'onde λ.

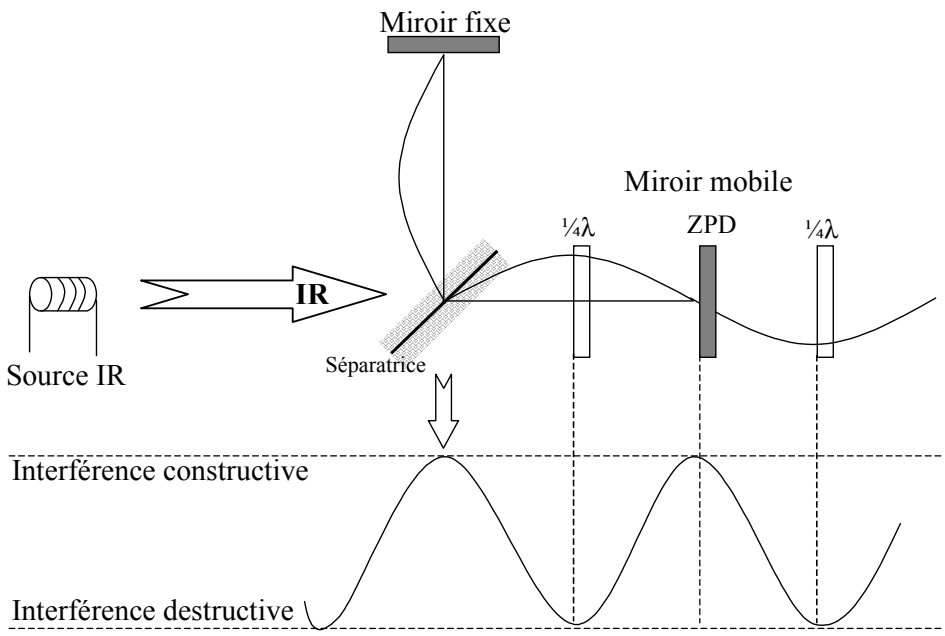


Figure A I.1-2 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson, cas d'une source monochromatique

Lorsque le miroir fixe et le miroir mobile sont à égale distance de la séparatrice, les deux faisceaux réfléchis sont totalement en phase et interfèrent de façon constructive donnant ainsi lieu à un maximum d'intensité. Cette position du miroir mobile est appelée « différence de marche nulle » (en anglais Zero Path Difference, ou ZPD). Si le miroir mobile se déplace à une distance égale à 0,25λ par rapport à la position ZPD, la différence de chemin optique entre les faisceaux réfléchis devient 0,50λ (0,25λ vers le miroir mobile, puis 0,25λ pour le retour vers la séparatrice). Les deux faisceaux sont alors en opposition de phase et conduisent à des interférences destructives. Ainsi, au fur et à mesure que le miroir mobile se déplace, il donne lieu à un signal de sortie d'intensité variable. Ce signal de sortie représente la version modulée en intensité du signal incident original.

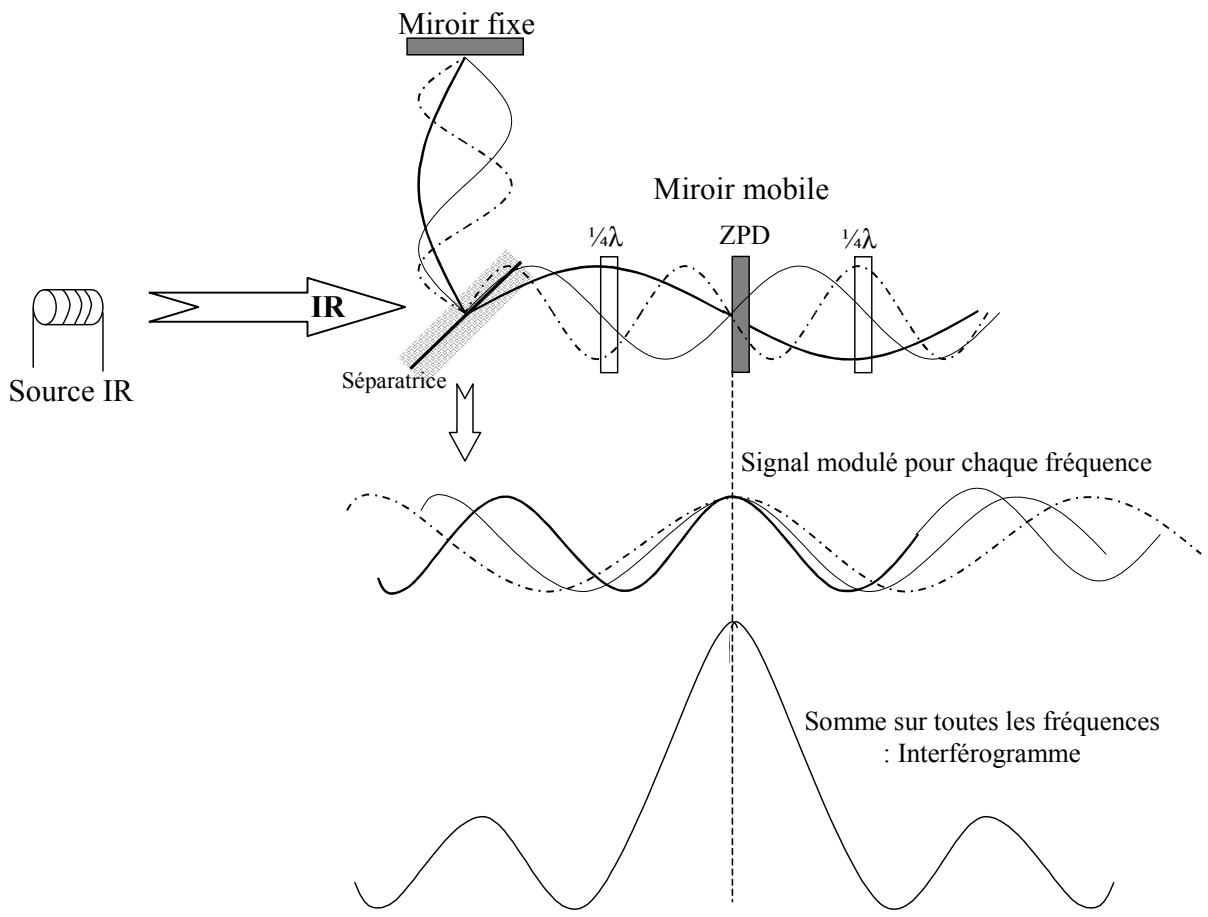


Figure A I.1-3 : Modulation du signal IR dans le cas d'une source polychromatique

En fait, la source infrarouge ne produit pas qu'une fréquence, mais balaie tout un spectre. Le principe reste le même, à la différence près que le signal de sortie représente la somme de toutes les fréquences de la lumière infrarouge, comme le montre la Figure A I.1-3. Il est important de noter que, quelles que soient les longueurs d'onde, les fréquences interfèrent de façon constructive à la position ZPD. Le signal modulé de sortie est appelé interférogramme.

I.1. Analyse qualitative des gaz (identification)

En raison de la faible interaction moléculaire entre les gaz, le spectre d'un mélange de gaz peut être considéré comme un ensemble de spectres de composés purs. Ceci permet d'effectuer deux types d'identification des produits dans les spectres d'analyse :

- par méthode d'identification visuelle : cela consiste à faire appel à des spectres de composés purs contenus dans une bibliothèque commerciale (Aldrich, Sigma, …) ;

– par méthode d'identification personnelle : l'identification se fait par superposition visuelle des bandes caractéristiques de chaque composé dans les spectres de référence pré-enregistrés par analyse des gaz étalons.

Nous avons choisi de qualifier les fumées de combustion des solides en utilisant la méthode d'identification personnelle.

Sur le spectre du moyen infrarouge (nombre d'onde compris entre 4000 et 650 cm^{-1}), nous avons sélectionné des bandes spectrales propres à l'identification de chacun des composés des fumées. Ces bandes sont spécifiées dans le paragraphe suivant.

I.2. Analyse quantitative des gaz

I.2.1. Principe

L'identification ne constitue pas la seule application de l'IRTF. En effet, il est aussi possible de les quantifier. L'analyse quantitative par l'IRTF est fondée sur le lien entre l'absorbance, la longueur du trajet optique de la cellule de mesure, et la concentration du gaz. Ces données sont reliées par la loi de Beer-Lambert qui s'exprime, dans le cas d'un seul composé, par :

$$A(\nu) = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon(\nu) \,.\, \ell \,.\, C$$

avec : $A(\nu)$ = absorbance d'un gaz au nombre d'onde ν (appelée autrefois densité optique)

ℓ = longueur du trajet optique à travers l'échantillon (m)

C = concentration de ce gaz ($mol.l^{-1}$)

$\varepsilon(\nu)$ = coefficient d'absorption IR au nombre d'onde ν (anciennement appelé coefficient d'extinction molaire, $l.m^{-1}.mol^{-1}$)

I = intensité IR pour les gaz d'analyse

I_0 = intensité IR pour le gaz de référence

T = transmission (exprimée fréquemment en pourcentage)

Dans le cas d'un échantillon constitué de n gaz, l'absorption totale s'écrit comme la somme des absorptions des composés individuels :

$$A(\nu) = \sum_{j=1}^{n} \varepsilon(\nu, j) \,.\, \ell \,.\, C(j)$$

La loi de Beer-Lambert n'est applicable que dans le cas d'une variation linéaire entre les absorptions des composants et leurs concentrations. Cependant, pour une plage importante de concentrations, l'absorbance ne varie pas linéairement avec la concentration. C'est pourquoi, pour connaître la concentration d'une espèce en fonction de son absorbance, des polynômes de calibration doivent être réalisés à partir de plusieurs concentrations de cette espèce.

I.2.2. Calibration

Dans le cadre de ce travail, le spectromètre a été calibré pour les treize gaz que nous souhaitons quantifier : CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_6H_6, CO, CO_2, NO_2, NO, N_2O, HCN, NH_3, et SO_2.

La méthode utilisée par le logiciel QUANT PAD du pack OMNIC de Nicolet permet la détermination simultanée des concentrations individuelles d'un grand nombre de composés présents dans le mélange. Pour ce faire, nous devons entrer les données suivantes :

les composés à analyser (les 13 gaz cités plus haut)

pour chaque composé, préciser la bande spectrale dans laquelle il va être qualifié et quantifié

les fichiers des spectres standards de toutes les concentrations de chaque gaz

Il est important de noter que cette méthode utilise pour quantifier les composants, une analyse en régions (différentes des méthodes classiques utilisant la hauteur ou l'aire des pics). Ces régions peuvent être subdivisées en fenêtres. Cette méthode procède en deux étapes : analyse qualitative, puis analyse quantitative.

L'analyse qualitative compare le spectre de l'échantillon contenant plusieurs composés aux spectres des gaz standards (en général plusieurs concentrations du même composé).

L'analyse quantitative consiste à calculer la concentration de chaque composé dans l'échantillon inconnu par « fittage » du spectre de gaz pur au spectre de l'échantillon. Le logiciel affecte ainsi un facteur multiplicatif à chaque spectre de gaz pur présent dans le mélange inconnu. Les concentrations des gaz standards sont alors multipliées par ces facteurs pour évaluer les concentrations des gaz de l'échantillon.

Rapport-Gratuit.com

Idéalement, il est préférable de choisir des régions spectrales pour lesquelles un seul gaz absorbe. En fait, en superposant les spectres des gaz étalon, il est généralement possible de trouver des zones spectrales où seul un gaz absorbe. Toutefois, en ce qui concerne les hydrocarbures, les zones spectrales sont très proches, et il est parfois difficile de déterminer une zone où seul ce gaz est présent.

Le Tableau I.2-1 indique les zones spectrales où ont lieu la qualification et la quantification de chaque gaz. La littérature fournit des zones spectrales identiques ou différentes, suivant la résolution de l'appareil et la nature du mélange gazeux analysé [15, 25, 47].

Début	Fin	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_3H_8	C_6H_6	CO	CO_2	NO_2	NO	N_2O	HCN	NH_3	SO_2
860	**1020**	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
990	**1015**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-
1300	**1405**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S
1579	**1644**	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	I	-
1851.4	**1930.94**	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-
1969	**1978**	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-
2096.6	**2140**	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-
2140	**2223**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-
2860	**2920**	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2922	**2955**	I	-	I	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3230	**3307**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-
3285	**3320**	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3520	**3760**	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-

Tableau I.2-1 : Régions de quantification (début et fin en cm^{-1} ; '-' = plage non utilisée pour ce gaz ; I = plage où le gaz interfère, sans quantification ; S = plage de quantification)

Nous avons rappelé dans le paragraphe précédent que l'absorbance ne varie pas forcément linéairement en fonction de la concentration des gaz. Différentes concentrations de chaque gaz étalon doivent être établies pour réaliser le polynôme de calibration.

Dans ce but, nous avons mis en place un banc de dilution. Ce banc de dilution est composé de quatre débitmètres massiques thermiques, montés sur une platine, dont les sorties sont connectées ensemble. Le mélangeur à la sortie des débitmètres est relié à la ligne

chauffée, conduisant les gaz à la même température que lors d'expériences de combustion dans la cellule gaz chauffée de l'IRTF. Ainsi, il a été possible de réaliser les dilutions successives afin d'obtenir les différentes concentrations désirées des bouteilles d'un gaz étalon, et d'ajouter le spectre de ce gaz dans la base de données. Les gaz étalons sont de marque AGA ou Air Liquide, et présentent des précisions comprises entre 1 et 5% de la valeur indiquée.

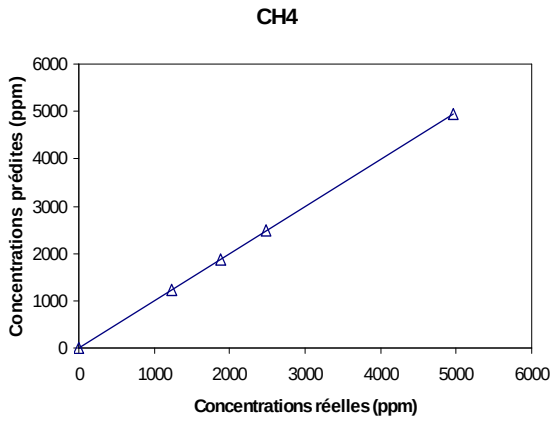
La mise en place d'une méthode de quantification commence donc par l'accumulation de suffisamment de spectres du même gaz à des concentrations différentes (dans des conditions opératoires de pression et de température de cellule identiques).

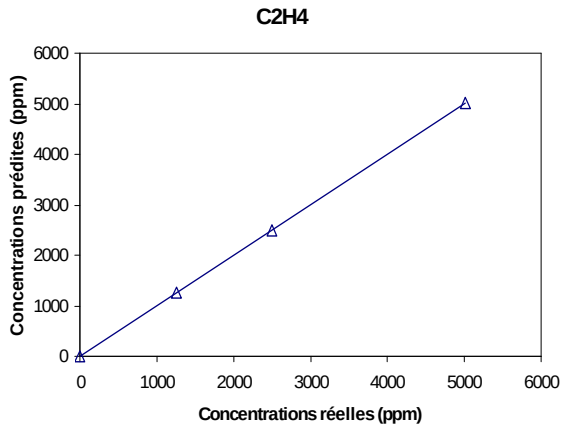
A partir de points à des concentrations différentes, nous pouvons tracer la courbe de calibration. Certains gaz ont des réponses peu linéaires, et nécessitent un grand nombre de points de calibration, tandis que pour d'autres, deux points suffisent. Les courbes de calibration sont représentées, pour chaque gaz, en annexe à ce document.

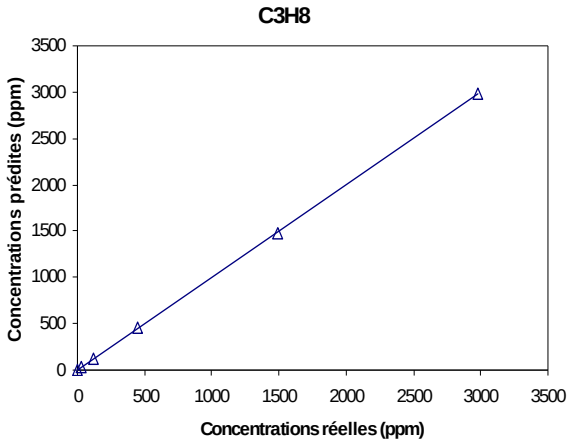
Nous avons utilisé le banc de dilution pour réaliser :

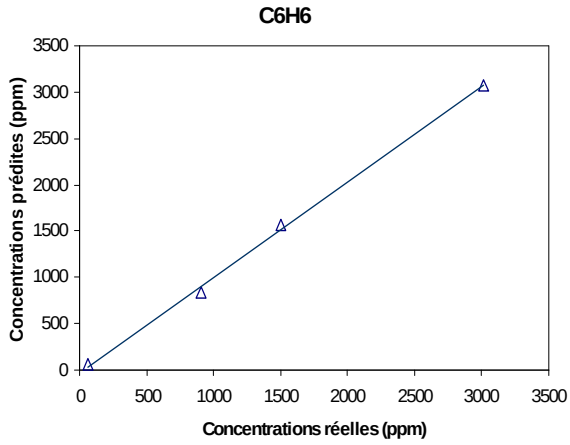
- 4 concentrations pour le CH_4
- 3 concentrations pour le C_2H_4
- 4 concentrations pour le C_2H_2
- 8 concentrations pour le CO
- 12 concentrations pour le CO_2
- 4 concentrations pour le NO_2
- 12 concentrations pour le NO
- 4 concentrations pour le N_2O
- 2 concentrations pour le HCN
- 3 concentrations pour le NH_3
- 4 concentrations pour le SO_2
- 5 concentrations pour le C_3H_8
- 5 concentrations pour le C_6H_6

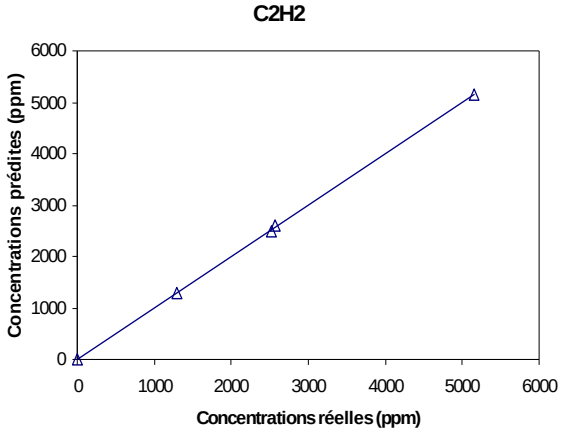
Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

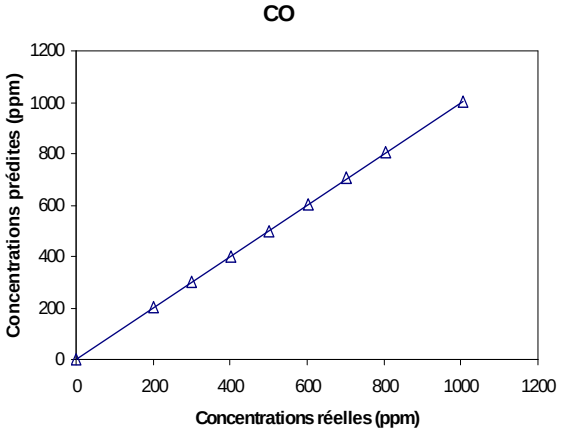

CH4
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000

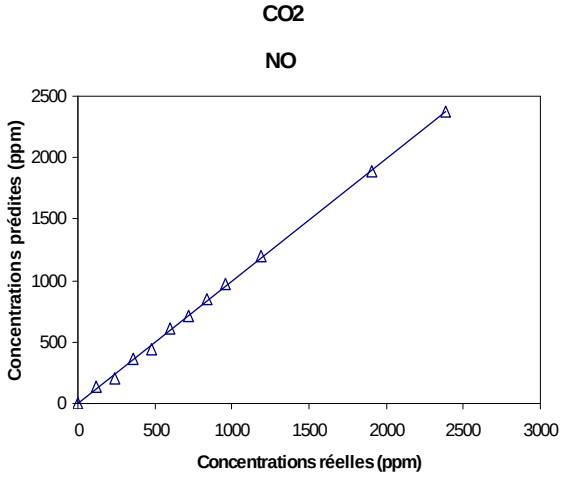

C2H4
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000

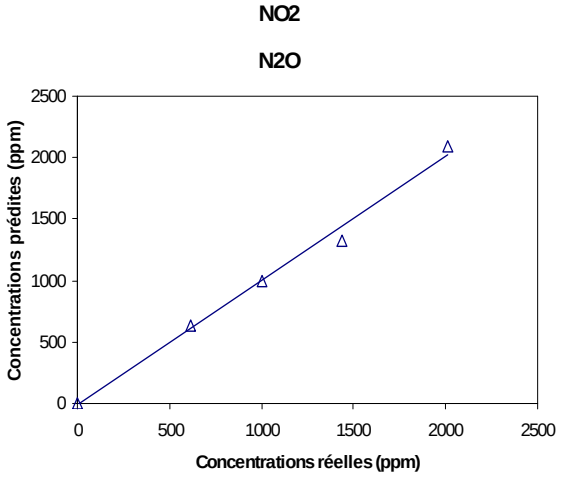

C3H8
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500

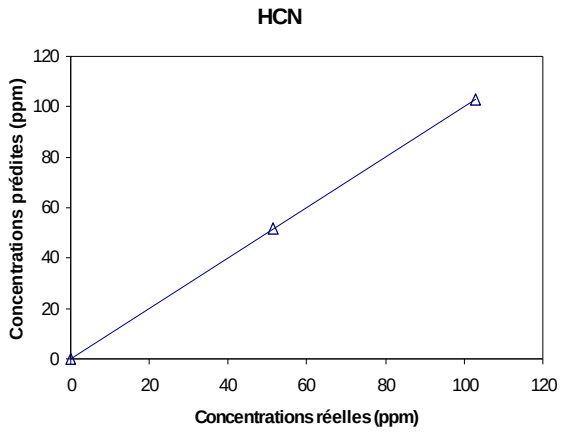

C6H6
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500

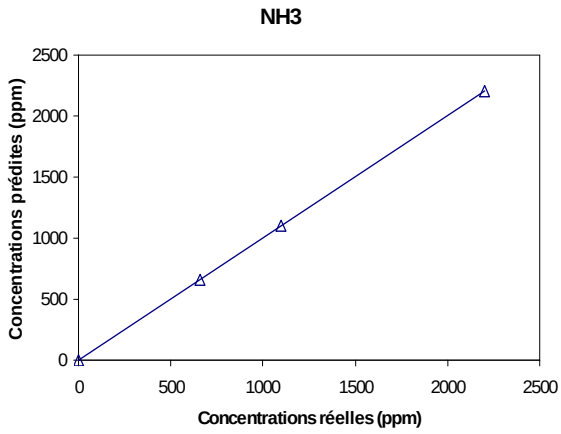

C2H2
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000

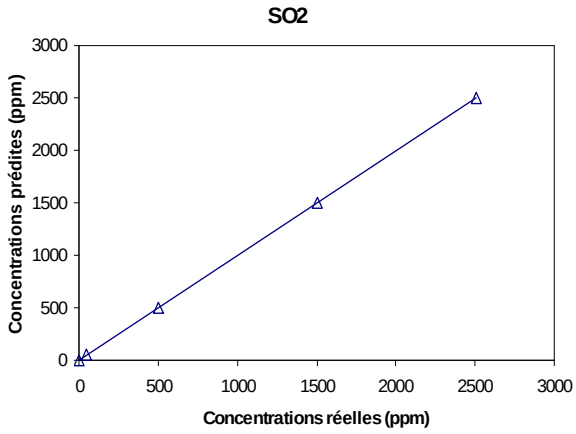

CO
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
200
400
600
800
1000
1200


CO2
NO
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000


NO2
N2O
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500


HCN
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
20
40
60
80
100
120


NH3
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500


SO2
Concentrations prédites (ppm)
Concentrations réelles (ppm)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

Annexe 1

Annexe II : Calculs des correction de mesures de températures par thermocouple dans le réacteur

Soit un thermocouple plongé dans le réacteur. Les transferts thermiques au niveau de la soudure se font par rayonnement (avec les parois du four et avec les extrémités froides du réacteur) et par convection avec l'écoulement. Le bilan thermique s'écrit :

$$F_{th/ext}.\varepsilon.S_{th}.\sigma_0.(T_{ext}^4 - T_{th}^4) + F_{th/four}.\varepsilon.S_{th}.\sigma_0.(T_{four}^4 - T_{th}^4) = h_{cv}.S_{th}.(T_{th} - T_{eclt}) \quad \text{(AII-1)}$$

$$et\ F_{th/four} + F_{th/ext} = 1 \quad \text{(AII-2)}$$

avec,

$F_{th/four}$:	facteur de forme entre le thermocouple et les parois du four	
$F_{th/ext}$:	facteur de forme entre le thermocouple et l'extérieur "froide"	
T_{ext} :	température de l'environnement extérieur au four	(K)
T_{th} :	température de la soudure du thermocouple	(K)
T_{eclt} :	température de l'écoulement	(K)
ε :	émissivité de la soudure du thermocouple	
S_{th} :	surface de la soudure du thermocouple	(m^2)
h_{cv} :	coefficient d'échanges thermiques par convection sur la soudure	($W.m^2.K^{-1}$)

Le facteur de forme entre le thermocouple et l'extrémité du réacteur (figure A-1) s'écrit :

$$F_{th/ext} \approx \frac{40^2}{z^2 + 40^2} \quad \text{(AII-3)}$$

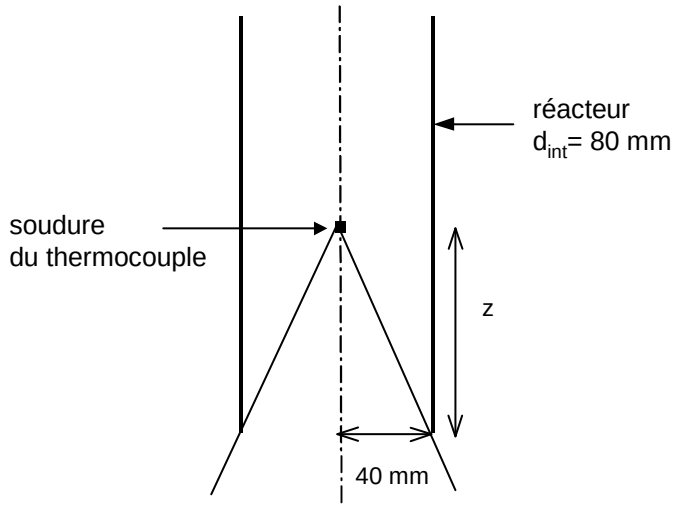


Figure AII-1 : Schéma utilisé pour le calcul de l'angle solide.

Ainsi, quand la distance (z) entre le thermocouple et l'extrémité du four est supérieure à 200 mm, le facteur de forme entre le thermocouple et l'extrémité ($F_{th/ext}$) est inférieur à 0,039 ; nous l'avons négligé.

La nouvelle expression du bilan thermique est donc :

$$\varepsilon . S_{th} . \sigma_0 . (T_{four}^4 - T_{th}^4) = h_{cv} . S_{th} . (T_{th} - T_{eclt}) \qquad \text{(AII-4)}$$

h_{cv} peut être estimé par la corrélation :

$$Nu_{th} = 2 + (0.4\,Re_{th}^{0.5} + 0.06\,Re_{th}^{2/3}) . Pr^{0.4} = \frac{h_{cv} d_{th}}{\lambda} \qquad \text{(AII-5)}$$

où d_{th} est le diamètre de la soudure du thermocouple (= 1 mm) et Re_{th}, le nombre de Reynolds relatif au thermocouple.

<u>Remarque :</u> On considère une émissivité ε du thermocouple de 0,8.

Les profils obtenus sans et avec correction de température lors de la combustion du coke 13 sont présentés sur la

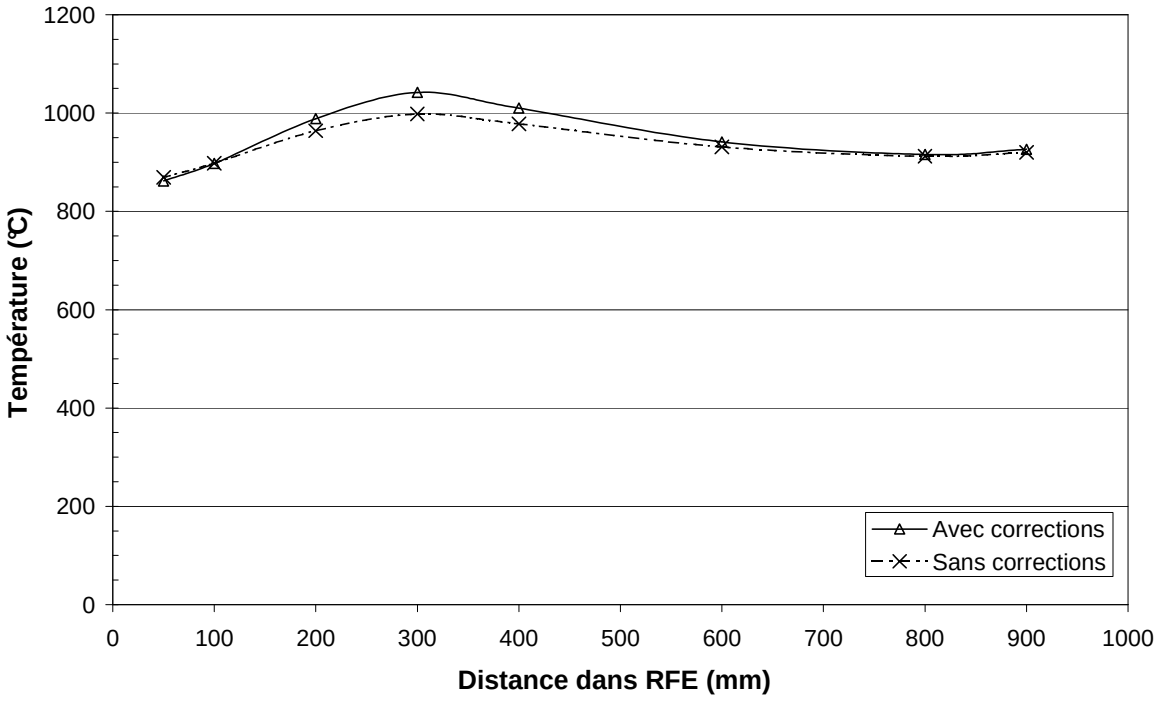


Figure AII-2 : Profils sans et avec correction des mesures de températures par thermocouples lors de la combustion dans le réacteur du coke 13

Annexe 3

Rapport-Gratuit.com

Annexe III : Techniques de caractérisation des combustibles solides

Nous détaillons dans cette annexe les différentes techniques de caractérisation de nos combustibles (cokes de pétrole et charbon) présentés dans le Chapitre III.

Analyse immédiate

L'analyse immédiate (taux de cendres et taux de matières volatiles) est réalisée dans notre laboratoire selon les essais normalisés conformes respectivement aux normes NF M03-003 et NF M03-004. Le taux de cendres du combustible correspond au rapport de la masse restante, après combustion à 815°C pendant 120 minutes, sur la masse initiale. Le taux de matières volatiles du combustible correspond au rapport de la masse restante, après pyrolyse dans un creuset approprié, sur la masse initiale.

Analyse élémentaire (ou ultime)

Un moyen de connaître la composition élémentaire d'un matériau est d'effectuer son analyse ultime. Elle permet de déterminer le pourcentage massique de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) présent dans le matériau.

<u>Principe d'analyse de C, H, N, et S</u> : le matériau à analyser est introduit dans un four à 1020°C balayé à l'hélium. De l'oxygène additionnel est alors envoyé dans le four où a lieu la combustion qui porte temporairement la nacelle à 1800°C. L'oxydation s'achève sur un lit de catalyseurs. Les NO_X sont réduits alors en N_2. Les produits de cette combustion (CO_2, N_2, H_2O, et SO_2) sont analysés par chromatographie en phase gaz. La détection se fait à l'aide d'un détecteur catharométrique. A partir de l'analyse en chromatographie, il est alors possible de remonter au pourcentage de C, H, N, et S de l'échantillon de départ.

<u>Principe d'analyse de O</u> : le principe est un peu différent du précédent, et ne peut pas être réalisé simultanément à C, H, N, et S. Il ne s'agit pas ici d'une combustion mais d'une pyrolyse qui est réalisée. Le matériau se dégrade, les liaisons se rompent, et l'oxygène du matériau se recombine avec les atomes d'hydrogène pour former H_2O, qui, analysé en chromatographie, permet de remonter au taux d'oxygène du matériau de départ.

Surface spécifique

On définit, selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes

- Macropores : $d_{pore} > 50$ nm ;
- Mésopores : 2 nm < d_{pore} < 50 nm ;
- Nanopores : 0,3 nm < d_{pore} < 10 nm ;
- Micropores : $d_{pore} < 2$nm.

qui sont également représentées sur la Figure AIII-1 :

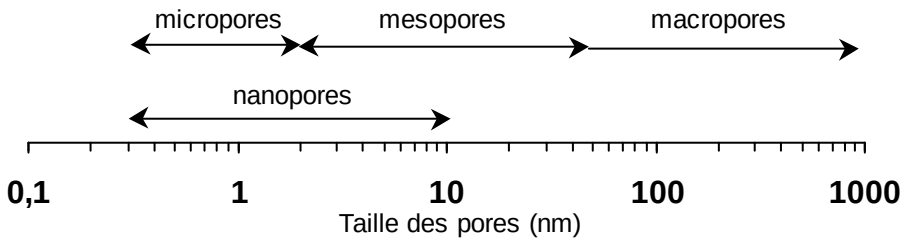


Figure AIII-1: Taille des pores

Le porosimètre à mercure permet d'obtenir le volume des macropores et difficilement des plus gros mésopores. Les volumes des mésopores et micropores peuvent être déterminés par la mesure de la surface spécifique (adsorption de gaz ; BET).

La surface spécifique représente la surface totale du solide en contact avec le milieu ambiant ; elle comprend la surface des pores ouverts. Elle intervient par conséquent significativement dans la réaction d'oxydation puisqu'elle est en contact avec l'oxygène de l'air. Nous avons réalisé cette mesure à l'aide de deux dispositifs différents : par adsorption de N_2 à 77K, et par porosimétrie à Mercure. Il n'existe pas aujourd'hui de méthode universellement reconnue pour mesurer cette grandeur.

- L'appareil Micromeritics ASAP 2010 permet de mesurer le volume d'azote adsorbé à la surface du solide. La surface spécifique est obtenue à partir de la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Les mesures sont réalisées après dégazage de l'échantillon pendant 3h30 à 150 °C. La masse d'échantillon solide nécessaire à cette mesure dépend de sa surface spécifique : l'appareil permet une mesure fiable si la surface mesurable est supérieure à 10 m^2. Van De Steene [111] obtient une erreur de répétabilité de 6% en pratiquant cette analyse sur un charbon.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

- La deuxième méthode de mesure utilise un porosimètre à mercure (Micromeretics Autopore III 9420) dont le principe est le suivant. Le pulvérulent, immergé dans le mercure, est soumis à des pressions croissantes. Pour chaque valeur de la pression, on mesure le volume de mercure introduit dans les pores. Le diamètre d'ouverture est relié à la pression imposée par l'équation de Washburn. On obtient ainsi un volume de pores en fonction du diamètre d'ouverture de ces pores. L'erreur de répétabilité trouvée par Van De Steene [111] est du même ordre de grandeur que celle calculée lors des mesures de surfaces spécifiques : l'écart maximum entre deux valeurs était de 6 %.

Nous avons limité la pression de mercure à 30Mpa, ce qui correspond à un diamètre minimal de pores de 20nm, car pour des pressions plus élevées, le mercure contraint la structure du solide, et déforme la particule, en broyant le grain. La mesure au porosimètre à mercure à des pressions plus élevées indique des surfaces spécifiques largement surestimées.

Pouvoir calorifique

Nous utilisons une bombe calorimétrique pour mesurer le pouvoir calorifique inférieur des combustibles. Le principe est le suivant : un récipient fermé (bombe) contient un creuset en quartz contenant une masse connue de solide, dans lequel plonge un fil de coton relié à un filament. Cette bombe est elle-même plongée dans de l'eau à température connue et constante. La bombe est remplie d'oxygène pur à 30 bars, puis le filament enflamme le fil de coton. La combustion se propage au solide à analyser ; la chaleur dégagée par cette oxydation est connue grâce au flux de chaleur à absorber, nécessaire pour conserver la température de l'eau constante. La vapeur d'eau n'étant pas condensée en fin d'expérience, l'énergie dégagée correspond au PCI du combustible.

Taux d'humidité naturelle

L'humidité naturelle est mesurée en pesant un échantillon humide, puis après un passage de 24h dans une étuve à 105°C, en pesant le même échantillon sec (norme AFNOR X31–505)

Analyse des métaux

Les métaux sont des composants inertes des combustibles. Nous les retrouvons donc dans les cendres après combustion. Dans notre cas, obtenir 1g de cendres pour analyse nécessite une masse de combustible importante (environ 100g) vu les faibles taux de cendres des cokes. Les cendres des combustibles sont obtenues après oxydation à 500°C pendant 24h. La température est relativement basse pour éviter une vaporisation de certains métaux. Les métaux sont ensuite analysés par ICP (Induction Coupled Plasma).

Annexe 4

Annexe IV : Schéma cinétique détaillé de la chimie en phase homogène

A IV.1. Eléments considérés

1. C 12.0112 (g/mol)
2. H 1.00797 (g/mol)
3. O 15.9994 (g/mol)
4. N 14.0067 (g/mol)
5. S 32.0640 (g/mol)

A IV.2. Espèces considérées

1. CH3
2. C2H6
3. H
4. H2
5. CO
6. CO2
7. H2O
8. CH4
9. O2
10. HO2
11. OH
12. O
13. H2O2
14. CH3O
15. CH2OH
16. CH2O
17. CH
18. HCO
19. C
20. C2H2
21. C2H3
22. C2H4
23. C2H
24. C2H5
25. HCCO
26. HCCOH
27. CH2CO
28. C3H2

29. C3H3
30. C4H2
31. C4H3
32. CH2
33. N2
34. HCN
35. N
36. CN
37. NH
38. H2CN
39. NO
40. NO2
41. N2O
42. NNH
43. HCNO
44. HOCN
45. NH2
46. HNCO
47. NCO
48. C2N2
49. HNO
50. NH3
51. S
52. H2S
53. HS
54. SO
55. S2
56. SO2
57. SO3
58. SN
59. SH
60. HSO
61. HSO2
62. HSO3

A IV.3. Réaction considérées

avec $k = A\ T^b \exp(-E/RT)$

	A	b	E
1. CH3+CH3+M=C2H6+M	9.03E+16	-1.2	654.0
2. CH3+H+M=CH4+M	6.00E+16	-1.0	0.0
3. CH4+O2=CH3+HO2	7.90E+13	0.0	56000.0
4. CH4+H=CH3+H2	2.20E+04	3.0	8750.0
5. CH4+OH=CH3+H2O	1.60E+06	2.1	2460.0
6. CH4+O=CH3+OH	1.02E+09	1.5	8604.0
7. CH4+HO2=CH3+H2O2	1.80E+11	0.0	18700.0
8. CH3+HO2=CH3O+OH	2.00E+13	0.0	0.0

9. CH3+O2=CH3O+O	2.05E+19	-1.6	29229.0
10. CH3+O=CH2O+H	8.00E+13	0.0	0.0
11. CH2OH+H=CH3+OH	1.00E+14	0.0	0.0
12. CH3O+H=CH3+OH	1.00E+14	0.0	0.0
13. CH3+OH=CH2+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
14. CH3+H=CH2+H2	9.00E+13	0.0	15100.0
15. CH3O+M=CH2O+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0
16. CH2OH+M=CH2O+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0
17. CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
18. CH2OH+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
19. CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
20. CH2OH+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
21. CH3O+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
22. CH2OH+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
23. CH3O+O2=CH2O+HO2	6.30E+10	0.0	2600.0
24. CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.48E+13	0.0	1500.0
25. CH2+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	0.0
26. CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
27. CH2+OH=CH2O+H	2.50E+13	0.0	0.0
28. CH+O2=HCO+O	3.30E+13	0.0	0.0
29. CH+O=CO+H	5.70E+13	0.0	0.0
30. CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.0	0.0
31. CH+CO2=HCO+CO	3.40E+12	0.0	690.0
32. CH+H=C+H2	1.50E+14	0.0	0.0
33. CH+H2O=CH2O+H	1.17E+15	-0.8	0.0
34. CH+CH2O=CH2CO+H	9.46E+13	0.0	-515.0
35. CH+C2H2=C3H2+H	1.00E+14	0.0	0.0
36. CH+CH2=C2H2+H	4.00E+13	0.0	0.0
37. CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
38. CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0.0	0.0
39. C+O2=CO+O	2.00E+13	0.0	0.0
40. C+OH=CO+H	5.00E+13	0.0	0.0
41. C+CH3=C2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0
42. C+CH2=C2H+H	5.00E+13	0.0	0.0
43. CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.0	1000.0
44. CH2+O=CO+2H	5.00E+13	0.0	0.0
45. CH2+O=CO+H2	3.00E+13	0.0	0.0
46. CH2+O2=CO2+H+H	1.60E+12	0.0	1000.0
47. CH2+O2=CH2O+O	5.00E+13	0.0	9000.0
48. CH2+O2=CO2+H2	6.90E+11	0.0	500.0
49. CH2+O2=CO+H2O	1.90E+10	0.0	-1000.0
50. CH2+O2=CO+OH+H	8.60E+10	0.0	-500.0
51. CH2+O2=HCO+OH	4.00E+10	0.0	-500.0
52. CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E+09	1.2	-447.0
53. CH2O+H=HCO+H2	2.19E+08	1.8	3000.0
54. CH2O+M=HCO+H+M	3.31E+16	0.0	81000.0
55. CH2O+O=HCO+OH	1.80E+13	0.0	3080.0
56. HCO+OH=H2O+CO	1.00E+14	0.0	0.0
57. HCO+M=H+CO+M	2.50E+14	0.0	16802.0
58. HCO+H=CO+H2	1.19E+13	0.2	0.0

59. HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.0	0.0
60. HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.0	0.0
61. HCO+O2=HO2+CO	3.30E+13	-0.4	0.0
62. CO+O+M=CO2+M	6.17E+14	0.0	3000.0
63. CO+OH=CO2+H	1.51E+07	1.3	-758.0
64. CO+O2=CO2+O	1.60E+13	0.0	41000.0
65. HO2+CO=CO2+OH	5.80E+13	0.0	22934.0
66. C2H6+CH3=C2H5+CH4	5.50E-01	4.0	8300.0
67. C2H6+H=C2H5+H2	5.40E+02	3.5	5210.0
68. C2H6+O=C2H5+OH	3.00E+07	2.0	5115.0
69. C2H6+OH=C2H5+H2O	8.70E+09	1.1	1810.0
70. C2H4+H=C2H3+H2	1.10E+14	0.0	8500.0
71. C2H4+O=CH3+HCO	1.60E+09	1.2	746.0
72. C2H4+OH=C2H3+H2O	2.02E+13	0.0	5955.0
73. CH2+CH3=C2H4+H	3.00E+13	0.0	0.0
74. H+C2H4+M=C2H5+M	2.21E+13	0.0	2066.0
75. C2H5+H=CH3+CH3	1.00E+14	0.0	0.0
76. C2H5+O2=C2H4+HO2	8.43E+11	0.0	3875.0
77. C2H2+O=CH2+CO	1.02E+07	2.0	1900.0
78. C2H2+O=HCCO+H	1.02E+07	2.0	1900.0
79. H2+C2H=C2H2+H	4.09E+05	2.4	864.0
80. H+C2H2+M=C2H3+M	5.54E+12	0.0	2410.0
81. C2H3+H=C2H2+H2	4.00E+13	0.0	0.0
82. C2H3+O=CH2CO+H	3.00E+13	0.0	0.0
83. C2H3+O2=CH2O+HCO	4.00E+12	0.0	-250.0
84. C2H3+OH=C2H2+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
85. C2H3+CH2=C2H2+CH3	3.00E+13	0.0	0.0
86. C2H3+C2H=2C2H2	3.00E+13	0.0	0.0
87. C2H3+CH=CH2+C2H2	5.00E+13	0.0	0.0
88. OH+C2H2=C2H+H2O	3.37E+07	2.0	14000.0
89. OH+C2H2=HCCOH+H	5.04E+05	2.3	13500.0
90. OH+C2H2=CH2CO+H	2.18E+04	4.5	-1000.0
91. OH+C2H2=CH3+CO	4.83E-04	4.0	-2000.0
92. HCCOH+H=CH2CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
93. C2H2+O=C2H+OH	3.16E+15	-0.6	15000.0
94. CH2CO+O=CO2+CH2	1.75E+12	0.0	1350.0
95. CH2CO+H=CH3+CO	1.13E+13	0.0	3428.0
96. CH2CO+H=HCCO+H2	5.00E+13	0.0	8000.0
97. CH2CO+O=HCCO+OH	1.00E+13	0.0	8000.0
98. CH2CO+OH=HCCO+H2O	7.50E+12	0.0	2000.0
99. CH2CO+M=CH2+CO+M	3.00E+14	0.0	70980.0
100. C2H+O2=CO+CO+H	5.00E+13	0.0	1500.0
101. C2H+C2H2=C4H2+H	3.00E+13	0.0	0.0
102. H+HCCO=CH2+CO	1.00E+13	0.0	0.0
103. O+HCCO=H+CO+CO	1.00E+14	0.0	0.0
104. HCCO+O2=CO+CO+OH	1.60E+12	0.0	854.0
105. CH+HCCO=C2H2+CO	5.00E+13	0.0	0.0
106. 2HCCO=C2H2+2CO	1.00E+13	0.0	0.0
107. CH2+M=CH2+M	1.00E+13	0.0	0.0
108. CH2+CH4=2CH3	4.00E+13	0.0	0.0

109. CH2+C2H6=CH3+C2H5	1.20E+14	0.0	0.0
110. CH2+H=CH2+H	2.00E+14	0.0	0.0
111. C2H+O=CH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
112. C2H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0.0	0.0
113. 2CH2=C2H2+H2	4.00E+13	0.0	0.0
114. CH2+HCCO=C2H3+CO	3.00E+13	0.0	0.0
115. C4H2+OH=C3H2+HCO	6.66E+12	0.0	-410.0
116. C3H2+O2=HCO+HCCO	1.00E+13	0.0	0.0
117. C3H3+O2=CH2CO+HCO	3.00E+10	0.0	2868.0
118. C3H3+O=CH2O+C2H	2.00E+13	0.0	0.0
119. C3H3+OH=C3H2+H2O	2.00E+13	0.0	0.0
120. 2C2H2=C4H3+H	2.00E+12	0.0	45900.0
121. C4H3+M=C4H2+H+M	1.00E+16	0.0	59700.0
122. CH2+C2H2=C3H3+H	3.00E+13	0.0	0.0
123. C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	0.0	0.0
124. C2H2+O2=HCCO+OH	2.00E+08	1.5	30100.0
125. C2H2+M=C2H+H+M	4.20E+16	0.0	107000.0
126. C2H4+M=C2H2+H2+M	1.50E+15	0.0	55800.0
127. C2H4+M=C2H3+H+M	1.40E+16	0.0	82360.0
128. H2+O2=2OH	1.70E+13	0.0	47780.0
129. OH+H2=H2O+H	1.17E+09	1.3	3626.0
130. O+OH=O2+H	4.00E+14	-0.5	0.0
131. O+H2=OH+H	5.06E+04	2.7	6290.0
132. H+O2+M=HO2+M	3.61E+17	-0.7	0.0
133. OH+HO2=H2O+O2	7.50E+12	0.0	0.0
134. H+HO2=2OH	1.40E+14	0.0	1073.0
135. O+HO2=O2+OH	1.40E+13	0.0	1073.0
136. 2OH=O+H2O	6.00E+08	1.3	0.0
137. H+H+M=H2+M	1.00E+18	-1.0	0.0
138. 2H+H2=2H2	9.20E+16	-0.6	0.0
139. 2H+H2O=H2+H2O	6.00E+19	-1.2	0.0
140. 2H+CO2=H2+CO2	5.49E+20	-2.0	0.0
141. H+OH+M=H2O+M	1.60E+22	-2.0	0.0
142. H+O+M=OH+M	6.20E+16	-0.6	0.0
143. 2O+M=O2+M	1.89E+13	0.0	-1788.0
144. H+HO2=H2+O2	1.25E+13	0.0	0.0
145. 2HO2=H2O2+O2	2.00E+12	0.0	0.0
146. H2O2+M=2OH+M	1.30E+17	0.0	45500.0
147. H2O2+H=HO2+H2	1.60E+12	0.0	3800.0
148. H2O2+OH=H2O+HO2	1.00E+13	0.0	1800.0
149. CH+N2=HCN+N	3.00E+11	0.0	13600.0
150. CN+N=C+N2	1.04E+15	-0.5	0.0
151. CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
152. H2CN+N=N2+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
153. H2CN+M=HCN+H+M	3.00E+14	0.0	22000.0
154. C+NO=CN+O	6.60E+13	0.0	0.0
155. CH+NO=HCN+O	1.10E+14	0.0	0.0
156. CH2+NO=HCNO+H	1.39E+12	0.0	-1000.0
157. CH3+NO=HCN+H2O	1.00E+11	0.0	15000.0
158. CH3+NO=H2CN+OH	1.00E+11	0.0	15000.0

Rapport-Gratuit.com

159. HCCO+NO=HCNO+CO	2.00E+13	0.0	0.0
160. CH2+NO=HCN+OH	2.00E+13	0.0	0.0
161. HCNO+H=HCN+OH	1.00E+14	0.0	12000.0
162. CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
163. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
164. CO2+N=NO+CO	1.90E+13	0.0	3400.0
165. HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
166. CH3+N=H2CN+H	3.00E+13	0.0	0.0
167. C2H3+N=HCN+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
168. C3H3+N=HCN+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0
169. HCN+OH=CN+H2O	1.45E+13	0.0	10929.0
170. OH+HCN=HOCN+H	5.85E+04	2.4	12500.0
171. OH+HCN=HNCO+H	1.98E-03	4.0	1000.0
172. OH+HCN=NH2+CO	7.83E-04	4.0	4000.0
173. HOCN+H=HNCO+H	1.00E+13	0.0	0.0
174. HCN+O=NCO+H	1.38E+04	2.6	4980.0
175. HCN+O=NH+CO	3.45E+03	2.6	4980.0
176. HCN+O=CN+OH	2.70E+09	1.6	26600.0
177. CN+H2=HCN+H	2.95E+05	2.5	2237.0
178. CN+O=CO+N	1.80E+13	0.0	0.0
179. CN+O2=NCO+O	5.60E+12	0.0	0.0
180. CN+OH=NCO+H	6.00E+13	0.0	0.0
181. CN+HCN=C2N2+H	2.00E+13	0.0	0.0
182. CN+NO2=NCO+NO	3.00E+13	0.0	0.0
183. CN+N2O=NCO+N2	1.00E+13	0.0	0.0
184. C2N2+O=NCO+CN	4.57E+12	0.0	8880.0
185. C2N2+OH=HOCN+CN	1.86E+11	0.0	2900.0
186. HO2+NO=NO2+OH	2.11E+12	0.0	-479.0
187. NO2+H=NO+OH	3.50E+14	0.0	1500.0
188. NO2+O=NO+O2	1.00E+13	0.0	600.0
189. NO2+M=NO+O+M	1.10E+16	0.0	66000.0
190. NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
191. NCO+O=NO+CO	2.00E+13	0.0	0.0
192. NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0	0.0
193. NCO+OH=NO+CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
194. NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
195. NCO+NO=N2O+CO	1.00E+13	0.0	-390.0
196. NCO+H2=HNCO+H	8.58E+12	0.0	9000.0
197. HNCO+H=NH2+CO	2.00E+13	0.0	3000.0
198. NH+O2=HNO+O	1.00E+13	0.0	12000.0
199. NH+O2=NO+OH	7.60E+10	0.0	1530.0
200. NH+NO=N2O+H	2.40E+15	-0.8	0.0
201. N2O+OH=N2+HO2	2.00E+12	0.0	10000.0
202. N2O+H=N2+OH	7.60E+13	0.0	15200.0
203. N2O+M=N2+O+M	1.60E+14	0.0	51600.0
204. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	0.0	28200.0
205. N2O+O=2NO	2.00E+13	0.0	28200.0
206. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0
207. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	0.5	2000.0
208. NH+N=N2+H	3.00E+13	0.0	0.0

209. NH+H=N+H2	1.00E+14	0.0	0.0
210. NH2+O=HNO+H	6.63E+14	-0.5	0.0
211. NH2+O=NH+OH	6.75E+12	0.0	0.0
212. NH2+OH=NH+H2O	4.00E+06	2.0	1000.0
213. NH2+H=NH+H2	6.92E+13	0.0	3650.0
214. NH2+NO=NNH+OH	6.40E+15	-1.2	0.0
215. NH2+NO=N2+H2O	6.20E+15	-1.2	0.0
216. NH3+OH=NH2+H2O	2.04E+06	2.0	566.0
217. NH3+H=NH2+H2	6.36E+05	2.4	10171.0
218. NH3+O=NH2+OH	2.10E+13	0.0	9000.0
219. NNH=N2+H	1.00E+04	0.0	0.0
220. NNH+NO=N2+HNO	5.00E+13	0.0	0.0
221. NNH+H=N2+H2	1.00E+14	0.0	0.0
222. NNH+OH=N2+H2O	5.00E+13	0.0	0.0
223. NNH+NH2=N2+NH3	5.00E+13	0.0	0.0
224. NNH+NH=N2+NH2	5.00E+13	0.0	0.0
225. NNH+O=N2O+H	1.00E+14	0.0	0.0
226. HNO+M=H+NO+M	1.50E+16	0.0	48680.0
227. HNO+OH=NO+H2O	3.60E+13	0.0	0.0
228. HNO+H=H2+NO	5.00E+12	0.0	0.0
229. HNO+NH2=NH3+NO	2.00E+13	0.0	1000.0
230. N+NO=N2+O	3.27E+12	0.3	0.0
231. N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0
232. N+OH=NO+H	3.80E+13	0.0	0.0
233. H2S+M=HS+H+M	2.00E+14	0.0	37300.0
234. H2S+H=HS+H2	9.03E+12	0.0	855.0
235. H2S+O=HS+OH	4.36E+12	0.0	1660.0
236. H2S+OH=HS+H2O	1.40E+13	0.0	443.0
237. HS+HS=H2S+S	1.00E+14	0.0	715.0
238. HS+H=H2+S	6.31E+11	0.5	0.0
239. HS+O=SO+H	6.31E+11	0.5	0.0
240. HS+O=S+OH	6.31E+11	0.5	4030.0
241. HS+S=S2+H	6.31E+11	0.5	0.0
242. S+O2=SO+O	6.31E+11	0.5	0.0
243. S+OH=SO+H	6.31E+11	0.5	0.0
244. S2+O=SO+S	6.31E+11	0.5	0.0
245. S+S+M=S2+M	1.00E+18	-1.0	0.0
246. SO+O2=SO2+O	1.81E+11	0.0	2820.0
247. SO+OH=SO2+H	6.46E+14	0.0	1050.0
248. SO3+O=SO2+O2	2.80E+14	0.0	6040.0
249. SO2+O+M=SO3+M	4.00E+20	-4.0	2650.0
250. SO+O+M=SO2+M	1.20E+22	-1.8	0.0
251. N+SO=NO+S	6.31E+11	0.5	1010.0
252. NO+S=SN+O	1.00E+12	0.5	17500.0
253. SN+O=SO+N	6.31E+11	0.5	4030.0
254. N+SN=N2+S	6.31E+11	0.5	0.0
255. N+SH=SN+H	6.31E+11	0.5	4030.0
256. H+SO+M=HSO+M	1.60E+20	-1.5	0.0
257. HSO+H=H2+SO	5.00E+11	0.5	1110.0
258. HSO+H=H2S+O	5.00E+10	0.5	2260.0

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

259. HSO+H=HS+OH	5.00E+11	0.5	2260.0
260. HSO+OH=H2O+SO	5.00E+13	0.0	503.0
261. HSO+O=SO+OH	5.00E+11	0.5	1110.0
262. HSO+O=H+SO2	1.00E+14	0.0	13100.0
263. HSO+O=HS+O2	5.00E+11	0.5	2260.0
264. HSO+O2=SO+HO2	5.00E+11	0.5	1110.0
265. H+SO2+M=HSO2+M	7.26E+16	0.0	0.0
266. HSO2+OH=H2O+SO2	6.79E+13	0.0	886.0

Unités :
A : $mole.cm^{-3}.sec^{-1}K^{-1}$
E : $cal.mol^{-1}$