

Université du Québec

Mémoire présenté à
l'Université du Québec à Chicoutimi
comme exigence partielle
de la maîtrise en Ingénierie

Par

Charles-Luc Lagacé

B.Sc Chimie

Réactivité de l'anode et désulfuration: effet du niveau de calcination du coke

Septembre 2012

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur André CHARETTE pour la confiance que vous m'avez apportée tout au long de ce travail. Vos conseils m'ont permis d'acquérir de nombreuses connaissances dans le domaine de la recherche pure et appliquée. Je souhaite que nos contacts se poursuivent au-delà de ce présent ouvrage.

J'exprime aussi mes remerciements au Professeur Duygu KOCAEFE pour l'utilisation des équipements du laboratoire au Centre Universitaire de Recherche sur l'Aluminium (CURAL) ainsi que pour sa gentillesse et ses encouragements.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Dr Hans DARMSTADT au sein du Centre de Recherche et de Développement Arvida (CRDA) pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail et pour sa contribution à mon apprentissage de plusieurs techniques analytiques.

Ma reconnaissance va également au CRDA et plus particulièrement à Dr Marie-Josée CHOLLIER pour son support scientifique et pour la préparation des échantillons.

Il m'est important de remercier M. Patrice PAQUETTE pour sa très grande contribution en tant que technicien du CURAL pour la réalisation des nombreux creusets ainsi qu'au montage expérimental.

Je remercie aussi tous les autres techniciens et le personnel du CURAL pour leur aide à l'entretien du montage expérimental et à la réalisation des nombreux creusets et divers travaux reliés au présent ouvrage.

La contribution de l'Université de Sherbrooke et plus particulièrement le Professeur Gervais SOUCY pour son aide à la caractérisation des échantillons est grandement appréciée.

Le support financier du Regroupement Aluminium (RÉGAL), du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), du fond Canadien pour l'Innovation (FCI), du Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) est grandement apprécié.

Finalement, le support financier de la Bourse PAIR (2009), de la Bourse Industrielle Alliance (2009), de la Bourse de la fondation Place du Royaume (2009), de la Bourse de cheminement UQAC (2009) et du prix Aluminerie Alouette au RÉGAL (2009) est particulièrement apprécié.

Résumé

Les propriétés du coke et la performance des anodes sont affectées par le niveau de calcination du coke. Une densité de coke (VBD) élevée implique une température de calcination élevée (jusqu'à la désulfuration) correspondant à une gamme de longueurs cristallines « Lc » entre 25 et 30 Å. Par contre, des études antérieures ont démontré que la calcination à plus basse température (sous-calcination, Lc 20 – 25 Å) permettrait de réduire le poussierage des anodes [1,2].

D'autre part, l'évolution du marché du coke force l'industrie de l'aluminium à utiliser des cokes à teneurs plus élevées en soufre. La perte en soufre survient durant la calcination à des températures plus élevées que 1250 °C [3-7]. Des pores se forment lors de cette désulfuration produisant ainsi une diminution de la VBD. Par conséquent, le niveau de calcination du coke et le comportement lors de la désulfuration doivent être évalués.

Cette étude a pour but d'évaluer l'effet du niveau de calcination et du niveau de cuisson sur la réactivité du coke de pétrole, du brai de charbon et de la pâte anodique. Ainsi des analyses thermogravimétriques ont été faites sur des échantillons de coke, de pâte et de brai. La réactivité au CO₂ de ces matériaux à 963°C a été déterminée et les résultats démontrent que, dépendamment du type d'échantillon (coke, pâte ou brai), la réactivité au CO₂ est reliée soit à la surface spécifique, soit à longueur cristalline ou soit à une combinaison des deux.

Dans le but de comprendre la façon dont le soufre est émis lors de la désulfuration, une seconde étude a été effectuée sur du coke de pétrole calciné en laboratoire ainsi que sur des cokes verts (coke de pétrole non-calciné). Les analyses de type XPS montrent que certains liens chimiques semblent majoritairement présents lors de la calcination à de hautes températures. De plus, la désulfuration se produit lentement jusqu'à une température supérieure à 1400°C puis la réaction s'accélère. Finalement, le soufre n'est pas réparti de façon similaire entre les différents cokes verts lorsque différentes espèces chimiques du souffre sont considérées.

Table des matières

Remerciements.....	II
Résumé.....	IV
Table des matières.....	VI
Liste des figures.....	X
Liste des tableaux.....	XVII

1. INTRODUCTION

1.1. Considérations théoriques.....	1
1.1.1. Procédé Hall-Héroult	
1.1.2. Le liant (Brai de charbon)	
1.1.3. L'agent de remplissage (Coke de pétrole)	
1.1.4. Les mégots recyclés	
1.1.5. Cuisson des anodes	
1.2. Revue de la littérature.....	12
1.2.1. Effet du niveau de calcination du coke et de la cuisson des anodes sur leurs propriétés	
1.2.2. Effet du monoxyde de carbone sur la réactivité du coke	
1.2.3. Désulfuration du coke de pétrole	
1.2.4. Mise en forme des creusets	
1.3. Objectifs de l'étude.....	16
1.4. Intérêt de l'étude.....	21

2. TECHNIQUES D'ANALYSE ET MONTAGE EXPÉRIMENTAL

2.1. Introduction.....	22
2.2. Techniques d'analyse.....	23
2.3. Montage expérimental.....	25
2.3.1. Description du montage	
2.3.2. Conditions expérimentales	
2.4. Conception des creusets.....	32
2.5. Caractérisation des échantillons.....	36
2.6. Ressources.....	41

3. CORRECTIONS À APPORTER AUX RÉSULTATS

THERMOGRAVIMÉTRIQUES

3.1. Tests du creuset vide.....	42
3.2. Température de l'échantillon vs. Température du creuset.....	44
3.3. Force induite par le champ magnétique.....	46
3.4. Poussée des gaz chauds.....	48
3.5. Volume mort.....	49

4. VÉRIFICATION DU GRADIENT DE TEMPÉRATURE DANS LES CREUSETS

4.1. Introduction.....	50
4.2. Le chauffage par induction.....	51
4.3. Position des thermocouples.....	53
4.4. Résultats.....	56

4.5. Conclusions.....	58
-----------------------	----

5. OXYDATION AU CO₂ : MODÈLE CINÉTIQUE

5.1. Introduction.....	60
5.2. Modèle cinétique d'oxydation au CO ₂ de produits carbonés.....	62
5.3. Méthode de calcul.....	63
5.4. Résultats.....	64
5.5. Conclusions.....	75

6. RÉACTIVITÉ AU CO₂ : EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION ET DE CUISSON DU COKE DE PÉTROLE

6.1. Introduction.....	76
6.2. Résumé.....	80
6.3. Résultats thermogravimétriques : comparaison des échantillons.....	81
6.3.1. Pour le coke	
6.3.1.1. Sommaire pour le coke	
6.3.2. Pour la pâte et le brai	
6.3.2.1. Sommaire pour la pâte et le brai	
6.4. Conclusions.....	106

7. DÉSULFURATION DU COKE DE PÉTROLE

7.1. Introduction.....	108
7.2. Résumé.....	110
7.3. Résultats des analyses XPS.....	111

7.4. Comparaison du coke avant et après oxydation au CO ₂	112
7.4.1. Le carbone	
7.4.2. L'oxygène	
7.4.3. Le soufre	
7.5. Comparaison de différents types de cokes verts.....	141
7.5.1. Le carbone	
7.5.2. L'oxygène	
7.5.3. Le soufre	
7.6. Conclusions.....	152
BIBLIOGRAPHIE.....	154

Liste des Figures

- Figure 1.1. Cuve d'électrolyse typique.
- Figure 1.2. Production du brai de houille.
- Figure 1.3. Production du coke de pétrole.
- Figure 1.4. Calcinateur rotatif.
- Figure 1.5. Structure du coke en fonction de sa température de calcination.
- Figure 1.6. Phénomène de l'oxydation sélective (poussiérage).
- Figure 2.1. Schéma du montage expérimental.
- Figure 2.2. Rampe de température pour les analyses sous CO₂.
- Figure 2.3. Schéma du creuset utilisé sous CO₂.
- Figure 2.4. Schéma du creuset utilisé sous argon.
- Figure 2.5. Creuset utilisé pour les tests sous CO₂.
- Figure 2.6. Creuset utilisé pour les tests sous argon.
- Figure 2.7. Définition de la longueur cristalline (Lc).
- Figure 2.8. Spectre XPS détaillé du soufre.
- Figure 4.1. Disposition des thermocouples dans l'échantillon pour les tests sous CO₂.
- Figure 4.2. Disposition des thermocouples dans l'échantillon pour les tests sous argon.
- Figure 4.3. Évolution des températures à l'intérieur de l'échantillon pour le creuset utilisé sous CO₂.
- Figure 4.4. Évolution des températures à l'intérieur de l'échantillon pour le creuset utilisé à haute température.

- Figure 5.1. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke calcinés en laboratoire.
- Figure 5.2. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke calciné industriellement (sans cuisson).
- Figure 5.3. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke cuit 5h à 1100°C.
- Figure 5.4. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke cuit 19h à 1100°C.
- Figure 5.5. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 5h à 1100°C.
- Figure 5.6. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 19h à 1100°C.
- Figure 5.7. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes recuites 5h à 1100°C.
- Figure 5.8. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes recuites 19h à 1100°C.
- Figure 5.9. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 5h à 1100°C avec 30% de brai.
- Figure 5.10. Courbe Arrhenius pour des échantillons de brai cuits à 1100°C.
- Figure 5.11. Reproductibilité des analyses d'oxydation au CO₂.
- Figure 6.1. Exemple d'empoisonnement au CO et son effet sur la courbe d'Arrhenius.
- Figure 6.2. Exemple d'une courbe d'Arrhenius sans empoisonnement au CO, tiré des résultats obtenus à la Figure 5.11.
- Figure 6.3. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke (sans cuisson).
- Figure 6.4. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke (sans cuisson).

Figure 6.5. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke cuit 5h.

Figure 6.6. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke cuit 5h.

Figure 6.7. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke cuit 19h.

Figure 6.8. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke cuit 19h.

Figure 6.9. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire (sans cuisson).

Figure 6.10. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire.

Figure 6.11. Réactivité surfacique en fonction de la température de calcination du coke calciné en laboratoire.

Figure 6.12. Effet du type de calcination et du temps de cuisson sur la réactivité surfacique du coke.

Figure 6.13. Réactivité surfacique au CO₂ et longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C.

Figure 6.14. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

Figure 6.15. Réactivité surfacique en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

Figure 6.16. Longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

Figure 6.17. Réactivité surfacique au CO₂ et longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 30% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C.

Figure 6.18. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

Figure 6.19. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

Figure 6.20. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

Figure 6.21. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

Figure 6.22. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour du brai cuit à 1100°C 5h ou 19h.

Figure 6.23. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour du brai cuit à 1100°C 5h ou 19h.

Figure 7.1. Comparaison des spectres C1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes avant oxydation au CO₂.

- Figure 7.2. Comparaison des spectres C1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke *Anacortes* après oxydation au CO₂.
- Figure 7.3. Comparaison des spectres S2p à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke *Anacortes* avant oxydation au CO₂.
- Figure 7.4. Comparaison des spectres S2p à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke *Anacortes* après oxydation au CO₂.
- Figure 7.5. Comparaison des spectres O1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke *Anacortes* avant oxydation au CO₂.
- Figure 7.6. Comparaison des spectres O1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke *Anacortes* après oxydation au CO₂.
- Figure 7.7. Comparaison des spectres détaillés du carbone pour un coke calciné à différentes températures et par la suite oxydé au CO₂.
- Figure 7.8. Largeur à demi-hauteur du pic graphitique en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.
- Figure 7.9. Évolution de la somme des surfaces des pics 3, 4 et 5 des spectres C1s des échantillons de coke avant et après oxydation.
- Figure 7.10. Évolution de la surface des pics 1 et 2 du spectre O1s en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.

Figure 7.11. Évolution de la surface des pics 1 et 2 du spectre O1s en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.

Figure 7.12. Exemple d'un spectre S2p détaillé pour un échantillon de coke calciné.

Figure 7.13. Évolution de la surface du pic 1 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Figure 7.14. Évolution de la surface du pic 3 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Figure 7.15. Évolution de la surface du pic 5 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Figure 7.16. Évolution de la surface du pic 7 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Figure 7.17. Évolution de la surface du pic 9 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Figure 7.18. Évolution des émissions gazeuses lors de la calcination du coke vert Anacortes à 1500°C.

Figure 7.19. Spectre infrarouge en phase gazeuse de la calcination du coke vert Anacortes à 1500°C.

Figure 7.20. Comparaison des spectres C1s de différents types de cokes verts (3) ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

Figure 7.21. Comparaison des spectres S2p de différents types de cokes verts (3) ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

Figure 7.22. Comparaison des spectres O1s de différents types de cokes verts (3) ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

Figure 7.23. Comparaison des spectres détaillés du carbone pour différents échantillons de coke vert.

Figure 7.24. Largeur à demi-hauteur du pic graphitique pour différents échantillons de coke vert.

Liste des Tableaux

- Tableau 1.1. Propriétés importantes du coke de pétrole (vert et calciné).
- Tableau 2.1. Description des séries d'échantillons fournis par le CRDA.
- Tableau 2.2. Description des échantillons calcinés en laboratoire à l'UQAC.
- Tableau 2.3. Description des échantillons de différents types de coke vert.
- Tableau 3.1. Température programmée en fonction de la position des thermocouples pour les tests sous CO₂.
- Tableau 3.2. Température programmée en fonction de la position des thermocouples pour les tests à haute température.
- Tableau 5.1. Énergies d'activation pour les échantillons de coke et pâte Anacortes de calcination industrielle.
- Tableau 5.2. Facteurs pré-exponentiels pour les échantillons de coke et pâte Anacortes de calcination industrielle.
- Tableau 5.3. Énergies d'activation pour les échantillons de coke Anacortes calciné en laboratoire (sans cuisson).
- Tableau 5.4. Facteurs pré-exponentiels pour les échantillons de coke Anacortes calciné en laboratoire (sans cuisson).
- Tableau 6.1. Réactivités au CO₂ des échantillons de coke, de pâte et de brai.
- Tableau 6.2. Réactivités au CO₂ pour des échantillons de coke calciné en laboratoire (sans cuisson).
- Tableau 6.3. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire (sans cuisson).
- Tableau 7.1. Échantillons utilisés lors des analyses XPS.

- Tableau 7.2. Assignation des pics des spectres C1s, O1s et S2p aux groupements chimiques.
- Tableau 7.3. Surface des pics C1s pour les échantillons de coke avant oxydation.
- Tableau 7.4. Surface des pics C1s pour les échantillons de coke après oxydation.
- Tableau 7.5. Surface des pics du spectre O1s aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.
- Tableau 7.6. Surface des pics du spectre O1s aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.
- Tableau 7.7. Surface des pics du spectre S2p aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.
- Tableau 7.8. Surface des pics du spectre S2p aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.
- Tableau 7.9. Résultats des analyses élémentaires du soufre pour les échantillons de coke avant et après oxydation.
- Tableau 7.10. Résultats des analyses élémentaires donnant la concentration massique en carbone, oxygène, soufre et azote des différents échantillons de coke vert.
- Tableau 7.11. Surfaces calculées des 2 pics principaux du spectre O1s pour les échantillons de différents types de coke vert.
- Tableau 7.12. Surfaces absolues des pics du spectre S2p pour les échantillons de différents types de coke vert.
- Tableau 7.13. Surfaces relatives des pics du spectre S2p pour les échantillons de différents types de coke vert.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 *Considérations théoriques*

1.1.1 Procédé Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult est un procédé électrochimique de production d'aluminium primaire à partir d'alumine (Al_2O_3) dissoute dans la cryolite (Na_3AlF_6). Ce procédé a été déposé par Paul Héroult (France) et Martin Hall (États-Unis) indépendamment en 1886. Depuis lors, beaucoup de tentatives ont été faites pour le remplacer mais il demeure l'unique procédé industriel de production de l'aluminium primaire. L'équation 1 présente la réaction d'électrolyse de l'alumine :



Cette réaction s'effectue à environ 960°C. Un courant continu est appliqué entre la cathode (l'aluminium liquide) et l'anode de carbone dans une plage de voltage permettant la réaction électrolytique de sels fondus. Lors de la réaction avec l'oxygène de l'alumine, des bulles de gaz (CO_2 entre autre) sont formées à l'anode donnant ainsi lieu à une consommation de l'anode de carbone selon la réaction d'oxydation suivante :



La Figure 1.1 montre une cuve (ou cellule) d'électrolyse typique. Lorsque les bulles de CO_2 sont formées sous l'anode, elles tentent de remonter à la surface. Par contre, à cette température (960°C), une autre réaction d'oxydation prend place entre le carbone et le CO_2 . Il s'agit majoritairement de la réaction de Boudouard (équation 3).

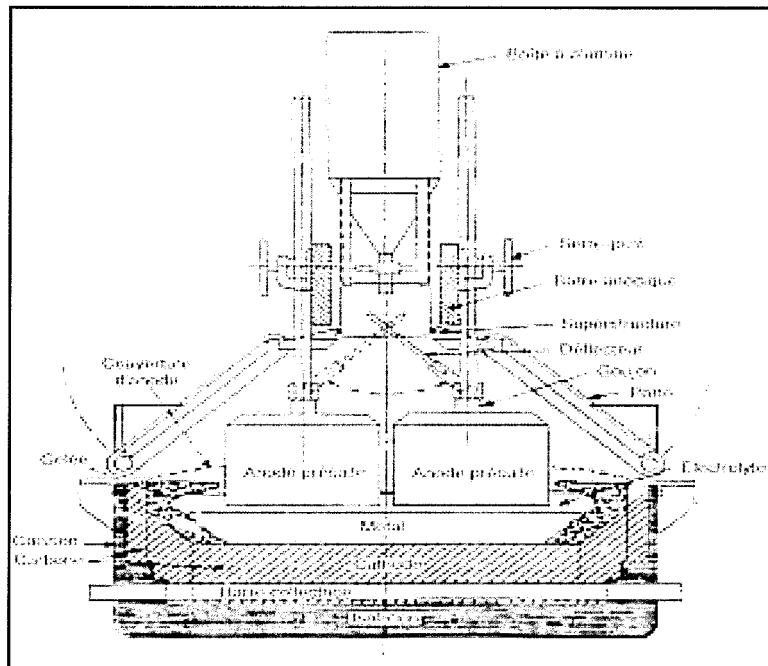


Figure 1.1. Cuve d'électrolyse typique (Réf. Rio Tinto Alcan)

Selon ces équations, la consommation anodique théorique de l'électrolyse serait de 334 kg C/t Al mais en industrie, cette valeur se situe généralement entre

400 et 450 kg C/t Al. Évidemment, une valeur aussi près que possible de la valeur théorique serait souhaitable. Par ailleurs, la consommation anodique nette d'une aluminerie est un paramètre important dans l'évaluation de sa performance.

Depuis maintenant plus de 20 ans, la technologie des anodes précuites a remplacé peu à peu la technologie Söderberg. Quoique plus coûteux en infrastructure, cette amélioration en matière d'efficacité énergétique et environnementale offre aux usines de nouvelles possibilités dont l'augmentation de la densité de courant ainsi qu'un contrôle thermique plus stable.

Les anodes précuites sont constituées de trois types de matériaux carbonés : le coke de pétrole agissant comme agent de remplissage (environ 65% (p/p)), le brai de charbon tenant le rôle de liant entre les particules de coke pour environ (15% (p/p)), et finalement, les mégots d'anodes recyclés comptant pour environ 20% (p/p). Évidemment, ces pourcentages peuvent varier selon les propriétés des matières premières, la granulométrie utilisée, les fournisseurs de matières premières, la technologie utilisée, la philosophie de la compagnie, etc

L'industrie de l'aluminium a besoin de grandes quantités de coke de pétrole calciné, soit 15 millions de tonnes par année [8]. Ce coke de pétrole a subi précédemment un traitement thermique (ou calcination) à haute température (~1250-1350°C) avant la mise en forme au moyen d'un liant, généralement un brai de charbon.

1.1.2 Le liant (brai de charbon)

Le brai de charbon, comme son nom l'indique, est obtenu à partir du charbon.

Premièrement, un four à coke métallurgique est alimenté en charbon (Figure 1.2). Il s'en suit donc une carbonisation de celui-ci et les produits volatilisés sont par la suite condensés. Le condensat est appelé goudron de houille (Coal tar). Par la suite, par un procédé de décantation, le goudron est séparé des matières solides qu'il contient et il est acheminé vers la tour de distillation. Le brai de charbon est constitué en majorité d'une grande variété de molécules aromatiques ayant une gamme de poids moléculaires allant de 300 à 3000 g/mol.

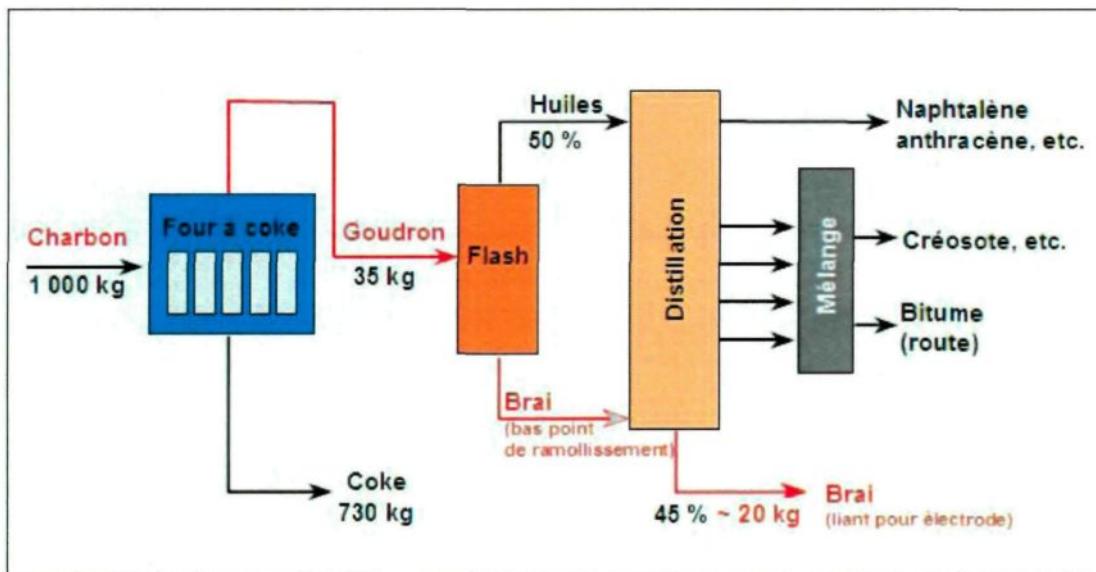


Figure 1.2. Production du brai de houille (RÉF. Rio Tinto Alcan).

Il s'agit donc de ce brai recueilli en bas de la colonne sous vide (Figure 1.2) qui sert de liant pour les anodes de carbone. Les propriétés du brai de charbon

peuvent varier selon le type de procédé, les conditions d'opération et la provenance du charbon entre autres.

1.1.3 L'agent de remplissage (coke de pétrole)

Le coke de pétrole est un produit issu du raffinage du pétrole. Avant toute chose, pour bien comprendre l'origine du coke de pétrole, il faut étudier le procédé dès le début, c'est-à-dire à partir du pétrole brut. Le pétrole brut est d'abord lavé à l'eau pour enlever les sels et les matières solides. Ce processus permet d'éviter l'entartrage des équipements et de diminuer les quantités de minéraux (comme le fer par exemple) dans le coke vert.

Par la suite, une distillation sous pression atmosphérique est réalisée à différents plateaux de température variant entre 40 et 370°C. La Figure 1.3 illustre le diagramme d'écoulement du procédé de production du coke de pétrole.

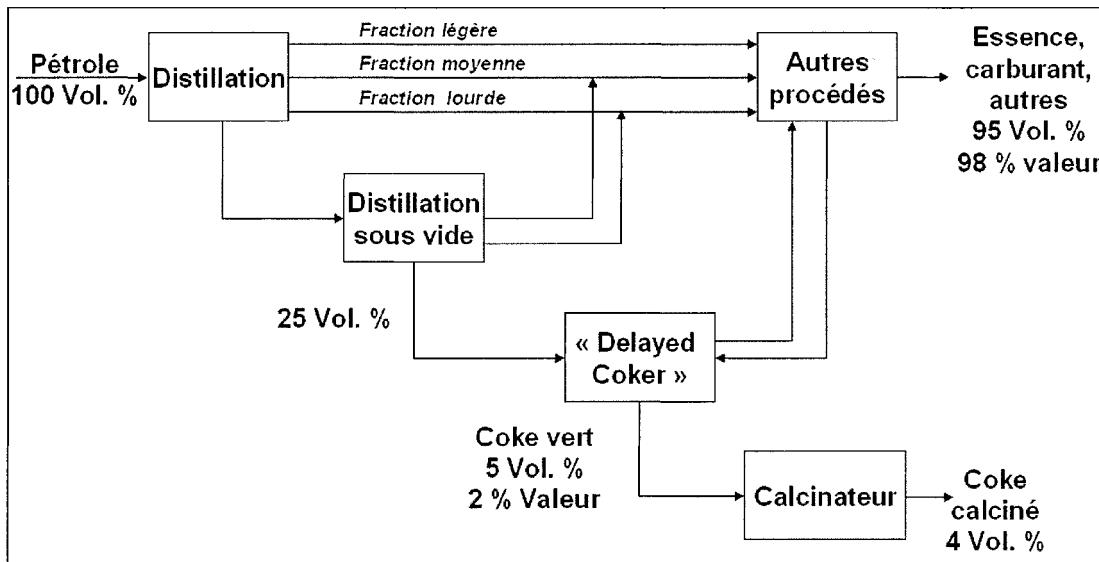


Figure 1.3. Production du coke de pétrole (Réf. *Rio Tinto Alcan*).

Lors de la première distillation, les fractions allant des hydrocarbures légers (ex : propane, butane) aux hydrocarbures lourds (ex : huiles) sont recueillies. Le résidu de la tour de distillation est envoyé vers une deuxième distillation sous vide (1×10^{-2} à 5×10^{-2} atm). Cette deuxième distillation permet d'éviter la décomposition thermique de certains produits. C'est à la fin de cette distillation sous vide que la fraction restante, dite *huile résiduelle*, au bas de la colonne est soumise à la cokéfaction différée (*Delayed Coker* à la Figure 1.3)

Cette unité consiste à cokéfier (~ 500°C) la matière résiduelle de la deuxième distillation pour y retirer une quantité de gaz et d'huiles légères. La première étape consiste à alimenter avec l'huile un système de distillation fractionnée, qui permet une bonne sélection des composés de l'huile résiduelle. Le produit dans le fond de cette colonne (auquel de la vapeur d'eau est ajoutée) est envoyé par la suite dans

une fournaise où commence le craquage ($T^{\circ} > 480^{\circ}\text{C}$). La réaction se poursuit tout au long de la ligne de transfert jusqu'à la citerne à coke.

Dans la citerne à coke, des quantités d'eau liquide et gazeuse sont injectées et la réaction de craquage continue. Certains composés passent à l'état vapeur et sont récupérés et/ou recyclés dans le système. Le craquage des longues chaînes de carbone permet donc une cokéfaction du produit. Un coke poreux est ainsi formé dans cette citerne, laissant remonter les liquides et les gaz.

Le coke ainsi formé est « détaché » de la citerne par des gicleurs à haute pression. Il est recueilli dans des wagons pour y être entreposé. Le coke ainsi obtenu est appelé *coke vert*. Ce long procédé est opéré de façon à obtenir la plus grande fraction possible en produit liquides comme le naphta et le diesel et de façon à minimiser la fraction de coke. Le Tableau 1.1 illustre les propriétés importantes d'un coke de pétrole (vert et calciné).

Le coke vert obtenu est ensuite soit acheté par les industries de l'aluminium qui le calcine dans leurs installations, soit calciné par une tierce compagnie ou soit directement calciné sur place par la raffinerie.

Tableau 1.1. Propriétés importantes du coke de pétrole (vert et calciné).

PROPRIÉTÉS TYPIQUES DU COKE		
Propriété	Coke vert	Coke calciné
Humidité [% masse]	8 – 10	< 0,3
Matières volatiles [% masse]	8 – 12	< 0,4
Lc (Å)	< 20	> 25
S [% masse]	< 3,5	< 3,0
Pureté du coke		
• Ni [ppm]	< 200	< 200
• V [ppm]	< 250	< 250
Hardgrove Grindability Index (HGI)	50 – 85	32 – 40
Densité en vrac, virée (VBD) [g/cm ³]	–	> 0,84

Les cokes verts recherchés par l'industrie de l'aluminium doivent respecter une certaine granulométrie, être résistants mécaniquement, contenir peu d'impuretés et être homogènes. Ces propriétés varient en fonction de la provenance du pétrole et du type procédé.

Le coke vert doit passer par une étape de calcination pour rencontrer les exigences (propriétés chimiques, physiques et mécaniques) des alumineries. Il existe 3 principaux types de calcinateur de coke : le rotatif, à cœur rotatif et de type « shaft ». Seul le calcinateur rotatif est décrit dans ce document.

Pour le contrôle de la granulométrie du mélange, le coke vert est tamisé (< 10 cm) avant la calcination. Dans un calcinateur rotatif, une inclinaison de quelques degrés (2 à 4°) permet au produit de se déplacer progressivement à l'intérieur. Le

contrôle de la vitesse de rotation est aussi un paramètre important dans le contrôle du précédent. La Figure 1.4 présente le schéma d'un calcinateur rotatif.

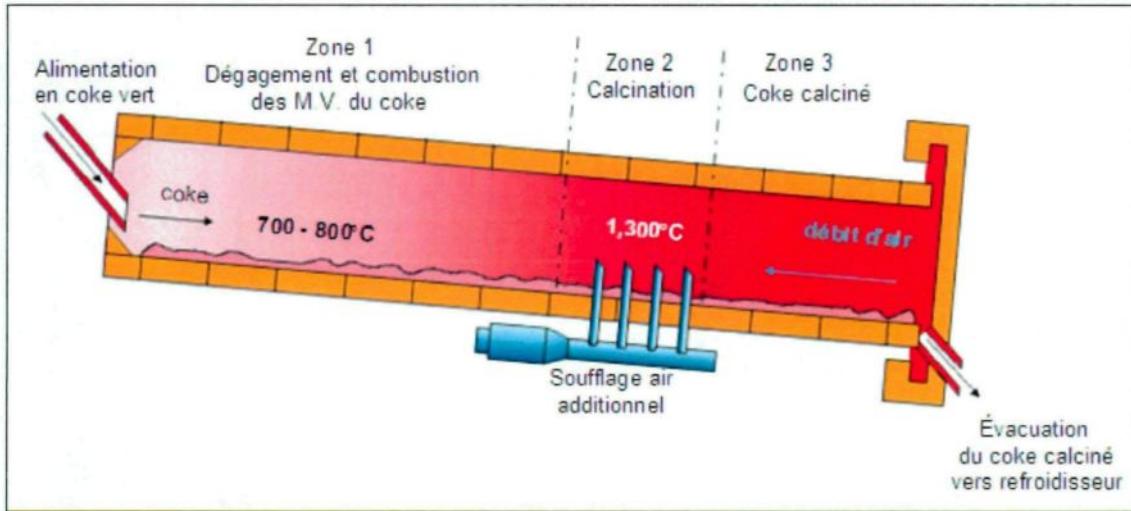


Figure 1.4. Calcinateur rotatif (Réf. Rio Tinto Alcan).

La technologie des fours rotatifs utilise un débit de gaz à contre-courant. Les matières volatiles comme l'hydrogène, le méthane et le goudron se dégagent et sont brûlées principalement dans la zone de calcination à une température d'environ 1250°C (voir Figure 1.4, Zone 2). L'air primaire et l'air secondaire situés au niveau du brûleur sont utilisés pour démarrer le procédé et pour maintenir une température adéquate lors de la décharge du coke. En ce qui concerne l'air tertiaire (auxiliaire), il est soufflé à l'intérieur de la zone de calcination pour brûler les matières volatiles. En opération normale, il s'agit d'un procédé autosuffisant.

Les gaz chauds qui quittent le four (à l'extrême gauche de la Figure 1.4) sont envoyés à une bouilloire pour récupérer la chaleur avant d'être épurés. Par ailleurs, les poussières recueillies se déposent au fond de la chambre de la bouilloire et seont

réintroduites dans le calcinateur. Le coke est finalement refroidi par des jets d'eau à la sortie du calcinateur.

Lors de cette calcination, l'élimination des matières volatiles (hydrocarbures lourds, méthane et hydrogène) modifie la structure à l'échelle cristalline. Ainsi ce coke calciné acquiert des propriétés spécifiques utiles pour la fabrication des anodes. La Figure 1.5 illustre le changement de structure du coke en fonction de la température de calcination.

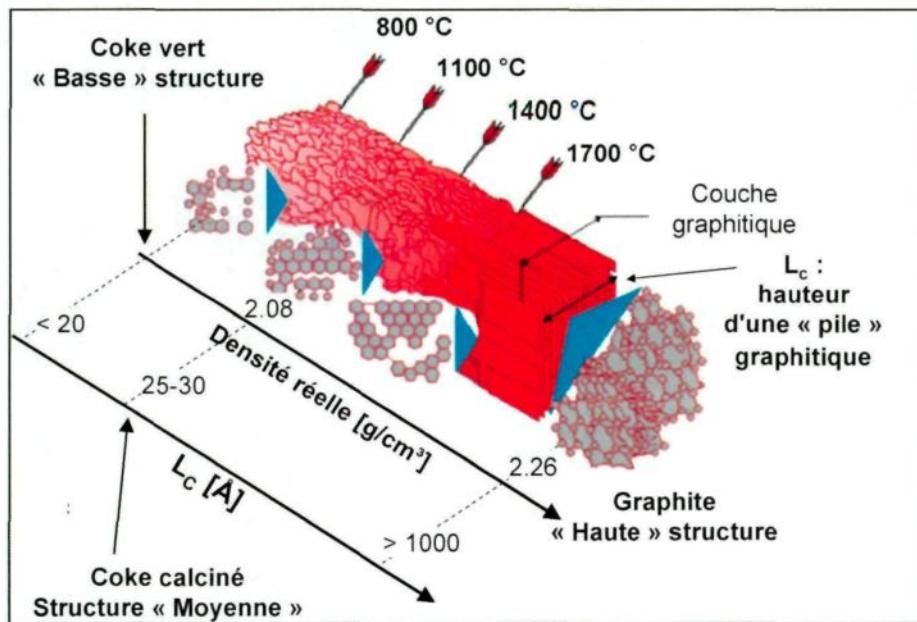


Figure 1.5. Structure du coke en fonction de sa température de calcination (Réf. Rio Tinto Alcan).

1.1.4 Les mégots recyclés

Lors du processus d'électrolyse de l'aluminium, les anodes ne sont pas consommées entièrement. Les mégots récupérés sont nettoyés. La tige, le rondin et la fonte de scellement sont récupérés. La partie nettoyée restante est broyée et réintroduite dans le procédé.

Malgré cela, des impuretés restent présentes en quantités variables. Ces impuretés proviennent de la fonte et du bain de cryolithe solidifié. Certaines impuretés catalysent les réactions entre l'anode, l'air et le CO₂ causant ainsi une augmentation de la consommation nette en carbone.

1.1.5 Cuisson des anodes

L'anode, formée de coke de pétrole calciné, de brai de charbon et de mégots recyclés, doit subir une cuisson pour satisfaire aux exigences du procédé. Une anode non-cuite est appelée « anode verte » ou « anode crue », par opposition à « anode cuite » après cuisson. La cuisson permet au brai de charbon de se cokéfier, favorisant ainsi une augmentation de l'homogénéité de l'anode autant du point de vue chimique que physique. Cette homogénéité vient du fait que le brai contenu dans l'anode forme des liens chimiques avec le coke. Ces nouveaux liens donnent à l'anode les propriétés chimiques, électriques et mécaniques désirées.

1.2 Revue de la littérature

Des études sur l'obtention d'une température optimale pour la calcination du coke et la cuisson des anodes sont menées depuis 50 ans, mais plus particulièrement depuis la prolifération de la technologie des anodes précuites. L'optimisation ou l'augmentation des températures de calcination permettent notamment de diminuer la réactivité des anodes produites à partir de ces cokes. Une nouvelle approche consisterait à sous-calciner le coke pour ajuster la réactivité de celui-ci à celle du brai de charbon (pitch) et ainsi diminuer la réactivité globale de l'anode (diminution du poussiérage).

La détermination de la réactivité d'un échantillon de coke, de brai ou encore d'un échantillon d'anode à l'air ou au CO₂ est largement utilisée. Les principales méthodes utilisées sont celles de R&D Carbon et d'Alcan. Du point de vue de la performance d'une anode, des tests d'échantillons (carottes) prélevés sur des anodes manufacturées peuvent être effectués sous conditions d'électrolyse en laboratoire [9]. Il n'existe cependant aucune méthode qui permet l'analyse d'un large échantillon (plusieurs grammes) avec un taux de chauffe élevé.

Par ailleurs, la désulfuration des cokes de calcination industrielle est encore mal comprise. Le comportement de désulfuration est différent d'un coke à l'autre. Il semble impératif d'approfondir ce sujet dans l'obtention d'une température de calcination optimale pour la fabrication des anodes de carbone destinées à l'industrie de l'aluminium.

1.2.1 Effet du niveau de calcination du coke et de la cuisson des anodes sur leurs propriétés

La réaction d'oxydation du carbone par le CO₂ a été largement étudiée. Plusieurs auteurs ont étudié la réactivité du coke au CO₂ [10-24]. Malgré le nombre important d'études consacrées à ce sujet, il existe encore des divergences d'opinions en ce qui a trait à la réactivité. En effet, pour certains auteurs [25], la réactivité est fortement reliée à la longueur cristalline (Lc) tandis que pour d'autres la réactivité est plutôt reliée à la surface accessible [13, 15-19].

En ce qui concerne la réactivité au CO₂ de l'anode, il semble exister des contradictions dans la littérature [1, 2, 25-28]. Certaines études démontrent que la sous-calcination du coke est bénéfique pour les propriétés de l'anode [1, 2, 28, 25], d'autres en viennent à la conclusion inverse [27] et d'autres suggèrent qu'il n'y a pas de lien entre la sous-calcination du coke et la réactivité anodique [26]. Il est alors impératif d'éclaircir ce point pour mieux comprendre les paramètres qui sont responsables de la réactivité du coke et de l'anode.

1.2.2 Effet du monoxyde de carbone sur la réactivité du coke

Le monoxyde de carbone (CO) semble diminuer considérablement le taux de réaction des différents matériaux carbonés au CO₂ [12, 22]. Le CO empoisonne le taux de réaction au CO₂ par adsorption à la surface du carbone. Ainsi la réaction

pas d'un régime cinétique à un régime diffusionnel réduisant grandement l'oxydation interne de la particule de carbone. À la limite, le taux de réaction est proportionnel à la surface externe de la particule [14]. Le coke présente différents modes de réaction en fonction de la concentration de CO₂ [22].

Une attention particulière doit donc être portée lors de l'étude de la réactivité au CO₂ des matériaux carbonés. L'empoisonnement au monoxyde de carbone doit être évité à tout prix, ou du moins réduit au plus bas niveau. Un empoisonnement au CO pourrait compromettre l'acquisition de résultats valables.

1.2.3 Désulfuration du coke de pétrole

En ce qui concerne le comportement de désulfuration du coke, plusieurs auteurs ont étudié la désulfuration [3-7, 29-33]. Dans certaines études, les auteurs observent une différence dans le comportement de désulfuration en comparant différents cokes [3-7]. La mesure de la densité réelle ne peut être utilisée comme indicateur du niveau de calcination du coke de pétrole, spécialement lors de calcination à des températures élevées (>1250°C) [4]. Les cokes avec une teneur élevée en soufre n'ont pas le même comportement que les cokes ayant une basse teneur en soufre. Une désulfuration importante est observée chez les cokes à haute teneur en soufre. Ceci entraîne une modification des propriétés du coke (densité en vrac, porosité, réactivité au CO₂ et à l'air) [3]. Malgré la perte de soufre, la densité réelle du coke augmente en fonction de la température de calcination, mais de façon

moins marquée que lors du départ des matières volatiles à plus basses températures. Parfois les résultats obtenus semblent démontrer qu'il existe une différence de la désulfuration de différents cokes [31,32]. Le développement d'une méthode d'analyse appropriée pour étudier ces différences est donc envisageable.

1.2.4 Mise en forme des creusets

Des travaux récents [34] ont permis de développer un creuset en graphite perforé de trous verticaux à sa base ainsi que sur la partie supérieure. Ces trous permettent entre autre l'uniformité de la température tout en supportant l'échantillon et en permettant au gaz de s'échapper rapidement. Subséquemment, [35] un nouveau type de creuset fut introduit. Celui-ci comprenait des trous verticaux et horizontaux ainsi qu'une chambre d'échantillonnage annulaire assurant un meilleur gradient de température et un contact intime entre le gaz comburant et les particules de l'échantillon. Le creuset en graphite est enduit d'une protection en diborure de titane (TiB_2), offrant une excellente résistance en présence d'oxygène jusqu'à 1200°C.

1.3 Objectifs de l'étude

Les propriétés importantes du coke de pétrole calciné sont, entre autres, la densité vibrée du produit vrac (vibrated bulk density, VBD), la réactivité, la longueur cristalline (L_c) et la teneur en soufre. La température de calcination du coke ainsi que son historique thermique sont aussi des caractéristiques importantes lors du choix d'un coke pour la fabrication des anodes destinées à l'industrie de l'aluminium. Des températures de calcination élevées augmentent la VBD jusqu'au moment de la désulfuration du coke.

Dans l'industrie de l'aluminium, la VBD doit être élevée tandis que la réactivité du coke doit être adaptée à la réactivité du bri. Finalement, la teneur en soufre doit être aussi basse que possible pour limiter les émissions de SO_2 et de COS. Ces propriétés sont fortement influencées par les conditions de calcination du coke de pétrole vert.

Actuellement, la qualité du coke de pétrole vert (brut) engendre de nombreuses problématiques. En effet, les prix du marché vont en s'accroissant mais la qualité des cokes diminue produisant ainsi un impact négatif sur la production d'aluminium et sur la qualité de l'environnement. La perte en soufre survient durant la calcination à des températures > 1250 °C. Cette désulfuration entraîne la création de pores, donc une diminution de la VBD.

Depuis des années, le coke est calciné à des températures élevées de manière à atteindre une VBD élevée pour favoriser la densité anodique qui doit être aussi élevée que possible. Cette calcination correspond à une longueur cristalline « Lc » comprise 25 et 30 Å. Cependant, la calcination à plus basse température (sous-calcination, Lc 20 – 25 Å) permettait de réduire le poussiérage des anodes dû à un ajustement de la réactivité du coke par rapport à celle du brai. Dans ce contexte, le niveau de calcination du coke doit être réévalué.

Le poussiérage est une conséquence de l'oxydation sélective du brai cokifié dans l'anode par le CO₂ et par l'air (voir Figure 1.6). En plus de l'augmentation de la consommation anodique, les effets du poussiérage sont :

- Une augmentation de la résistance/température du bain due aux fines particules de carbone qui agissent comme un isolant électrique.
- Une perte substantielle du rendement Faraday des cuves.
- La détérioration des propriétés des anodes nouvellement produites à partir des mégots d'anodes qui ont subi le poussiérage (ou empoisonnement du procédé).

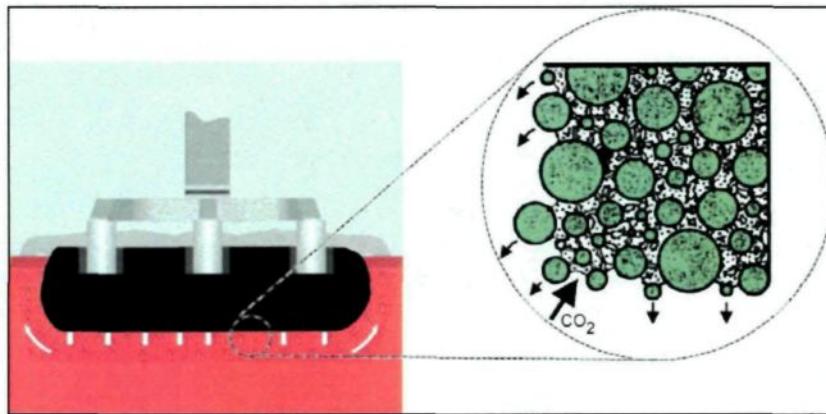


Figure 1.6. Phénomène de l'oxydation sélective (poussiérage).

Des essais antérieurs en industrie [2, 36] démontrent que le coke calciné possédant une température inférieure à celle utilisée généralement par les alumineries permettrait d'améliorer (donc de réduire) la consommation de carbone provenant des anodes. Cela apporterait une amélioration considérable au rendement Faraday d'une salle de cuves ainsi qu'une diminution des rejets environnementaux.

Par contre, des essais en laboratoire [10, 26, 27] n'arrivent pas tous aux mêmes conclusions laissant ainsi place à des opinions divergentes autant de la part des industriels que des chercheurs. En effet, des méthodes différentes de calcination ont été utilisées pour les études en laboratoire comparées à celles utilisées en industrie. De plus, les méthodes de caractérisation sont différentes. Ceci peut très bien expliquer la divergence dans les conclusions obtenues.

L'étude de la thermo-désulfuration est aussi envisagée. Les anodes de carbone dans l'industrie de l'aluminium contiennent généralement 1 à 4% de soufre (en % p/p). Présentement, il y a un nombre croissant de raffineries qui vendent des

cokes avec un taux de soufre élevé (plus de 4% de soufre). Un taux de soufre élevé dans les anodes comporte certains avantages tel que la diminution de la réactivité au CO₂ [37] mais certains inconvénients apparaissent surtout du côté environnemental. Lorsque l'anode se consume, les gaz émis (COS et SO₂ majoritairement) sont très dommageables pour l'environnement.

Pour comprendre la façon dont le soufre est émis lors de la désulfuration, il faut connaître la nature chimique du soufre contenu dans le coke. En effet, une étude démontre qu'un coke contenant 2% de soufre ne désulfure presque pas jusqu'à 1600°C tandis qu'un autre coke passe de 4% à 2% de soufre pour le même traitement [6]. Des études récentes se sont attardées à cette question mais aucune mesure in-situ n'a été effectuée sur les types de groupements chimiques contenues dans le coke [3-7].

La technologie actuelle d'épuration des gaz ne permet pas de capter une grande partie des SO_x émis lors de l'électrolyse puisque le grand volume de gaz (surtout CO₂) généré est trop important par rapport à la quantité émise de SO_x. Par contre, la mise en place d'un épurateur au niveau du calcinateur permet de capter une grande partie des SO_x et ainsi enlever le plus possible de soufre lors de la calcination du coke. Ceci implique donc qu'il faut calciner le coke à des températures plus élevées.

Dans le cadre de ce projet, les travaux de recherche portent plus particulièrement sur:

- (1) l'impact des conditions de calcination du coke
- (2) la méthode de calcination du coke
- (3) les propriétés du coke
- (4) le niveau de cuisson des anodes et sur la réactivité des anodes.
- (5) la thermo-désulfuration

1.4 Intérêt de l'étude

RTA possède trois calcinateurs qui alimentent leurs usines d'aluminium primaire d'Amériques du Nord. Une optimisation des conditions d'opération pourrait considérablement augmenter la performance des usines tant au niveau économique qu'environnemental. Par contre, une calcination à des températures plus élevées implique une augmentation des coûts associés à ce procédé.

Présentement sur le marché, certains cokes contiennent beaucoup de soufre (5-8%) et possède un prix relativement bas. RTA a comme objectif de transformer un calcinateur d'alumine en calcinateur à hautes températures pour des cokes à teneurs élevées en soufre. Cette option permettrait à RTA de s'approvisionner en partie avec des cokes à teneurs élevées en soufre, option qui n'est présentement pas possible. Cela aurait pour conséquence de diminuer les coûts de production et permettrait aux entreprises de la région de participer à la mise en service d'un tel équipement. De plus, cet équipement unique permettrait de consolider l'expertise de la région dans l'industrie de l'aluminium tout en aidant à conserver des emplois en région.

CHAPITRE 2

Techniques d'analyse et montage expérimental

2.1 *Introduction*

Ce chapitre décrit les techniques d'analyse, le montage utilisé et les analyses de caractérisation par BET, XRD et XPS. Une attention particulière est portée à la modification d'un type de creuset réalisé dans une étude précédente [35]. Pour cette étude, deux types de creusets sont nécessaires, le premier pour l'étude en milieu oxydant (CO_2) et le second pour l'étude à haute température en milieu neutre (Argon). Chaque creuset possède une configuration différente et est fabriqué dans des matériaux différents.

2.2 Techniques d'analyse

La thermogravimétrie est une technique de choix si le but visé est de connaître les réactivités d'une substance en fonction de la température sous différentes atmosphères. La thermogravimétrie est une technique d'analyse servant à déterminer les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans cette étude, la perte de masse reliée soit à l'oxydation de l'échantillon ou soit à la désulfuration de l'échantillon est suffisante pour traduire l'évolution du système.

Les données sur la perte de masse sont enregistrées en continu à l'aide d'une balance connectée à un ordinateur. L'analyse des gaz est effectuée en continu au cours de la calcination au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). L'appareil de FT-IR utilisé est le modèle 6700, Thermo Nicolet, USA. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de spectroscopie d'absorption. Elle est employée pour l'identification de composés chimiques ou encore pour l'identification de la composition d'un échantillon. Le spectromètre infrarouge du montage utilise la plage « infrarouge moyen » du spectre, c'est-à-dire entre 400 et 4000 cm⁻¹. Cette plage du spectre est utilisée pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rotationnelle et vibrationnelle associées à une ou des molécules.

Le spectre infrarouge FT-IR d'un échantillon est mesuré en faisant passer un faisceau laser de lumière infrarouge à travers de l'échantillon. La lumière transmise

indique la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde. La transformée de Fourier permet la mesure instantanée de toute la plage spectrale réduisant ainsi grandement le temps d'acquisition.

2.3 Montage expérimental

2.3.1 Description du montage

Le montage expérimental (Centre de Recherche Universitaire sur l'Aluminium, UQAC) permet d'effectuer les analyses. Il s'agit d'un montage thermogravimétrique pour des échantillons de taille moyenne (5 à 25g). Un schéma du montage utilisé est présenté à la Figure 2.1.

Le chauffage de l'échantillon se fait à l'aide d'un four à induction (Taylor Winfield 5 kW) asservi par un contrôleur de température (Micristar) équipé d'un capteur infrarouge (OMEGA OS1200) qui mesure la température à partir de 700 K. Le creuset est suspendu à l'aide d'un fil de métal (en acier inoxydable ou en tantale) à une balance (Mettler Toledo XS205) qui exporte les données de masse dans le programme LabX Balance. Les données de température sont alors exportées dans un logiciel et les corrélations entre les données de temps, de température et de masse sont établies. L'acquisition des données est effectuée une fois par seconde.

Le chauffage à induction permet de chauffer le creuset directement à des taux élevés (environ 250 K/min) permettant ainsi de reproduire les conditions de température et de taux retrouvés dans un calcinateur industriel. Un isolant est posé autour de la boucle d'induction pour réduire les pertes de chaleur du creuset. Par ailleurs, le flux de gaz est préchauffé dans une bobine avant d'être acheminé à la chambre sous une pression constante (1 atm).

L'analyse des gaz émis se fait à l'aide du spectromètre infrarouge. Une sonde est placée dans le four juste au-dessus du creuset pour recueillir les gaz émis. L'analyse spectroscopique est effectuée seulement sur les gaz non-condensables puisque les condensables (goudrons) pourraient endommager l'appareil. Cette analyse est effectuée à des fins qualitatives, c'est-à-dire pour mesurer le niveau de CO dans la chambre de réaction (four). Il est à noter que l'appareil de chromatographie en phase gazeuse (#8 à la Figure 2.1) n'a pas été utilisé lors de ce projet.

Le montage expérimental peut être divisé en 3 parties :

- l'analyse thermogravimétrique
- l'analyse spectrophotométrique
- l'acquisition des données

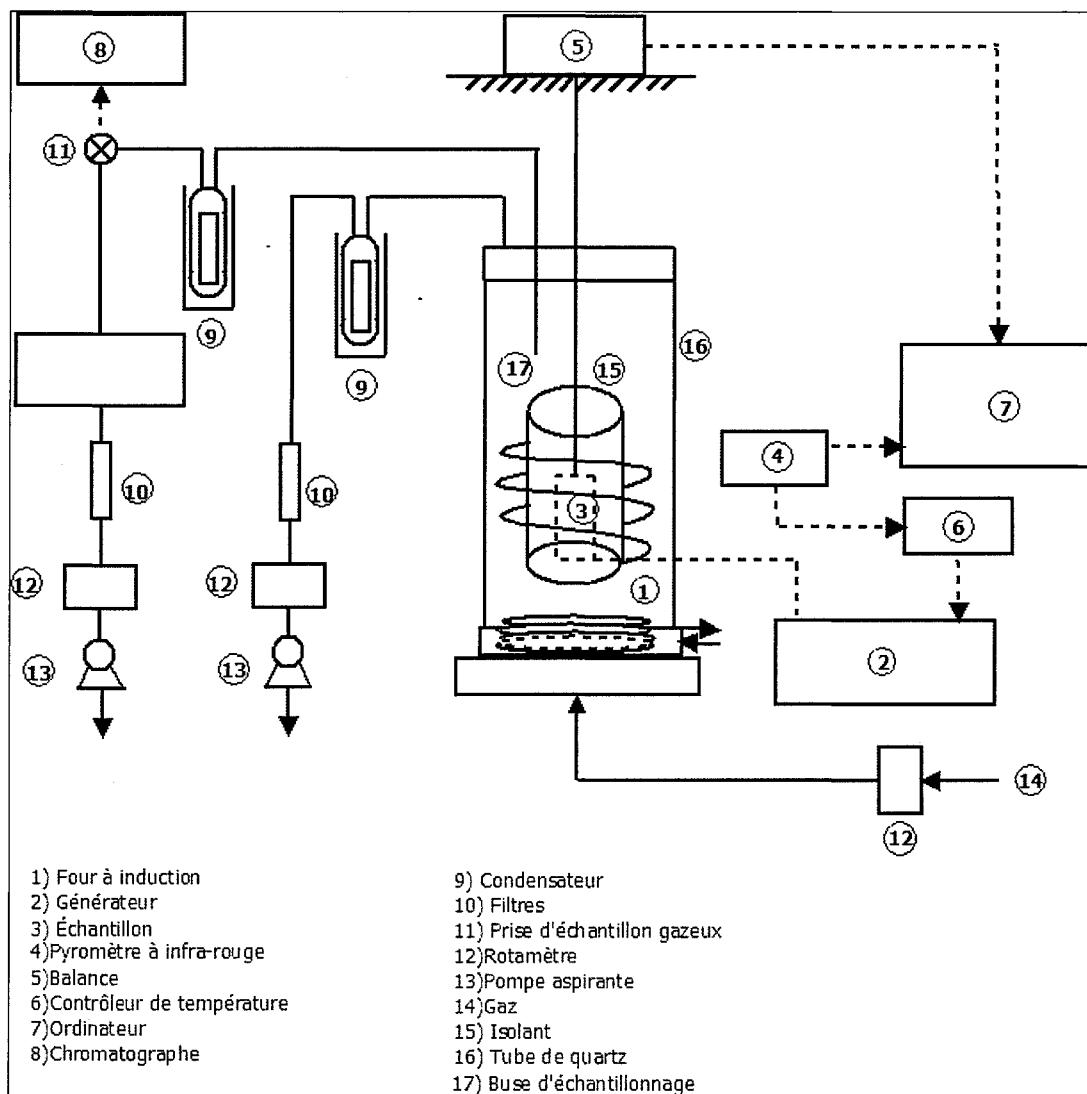


Figure 2.1. Schéma du montage expérimental.

2.3.2 Conditions expérimentales

Durant les expériences d'oxydation des échantillons sous CO₂, la température augmente linéairement à partir de 725 K selon un taux de 20 K/min jusqu'à atteindre un premier plateau à 1125 K qui est maintenu pendant 30 minutes. Par la suite, 3 autres plateaux de 30 minutes sont atteints à 1175, 1225 et 1275 K respectivement à un taux de chauffe de 20 K/min entre ceux-ci. Une rampe de température typique est présentée à la Figure 2.2. Pour les expériences sous argon (calcination), la température augmente linéairement de 725 K à un taux de 20 K/min jusqu'à la température de calcination souhaitée et maintenue pendant 30 minutes. Une granulométrie d'échantillon de -4 à +8 mesh a été utilisée pour chaque volet de l'étude. Des tests ont été effectués pour s'assurer de la reproductibilité des résultats et l'erreur de la mesure thermogravimétrique est de 6,3% (voir Chapitre 5).

Le gaz (CO₂ ou argon) est introduit dans la partie inférieure du tube de quartz à un débit de 5,4 L/min lors des expériences sous CO₂ et de 5,6 L/min lors des expériences sous argon. Le débit d'aspiration est fixé à 3,2 L/min dans toutes les expériences. Des corrections ultérieures sont faites pour tenir compte du délai existant entre l'émission des gaz émis et l'analyse.

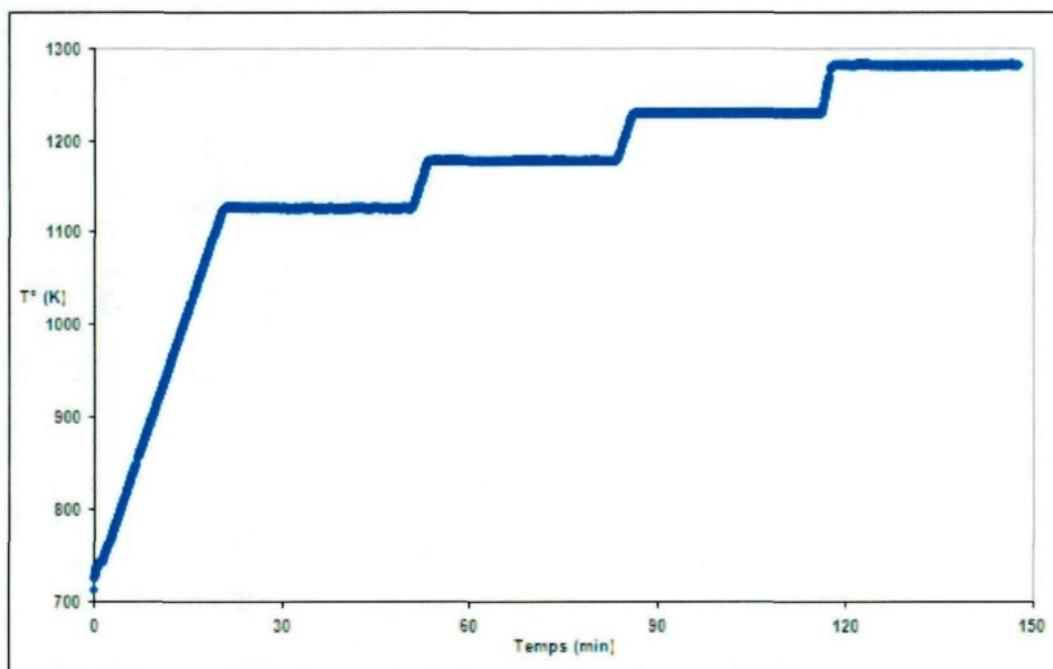


Figure 2.2. Rampe de température pour les analyses sous CO₂.

Dans cette étude, l'effet de la température de calcination du coke Anacortes et l'effet de la cuisson de pâtes (préparées à partir du coke Anacortes) sur la réactivité au CO₂ ont été comparés. Concernant la cuisson, la nomenclature utilisée (5h ou 19h) fait référence à la durée du plateau de température à 1100°C et non de la durée complète de la cuisson. Par ailleurs, dans certaines figures le mot « Ana » est utilisé pour définir le coke Anacortes. Une description des échantillons est donnée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Description des séries d'échantillons fournis par le CRDA.

Coke Anacortes			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	X	X	X
1060	X	X	X
1125	X	X	X
1220	X	X	X
1380	X	X	X
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	X	X
1060	-	X	X
1125	-	X	X
1220	-	X	X
1380	-	X	X
Pâte (30% brai) faite à partir de coke Anacortes			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	X	-
1060	-	X	-
1125	-	-	-
1220	-	-	-
1380	-	X	-
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes recuit 5h à 1100°C			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	X	X
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes recuit 19h à 1100°C			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	X	X
Brai PR-120			
T° calcination (°C)	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Brai	-	X	X

De plus, une calcination en laboratoire a été effectuée pour comparer l'effet de la température de calcination sur la réactivité au CO₂ en utilisant du coke Anacortes. Ces mêmes échantillons ont aussi été utilisés lors des études sur le comportement de désulfuration au moment de la calcination. Une description des échantillons est donnée au Tableau 2.2.

Tableau 2.2. Description des échantillons calcinés en laboratoire à l'UQAC.

Coke Anacortes	
T° calcination (°C)	Calcination UQAC
900	x
1000	x
1100	x
1200	x
1300	x
1400	x
1500	x

Finalement, différents types de cokes verts ont été étudiés dans le but de connaître la différence dans leurs compositions chimiques. Trois cokes ont été sélectionnés: un coke à faibles teneurs en soufre (coke Argentin), un coke à teneurs modérées en soufre (coke Anacortes) et un coke de type «shot coke» (Conoco Phillips). Une description des échantillons est donnée au Tableau 2.3.

Tableau 2.3. Description des échantillons de différents types de cokes verts.

Différents types de cokes vert
Anacortes
Argentin
Conoco Phillips (shot coke)
Conoco Phillips (shot seulement)
Conoco Phillips (vrac)

2.4 Conception des creusets

Puisqu'il y a deux volets dans cette étude, deux types de creusets ont été nécessaires pour répondre aux exigences. Des études antérieures [34, 35] ont été réalisées mais sous des conditions de températures et de compositions gazeuses différentes.

Un matériau pouvant être chauffé à l'aide d'un four à induction qui possède donc une bonne conductivité thermique tel un métal doit être utilisé. Les métaux peuvent être parfois trop réactifs à hautes températures. Un métal comme le platine est utilisé dans les appareils thermogravimétriques conventionnels (quelque milligramme d'échantillon) mais la conception d'un creuset en platine est beaucoup trop chère. Les matériaux de type « céramique réfractaire » ne peuvent pas être utilisés car ils possèdent une faible conductivité électrique, ou sont trop fragiles à haute température. Des essais préliminaires avec des creusets en alumine, en quartz et en acier inoxydable se sont révélés insatisfaisants pour les raisons mentionnées ci-haut.

En se reportant à des études antérieures [34, 35], le graphite semble être le matériau de choix pour les deux volets de l'étude. Un graphite avec un double traitement par imprégnation au phosphate d'aluminium (de la compagnie Pyrotek® avec traitement ZX) a été utilisé pour les analyses sous CO₂. Un graphite de haute densité et de haute pureté (de la compagnie POCO®) a été utilisé pour les analyses sous argon à hautes températures.

Un traitement thermique doit préalablement être fait pour chaque creuset utilisé. Pour les expériences d'oxydation au CO₂, le creuset utilisé est traité à une température de 1373 K pendant 30 minutes à un taux de 50 K/min à partir de 725 K. Pour les expériences de calcination (sous argon), le creuset utilisé est traité à une température de 1550 K pendant 30 minutes à un taux de 50 K/min à partir de 725 K. Finalement, l'oxydation provenant du creuset est soustraite des résultats lors de l'oxydation au CO₂. Un creuset par analyse est nécessaire lors de l'oxydation au CO₂ tandis que le creuset utilisé pour la calcination est réutilisé puisque la perte de masse est négligeable.

Afin d'avoir un bon contact entre l'échantillon et le gaz dans un contexte de cinétique hétérogène solide-gaz, les creusets ont une quantité suffisante de trous servant à faire entrer et sortir les gaz facilement. La forme et les dimensions des creusets ont été remodelées plusieurs fois. Cependant, la forme du creuset est différente dans chaque cas. Le schéma du creuset utilisé sous CO₂ est présenté à la Figure 2.3 et celui du creuset utilisé sous argon est présenté à la Figure 2.4. Les photos des creusets utilisés sous CO₂ et sous argon sont présentées aux Figures 2.5 et 2.6 respectivement.

Dans les études précédentes, un creuset de forme cylindrique et annulaire avec une section de préchauffage des gaz avait été utilisé. Ces caractéristiques ont été reprises dans le cadre de cette étude.

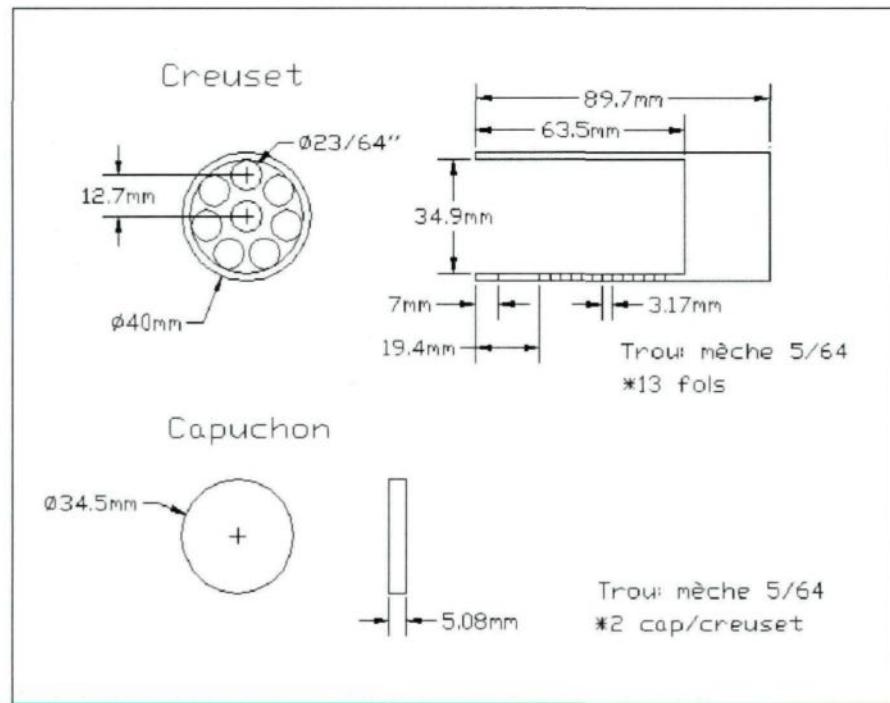


Figure 2.3. Schéma du creuset utilisé sous CO_2 .

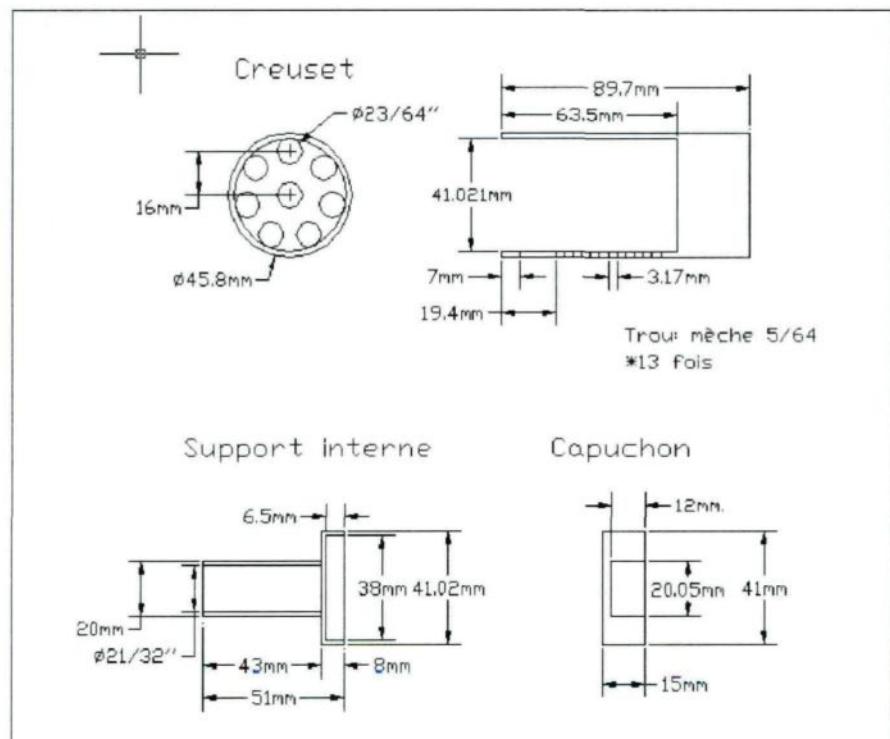


Figure 2.4. Schéma du creuset utilisé sous argon.



Figure 2.5. Creuset utilisé pour les tests sous CO₂.



Figure 2.6. Creuset utilisé pour les tests sous argon.

2.5 Caractérisation des échantillons

L'analyse BET s'avère utile pour déterminer la surface réelle des échantillons de coke de pâte et de brai. La surface spécifique d'un matériau désigne en fait la surface réelle (m^2/g). La surface spécifique peut être déterminée selon la méthode BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller) basée sur la théorie de Langmuir pour une adsorption en monocouches.

L'adsorption en monocouches implique que :

- l'adsorption s'effectue sur un solide par une molécule de gaz
- il n'y a pas d'interactions entre les couches adsorbées
- chaque couche est adsorbée selon une isotherme de Langmuir.

L'équation BET (isotherme d'adsorption) est la suivante :

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (4)$$

où P_0 : Pression de saturation (mm Hg)

P : Pression d'équilibre (mm Hg)

v : Volume de gaz adsorbé (cm^3/g)

v_m : Volume de gaz adsorbé sur la monocouche (cm^3/g)

c : Constante BET.

Le graphique de la portion gauche de l'équation en fonction de P/P_0 donne une droite pour P/P_0 variant environ entre 0,05 et 0,35. La valeur de la pente et celle de l'ordonnée à l'origine sont utilisées pour calculer v_m et c . En utilisant ces deux valeurs, il est possible de calculer la surface spécifique selon l'équation 5 :

$$S_{BET} = v_m \cdot N_A \cdot s / (V \cdot M) \quad (5)$$

où S_{BET} : Surface spécifique (m^2/g)

N_A : Constante d'Avogadro (nombre de molécules/mol)

s : Section surfacique du gaz adsorbé ($m^2/nombre\ de\ molécules.$)

V : Volume molaire du gaz adsorbé (cm^3/mol)

M : Masse molaire du gaz adsorbé (g/mol)

v_m : Quantité de gaz adsorbé en monocouche

La surface totale d'un échantillon est donc déterminée en mesurant la quantité de gaz (azote) adsorbé en monocouche. L'appareil utilisé est un analyseur de surface (Coulter SA-3100, Beckman-Coulter).

Pour déterminer la longueur cristalline des échantillons, un appareil XRD est utilisé. La diffractométrie de rayons X (diffractomètre Cubix Pro, Panalytical USA) est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet la mesure de la longueur cristalline.

La diffraction des rayons X n'a lieu que sur de la matière cristallisée (matière organique cristallisée, métaux, minéraux, céramique). Les matériaux amorphes

diffusent les rayons X. Si des matériaux sont partiellement cristallisés (comme dans le cas du coke), il est tout de même possible d'utiliser cette technique. L'échantillon est préalablement broyé à -325 mesh. Les données obtenues par diffraction forment le patron de diffraction (ou diffractogramme). Cette technique permet aussi de reconnaître des produits ayant la même composition brute mais possédant des formes de cristallisation différentes.

L'analyse des données est effectuée en appliquant la loi de Bragg et la distance entre 2 plans cristallographiques est obtenue. Connaissant la distance qui sépare 2 feuillets graphitiques (voir Figure 2.7), il est possible de calculer le nombre d'empilements entre 2 plans cristallographiques, c'est-à-dire la longueur cristalline (L_c) mesurée en Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

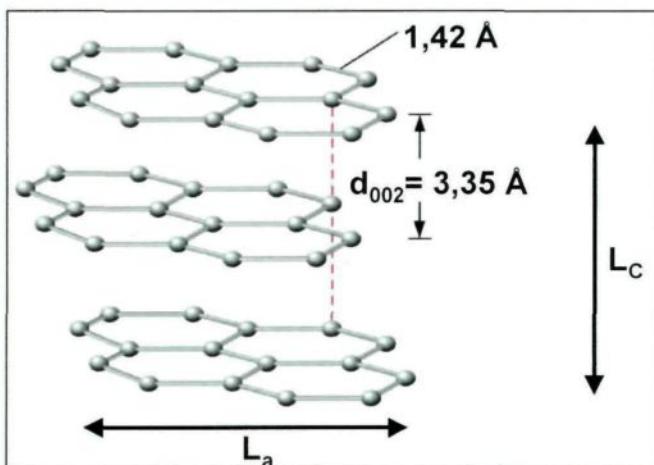


Figure 2.7. Définition de la longueur cristalline (L_c).

Des analyses par spectroscopie photoélectronique X (XPS) ont été réalisées pour évaluer les différentes propriétés des cokes avant et après calcination. La XPS est une méthode physique d'analyse. L'échantillon est irradié par des rayons X

monochromatiques qui ionisent les atomes de celui-ci par effet photoélectrique. L'énergie cinétique des photoélectrons émis est mesurée, donnant ainsi un spectre d'intensité en fonction de l'énergie mesurée.

Lors de l'irradiation, une partie de l'énergie du faisceau sert à rompre le lien chimique et le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Il est possible à l'aide de la relation d'Einstein (6) de retrouver cette énergie de liaison correspondante pour chaque pic du spectre. Ceci permet de déterminer certaines caractéristiques de l'échantillon soit la nature des atomes et leurs états d'oxydation.

$$E_L = h * v - E_C \quad (6)$$

où E_L : Énergie de liaison (J)

E_C : Énergie cinétique électronique (J)

h : Constante de Planck ($J*s$) ($\sim 6,6260775 * 10^{-34}$)

v : Fréquence de radiation (s^{-1})

Il est possible de convertir les Joules (J) en électronvolts (eV) puisque $1\text{ eV} = 1,60217653 * 10^{-19}\text{ Joule}$.

L'appareil utilisé est un Axis Ultra DLD, Kratos Analytical Ltd. La Figure 2.8 présente un spectre XPS détaillé du soufre. Différentes formes chimiques du soufre apparaissent sous forme de pics (des doublets dans ce cas-ci) dans cette figure. La déconvolution des pics a été effectuée au moyen d'une méthode provenant de la littérature [38, 39, 40]. La soustraction du bruit de fond a été faite selon une méthode décrite dans la littérature [41].

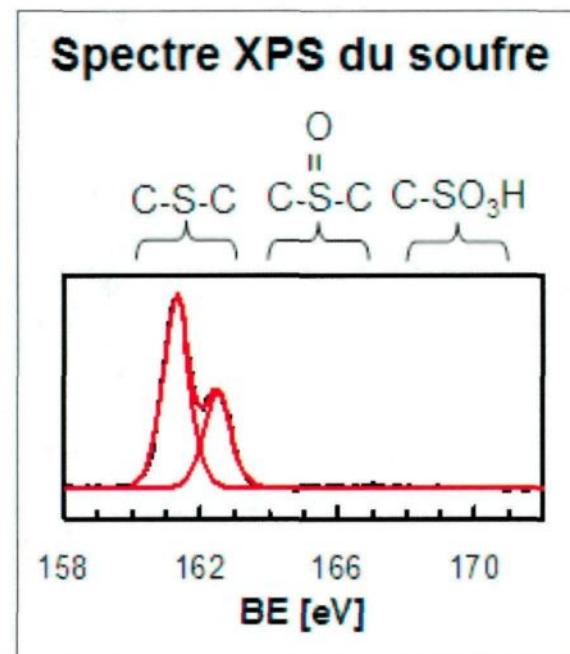


Figure 2.8. Spectre XPS détaillé du soufre.

2.6 Ressources

Le présent projet a été réalisé au Centre Universitaire de Recherche sur l'Aluminium (CURAL). Le montage expérimental thermogravimétrique s'y trouve et un technicien d'expérience du CURAL s'occupe de la mise en marche du montage expérimental. Le Centre de Recherche et Développement Arvida (CRDA) a fourni les analyses BET et XRD. Les analyses XPS, elles ont été réalisées à l'Université de Sherbrooke dans le cadre du Regroupement Aluminium (RÉGAL).

CHAPITRE 3

Corrections à apporter aux résultats thermogravimétriques

3.1 Tests du creuset vide

En ce qui concerne les tests sous CO₂, il est nécessaire de connaître les paramètres cinétiques de l'oxydation du carbone par le CO₂. Sachant que le creuset est constitué de graphite (donc de carbone), une attention particulière a été portée afin de réduire au minimum l'oxydation provenant du creuset durant une analyse. Il n'a pas été impossible de prévenir complètement cette oxydation en utilisant par exemple un antioxydant.

Une correction peut toutefois être apportée lorsqu'un test sans échantillon est effectué. La valeur de la perte de masse (en g/min) du creuset sans échantillon peut être soustraite à celle d'un échantillon, donnant ainsi la perte de masse nette de l'échantillon. Des essais préliminaires démontrent que la perte de masse engendrée par le creuset provenant de la réaction d'oxydation du carbone (CO₂ + C → 2CO), peut « empoisonner » l'échantillon si elle est suffisamment élevée. Avec ces essais préliminaires, une valeur cible de perte de masse du creuset a été identifiée et cette valeur correspond à une perte de masse de plus de 50% de la perte de masse totale (creuset + échantillon). Généralement, la perte de masse du creuset correspond à moins du tiers (33%) de la perte de masse totale.

Le graphite utilisé (de la compagnie Pyrotek® avec traitement ZX) pour la fabrication des creusets est vendu sous forme de barres cylindriques de 5,1 cm (2 po) de diamètre par 122 cm (48 po) de long. En utilisant une barre, il est possible de faire 11 creusets : un pour le test à vide, un pour un test de reproductibilité et le reste pour les échantillons à tester. Il n'est donc pas possible de faire tous les tests en utilisant une seule barre de graphite. Pour minimiser les erreurs reliées à la différence de réactivité entre les lots des barres, les analyses sont effectuées en série, c'est-à-dire qu'une barre de graphite est dédiée à une série d'échantillons comparables. Par la suite, pour comparer les séries d'échantillons entre elles, une barre de graphite sert à des analyses croisées sur les séries d'échantillons.

En fait, les mesures de réactivité sous CO₂ sont des analyses semi-quantitatives puisqu'il existe une synergie entre l'oxydation du creuset et celle de l'échantillon. L'empoisonnement au monoxyde de carbone (CO) de l'échantillon par le creuset peut s'appliquer aussi au creuset si l'échantillon est plus réactif que celui-ci. Il s'agit donc de minimiser la réactivité du creuset pour obtenir une mesure de l'échantillon aussi près que possible de la vraie valeur.

3.2 Température de l'échantillon vs. Température du creuset

La lecture de la température au niveau du montage est effectuée par un senseur infrarouge (OMEGA OS1200) indique la température à la surface du creuset (pour un matériau d'une émissivité quelconque). Cette valeur doit être corrigée puisque la température à la surface du creuset diffère de celle se retrouvant à l'intérieur de l'échantillon.

Ainsi des tests préliminaires ont été réalisés à l'aide de thermocouples (voir section 4). La lecture de la température à l'intérieure du creuset à l'aide de thermocouples permet de corriger la température enregistrée par le senseur. Pour chaque plateau de température (voir Figure 2.2), une température moyenne est calculée à partir des résultats obtenus en considérant la position des thermocouples à l'intérieur de l'échantillon.

Le Tableau 3.1 présente, pour chaque température programmée, les températures enregistrées en fonction de la position des thermocouples dans l'échantillon pour un creuset utilisé sous CO₂. Le Tableau 3.2 présente les résultats obtenus dans le cas d'un creuset utilisé à haute température.

Tableau 3.1. Température programmée en fonction de la position des thermocouples pour les tests sous CO₂.

Température programmée (K)	1123	1173	1223	1273
Text1	1135	1185	1237	1285
Text2	1140	1191	1246	1291
Text3	1149	1198	1253	1304
Tc1	1118	1167	1216	1262
Tc2	1131	1182	1235	1280
Tc3	1140	1189	1245	1296
Tint1	1121	1171	1220	1268
Tint2	1123	1173	1226	1270
Tint3	1134	1185	1242	1292
Moyenne	1132	1182	1236	1283

Tableau 3.2. Température programmée en fonction de la position des thermocouples pour les tests réalisés à hautes températures.

Température programmée (K)	1223	1323	1423	1523	1623	1723
Text1	1234	1354	1466	1571	1680	1758
Text2	1248	1353	1460	1566	1678	1770
Text3	1243	1347	1451	1555	1663	1763
Tint1	1217	1334	1443	1545	1650	1727
Tint2	1242	1344	1451	1557	1670	1766
Tint3	1234	1335	1437	1539	1643	1745
Moyenne	1236	1345	1451	1556	1664	1755

3.3 Force induite par le champ magnétique

Le chauffage par induction est généré à l'aide d'un champ magnétique. Une force agissant sur le creuset a été mesurée lors d'essais préliminaires. Sachant qu'un conducteur placé dans un champ magnétique produit par un solénoïde régulier subit une force égale en amplitude et dirigée vers le bas pour la partie inférieure et vers le haut pour la partie supérieure. Une annulation des forces se fait si le conducteur est symétrique et si le champ magnétique est uniforme. Cette force est maximale aux extrémités de la bobine où le gradient du champ magnétique est le plus élevé. Au centre de la bobine, le champ magnétique est maximal.

Dans cette étude, le creuset est un conducteur asymétrique donc sans position idéale pour l'annulation des forces. Par contre, lors des tests sous CO₂, les données sont recueillies au niveau d'un plateau à température constante et où, le champ magnétique lui aussi demeure constant. Cette force peut donc être considérée comme constante ce qui permet d'avoir une lecture de perte de masse d'une grande fidélité ($\pm 0,0001$ g/min) lors de l'oxydation de l'échantillon.

En ce qui concerne les tests à haute température sous argon, une correction est apportée à l'aide d'un creuset et d'un échantillon traité plusieurs fois et qui ne perdent plus de masse. Lors d'un test, la masse mesurée en temps réel pour cet échantillon de référence est soustraite à celle mesurée en temps réel pour un échantillon non-traité.

Le but ici n'est pas de connaître en détail ce phénomène électromagnétique mais bien de mettre en évidence l'existence d'un bruit de fond constant et comment y apporter des correctifs adéquats.

3.4 Poussée des gaz chauds

Un autre phénomène se produisant au cours des tests est la poussée des gaz chaud. D'une part, il y a la poussée du gaz de bas en haut sur le creuset produit par le gaz envoyé à l'intérieur de la chambre par le bas. D'autre part, il y a la poussée des gaz émis lors de la dévolatilisation ou de l'oxydation du creuset et de l'échantillon.

Au cours du chauffage, une poussée constante des gaz du bas vers le haut tend à soulever le creuset et domine la poussée des gaz émis dans les cas des tests sous CO₂ à température constante.

3.5 Volume mort

Des essais préliminaires démontrent qu'il existe un délai entre le moment où les gaz entrent dans la sonde d'échantillonnage située dans le four et le moment où ils sont analysés par le chromatographe et le spectromètre infrarouge. En injectant un certain volume de méthane au bout de la sonde, le délai calculé est 0,47 minutes pour un débit d'aspiration de 3,2 L/min, représentant ainsi un volume mort d'environ 1,5 L.

CHAPITRE 4

Vérification du gradient de température dans les creusets

4.1 *Introduction*

Des mesures du gradient de température à l'intérieur de l'échantillon pour chacun des types de creuset ont été réalisées avant les travaux portant sur l'oxydation sous CO₂ ou la désulfuration.

4.2 Le chauffage par induction

Le chauffage du creuset en graphite se fait à l'aide de courants induits à la surface du creuset « courants de Foucault » qui sont instantanément transformés en chaleur par effet Joule. Cette chaleur est par la suite transmise à tout le creuset par conduction, et finalement à l'échantillon par conduction et rayonnement.

Lorsqu'un corps continu et uniforme est chauffé par induction, les courants induits décroissent exponentiellement de la périphérie vers le centre. L'équation 7 définit l'épaisseur δ (en m) du courant localisé dans un corps.

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot \mu \cdot f}} \quad (7)$$

Cette épaisseur δ est appelée « effet pelliculaire » et correspond à l'épaisseur dans laquelle 87% de la puissance générée circule. Le générateur produit un courant alternatif de fréquence f , modulable entre 135 et 400 KHz. Considérant que μ est la perméabilité magnétique du graphite et que ρ est la résistivité électrique du graphite, il est possible de calculer l'épaisseur δ . La perméabilité magnétique du graphite est obtenue selon l'équation 8.

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (8)$$

μ_0 est la perméabilité du vide ($1,25663706 \times 10^{-6}$ m kg s⁻²).

μ_r est le coefficient de perméabilité magnétique du graphite.

Les valeurs de μ_r et de ρ sont de 1 (-) et de 10 ($10^{-6} \Omega^*m$) respectivement.

Lorsque la fréquence est de 135 KHz, cette épaisseur vaut donc 4,3 mm. Quand la fréquence est de 400 KHz, elle vaut 2,5 mm.

4.3 Position des thermocouples

La détermination des gradients à l'intérieur du creuset a été effectuée en plaçant 3 thermocouples à trois positions différentes (9 données de température) pour le creuset utilisé sous CO₂. Dans le cas des tests effectués à hautes températures sous argon, 2 thermocouples ont été placés dans 3 positions différentes (6 données de température).

La disposition des thermocouples pour le creuset utilisé sous CO₂ et pour le creuset utilisé à haute température est présentée à la Figure 4.1 et 4.2 respectivement. Ces dispositions permettent de déterminer le gradient radial et vertical dans l'échantillon de chacun des creusets utilisés. Un thermocouple lit la température près de la paroi interne du creuset (T_{ext}), un autre thermocouple lit la température à demi-rayon de l'échantillon, (T_c), et finalement un dernier thermocouple lit la température au centre de l'échantillon (T_{int}). Les chiffres 1, 2 et 3 représentent les positions verticales des thermocouples à l'intérieur de l'échantillon: 1 étant la position en haut de l'échantillon, 2 la position au centre de l'échantillon et 3 la position en bas de l'échantillon.

Une attention particulière a été portée à la stabilisation de la température avant le mesurage puisque 2 minutes sont requises pour que la température se stabilise au bord et au milieu du creuset.

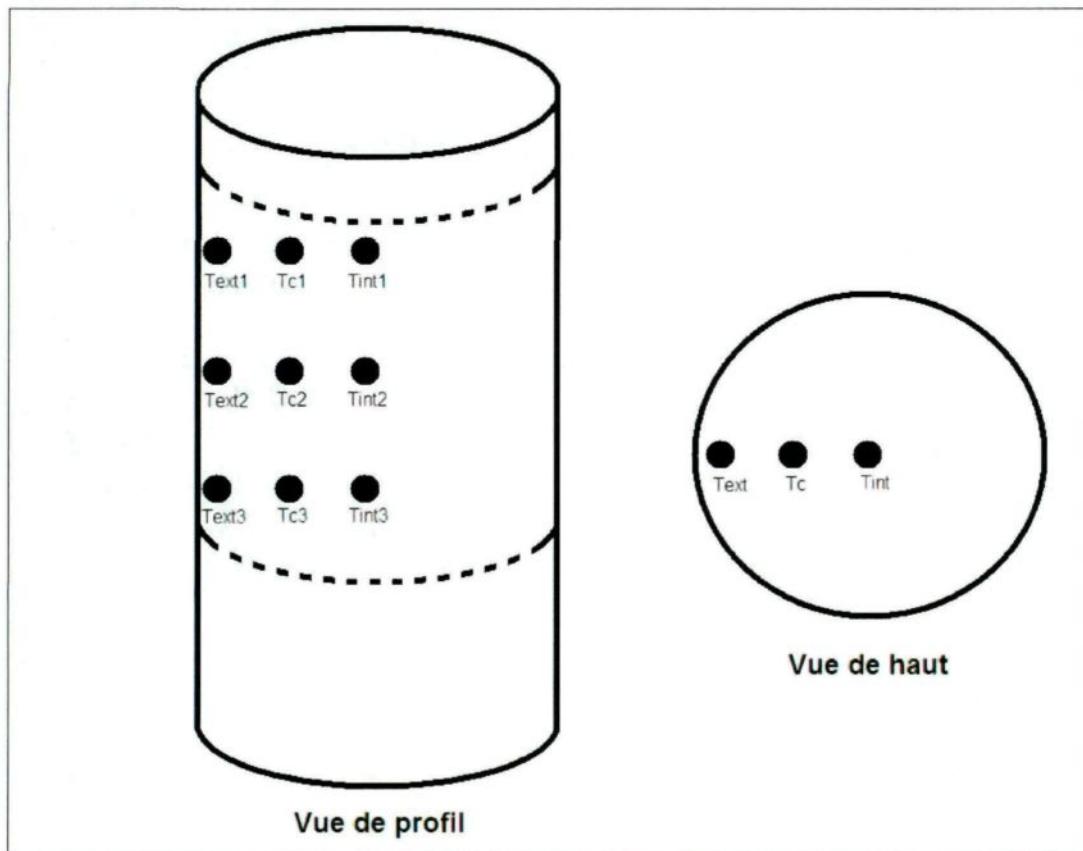


Figure 4.1. Disposition des thermocouples dans l'échantillon pour les tests sous CO_2 .

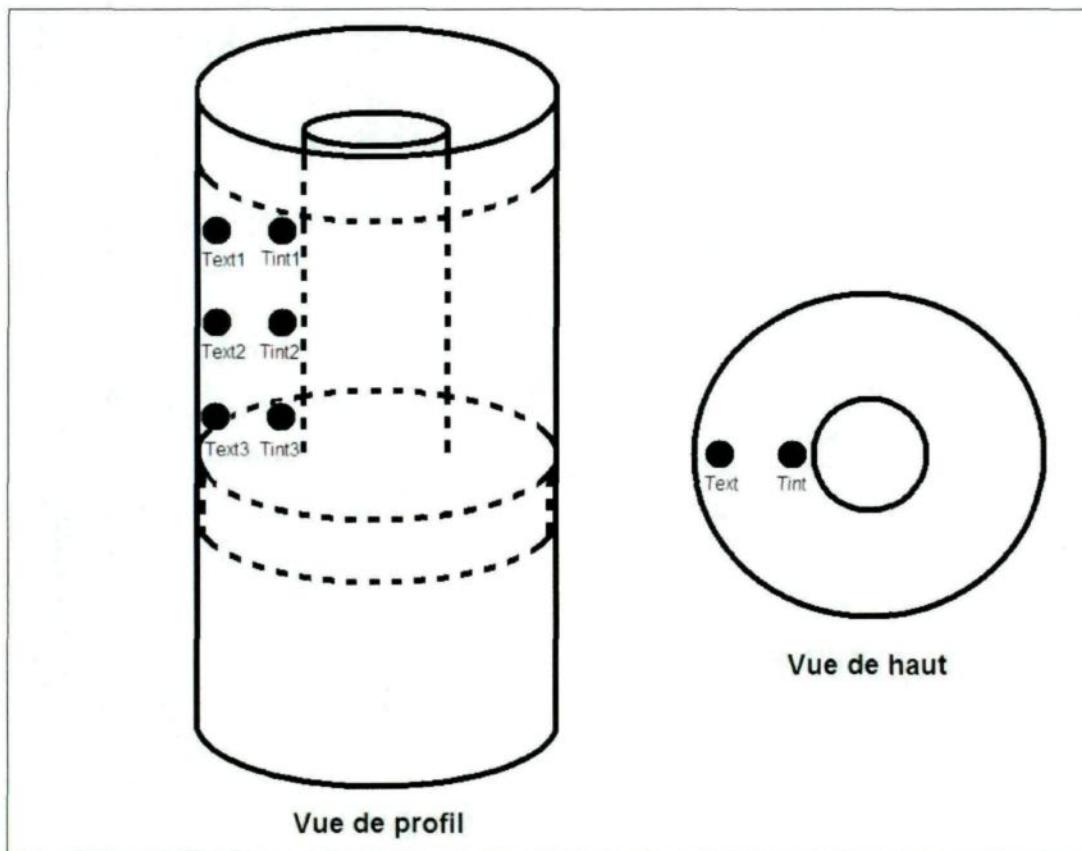


Figure 4.2. Disposition des thermocouples dans l'échantillon pour les tests sous argon.

4.4 Résultats

Les Figures 4.3 et 4.4 montrent l'évolution des températures au cours du chauffage d'un échantillon pour le creuset utilisé pour les tests sous CO₂ et pour celui utilisé à haute température respectivement.

Bien qu'il existe des différences entre l'argon et le CO₂ au niveau du transfert de chaleur à l'intérieur du four et par conséquent à l'intérieur de l'échantillon, l'atmosphère d'argon est utilisée dans les deux puisque celle-ci prévient l'oxydation des thermocouples plus particulièrement à de hautes températures.

À la Figure 4.3, les courbes de la température mesurée versus la température programmée sont présentées. Ce sont celles du thermocouple situé à demi-rayon, soit le thermocouple T_c pour les 3 positions verticales (voir Figure 4.1). Dans le cas de la Figure 4.4, il s'agit de la moyenne entre T_{ext} et T_{int} pour les 3 positions verticales (voir Figure 4.2).

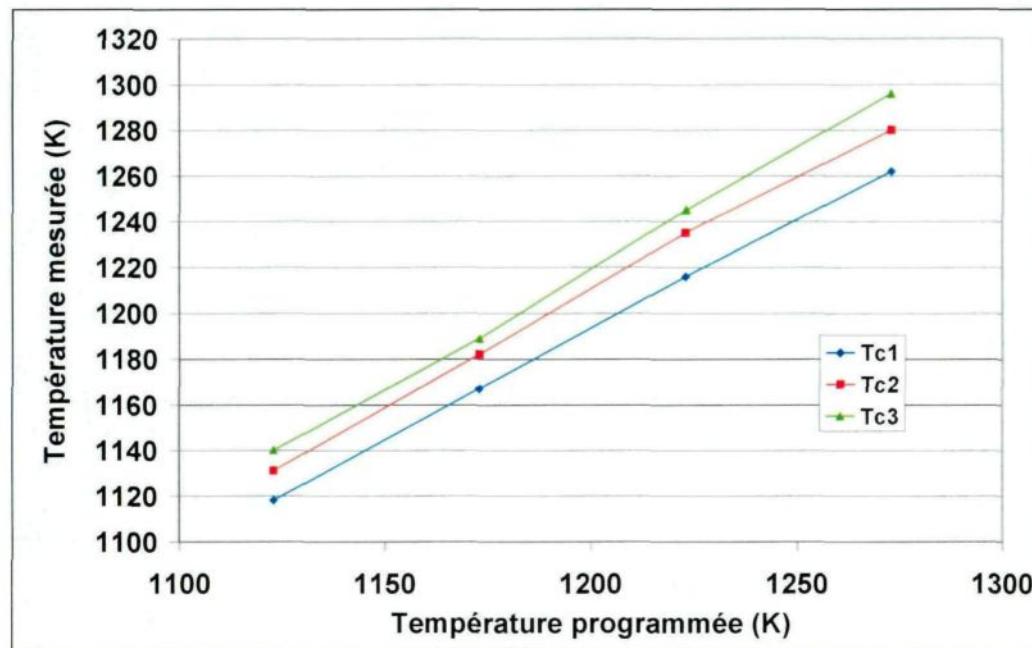


Figure 4.3. Évolution des températures à l'intérieur de l'échantillon pour le creuset utilisé sous CO_2 .

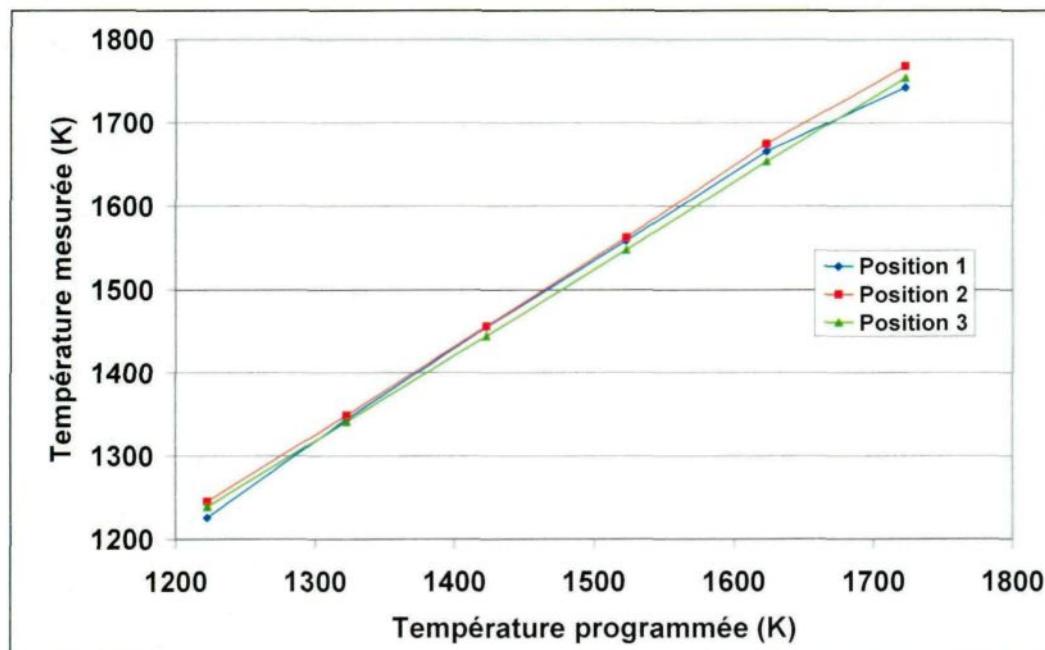


Figure 4.4. Évolution des températures à l'intérieur de l'échantillon pour le creuset utilisé à haute température.

4.5 Conclusions

En se reportant à la Figure 4.3, il existe une différence de température (gradient vertical) entre le fond (T_{c3}) et le haut (T_{c1}) du creuset. Celle-ci s'accroît lorsque la température programmée augmente. Cette différence est de 22 K à 1123 K et de 34 K à 1273 K. Le gradient vertical à cette position est probablement le gradient le plus important à l'intérieur de l'échantillon. De plus, le gradient radial mesuré est du même ordre que le gradient vertical, environ 20 K. Le type de creuset utilisé a été fabriqué pour minimiser les gradients de températures régnant à l'intérieur de l'échantillon.

Malgré ce gradient de température, cette configuration semble être la mieux adaptée à l'obtention de résultats pour les échantillons testés. En effet, un compromis doit être fait entre les limites d'un gradient de température acceptable et la forme à donner au creuset. Conséquemment la température de l'échantillon est déterminée en effectuant une moyenne des températures mesurées à l'intérieur de l'échantillon (Tableau 3.1). Cette température moyenne est donc celle utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques et de la réactivité au CO₂.

Dans le cas des tests effectués à haute température, la Figure 4.4 démontre qu'il existe un gradient vertical plus faible que dans le cas précédent, et cela malgré la température plus élevée. Ceci est relié à la configuration différente des deux creusets. La différence de température est de 19 K à 1223 K et de 25 K à 1723 K. Le gradient radial mesuré est dans le même ordre que le gradient vertical soit

environ 20 K. Ce type de creuset semble être bien adapté aux conditions de température ainsi qu'au type d'analyse effectuée.

Tous les résultats présentés dans cet ouvrage ont été corrigés pour le gradient de température dans l'échantillon.

CHAPITRE 5

Oxydation au CO₂ : modèle cinétique

5.1 *Introduction*

L'oxydation au CO₂ d'un échantillon de produit carboné dépend des conditions sous lesquelles la réaction est effectuée. La forme du creuset, la vitesse de chauffage et la granulométrie de l'échantillon font partie des facteurs influençant la mesure de la réactivité au CO₂.

Des études préliminaires utilisant du coke de pétrole [34,35] ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur la cinétique de réaction d'oxydation (en atmosphère neutre et oxydante) dans un creuset de type « fermé » et un creuset de type « ouvert » tel qu'utiliser dans cette étude.

Les résultats d'une de ces études [34] ont démontré qu'il n'y avait pas de relation entre la granulométrie et la cinétique de réaction en comparant une granulométrie fine (-20+35 mesh, 0,42-0,83 mm) et une granulométrie plus grossière (-8+10 mesh, 1,65-2,36 mm).

Par contre, l'utilisation d'un creuset de type « ouvert » [34, 35] permet l'évacuation plus rapide des gaz émis donnant ainsi lieu à une mesure représentative des paramètres de la cinétique de réaction.

Un taux de chauffage relativement faible ($50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a été utilisé dans la présente étude puisque les résultats d'une étude différents portant sur différents types de cokes verts [35] a démontré que le pourcentage de perte de poids augmente avec la diminution du taux de chauffe.

5.2 Modèle cinétique d'oxydation au CO₂ de produits carbonés

Un modèle cinétique similaire à celui de Zamalloa *et al.* [19] a été utilisé pour aider à l'interprétation des résultats d'oxydation au CO₂. Des résultats obtenus dans le domaine cinétique plutôt que diffusif permettent de valider une méthode et des conditions expérimentales puisqu'un régime cinétique peut être caractérisé par une droite lorsque Ln (k / k₀) en fonction de 1 / T est placé sous forme graphique selon la théorie d'Arrhénius.

D'après la théorie d'Arrhénius, la température influence la constante de vitesse d'une réaction selon l'équation 9. Les paramètres cinétiques k, k₀ et E_a sont alors calculés en portant en graphique Ln (k / k₀) en fonction de 1 / T. L'obtention d'une droite permet d'affirmer qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 1 (section 5.4).

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T)) \quad (9)$$

k : Constante de vitesse de réaction (g / (m²·min))

k₀ : Facteur pré-exponentiel (g / (m²·min))

E_a : Énergie d'activation (J / mol)

R : Constante des gaz parfaits (J / (mol·K))

T : Température (K)

5.3 Méthode de calcul

- A) Pour chacun des 4 plateaux de températures utilisés lors de l'expérience (850, 900, 950 et 1000°C), une perte de masse en gramme par minute est mesurée.
- B) Cette perte de masse est corrigée en soustrayant la perte de masse engendrée par l'oxydation du creuset. La perte de masse du creuset est mesurée en effectuant la même méthode d'oxydation qu'un échantillon mais en utilisant seulement le creuset.
- C) Par la suite, la perte de masse corrigée est exprimée en pourcentage par minute (ou conversion par minute) en la divisant par la masse initiale de l'échantillon.
- D) À partir de la perte de masse corrigée (%/min), les paramètres cinétiques sont calculés en portant en graphique \ln (Perte de masse (%/min)) en fonction de l'inverse de la température en Kelvin ($1 / T$).

5.4 Résultats

Pour la plupart des échantillons analysés entre 850 et 1000°C, les paramètres cinétiques ont pu être déterminés par le graphique de \ln (Perte de masse (%/min)) en fonction de $1/T$. Selon la Figure 5.1, les échantillons de coke calciné en laboratoire à des températures supérieures ou égales à 1300°C sont très peu sensibles à l'oxydation au CO₂ entre 850 et 900°C et les valeurs des paramètres à ces températures n'ont pu être déterminées (sur l'axe des abscisses à environ 0,00085 K⁻¹ pour 850°C et environ 0,000885 K⁻¹ pour 900°C). Notons que les échantillons du présent chapitre sont des échantillons de coke Anacortes ayant subit soit une calcination en laboratoire ou une calcination industrielle. Dernièrement, il est important de se rappeler que la nomenclature utilisée pour décrire la cuisson fait référence à la durée du plateau de cuisson à 1100°C et non de la durée totale de cuisson.

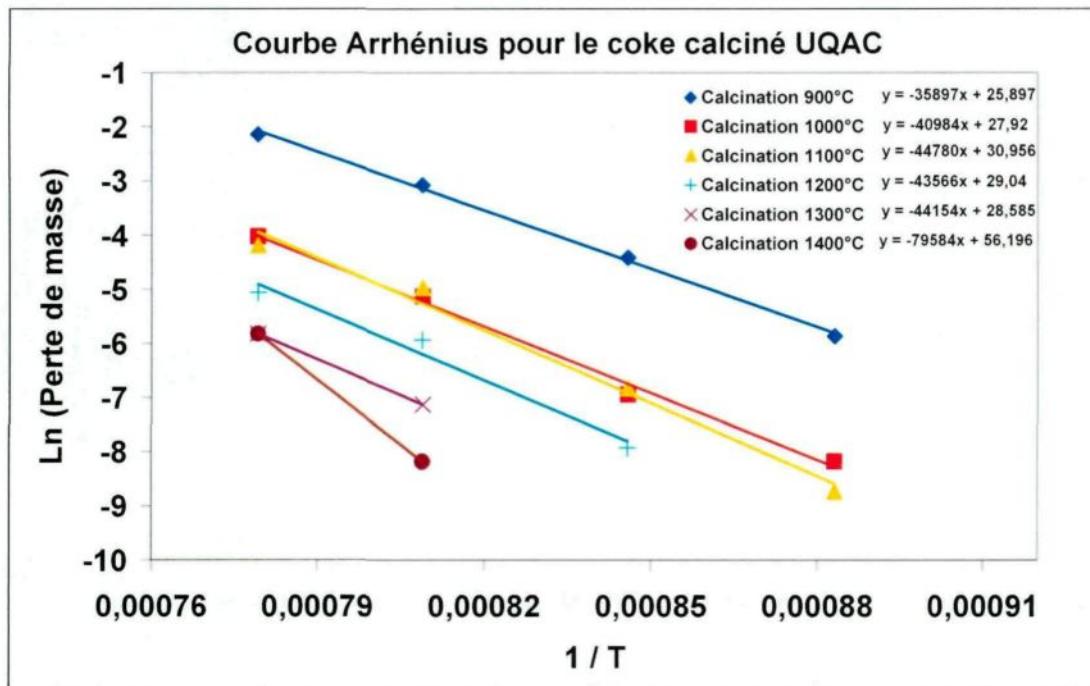


Figure 5.1. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke calcinés en laboratoire.

Les trop faibles réactivités d'un échantillon de coke vert, cuit 19h à 850 et 900°C (Figure 5.4), et d'un échantillon de pâte, faite à partir de coke Anacortes calciné à 1380°C et cuit 5h à 1100°C (Figure 5.5), font en sorte que la mesure de la réactivité est impossible avec le montage utilisé. Pour cette raison, seulement les deux dernières valeurs ont été conservées soient 950 et 1000°C. Par contre, pour un coke Anacortes avec une calcination industrielle, une réactivité plus grande permet de déterminer les paramètres cinétiques entre 850 et 1000°C, Figures 5.2 et 5.3. Les Figures 5.6 à 5.10 permettent toutes de déterminer les paramètres cinétiques entre 850 et 1000°C.

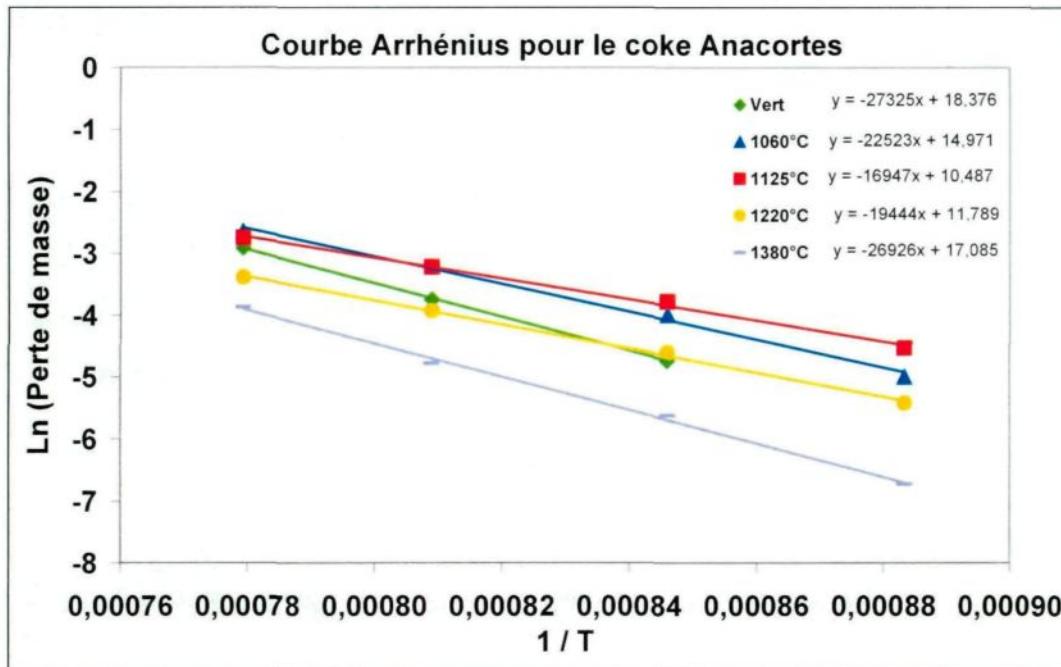


Figure 5.2. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke calciné industriellement (sans cuisson).

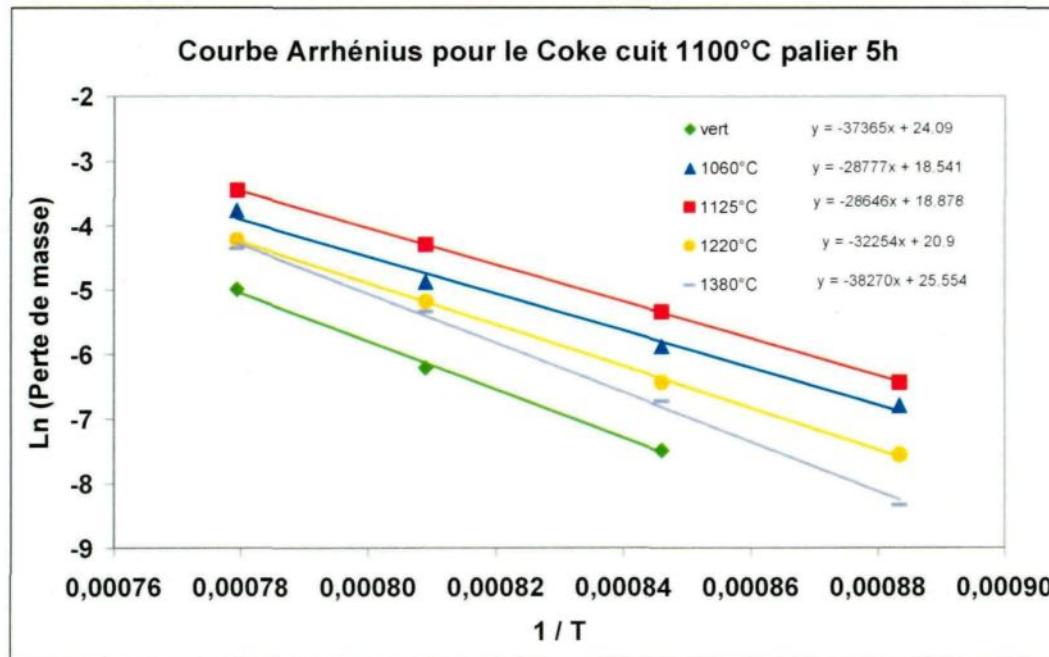


Figure 5.3. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke cuit 5h à 1100°C.

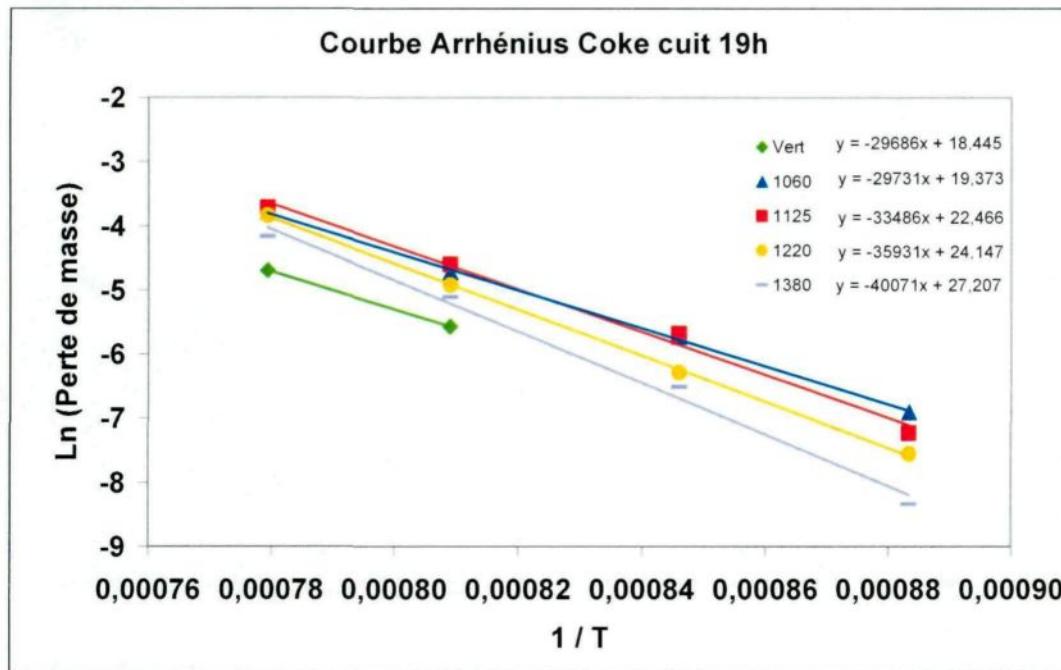


Figure 5.4. Courbes Arrhenius pour des échantillons de coke cuit 19h à 1100°C.

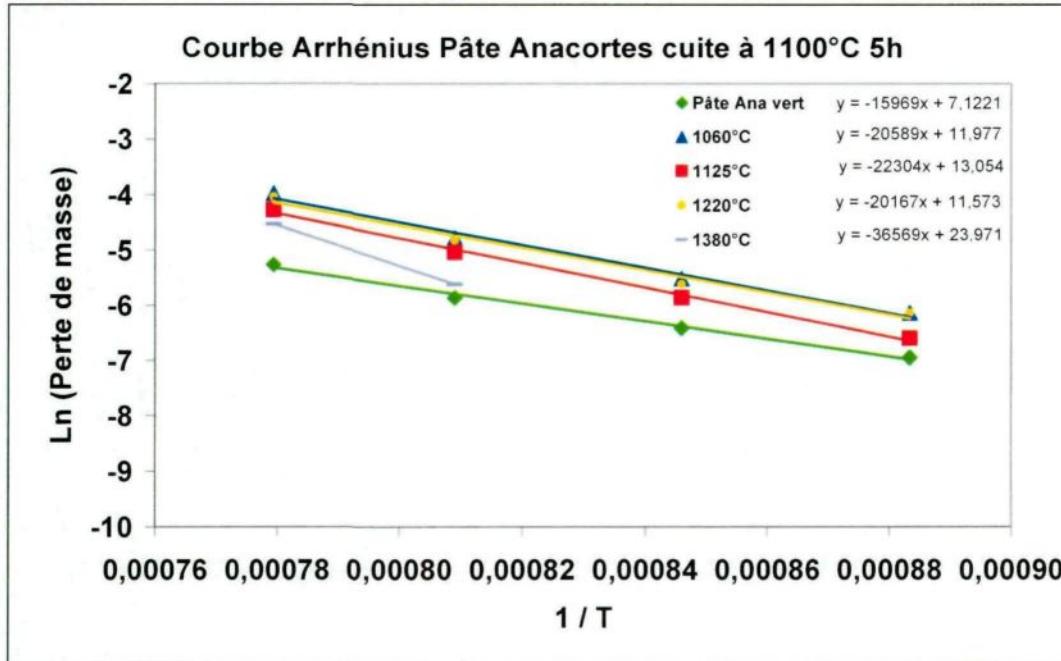


Figure 5.5. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 5h à 1100°C.

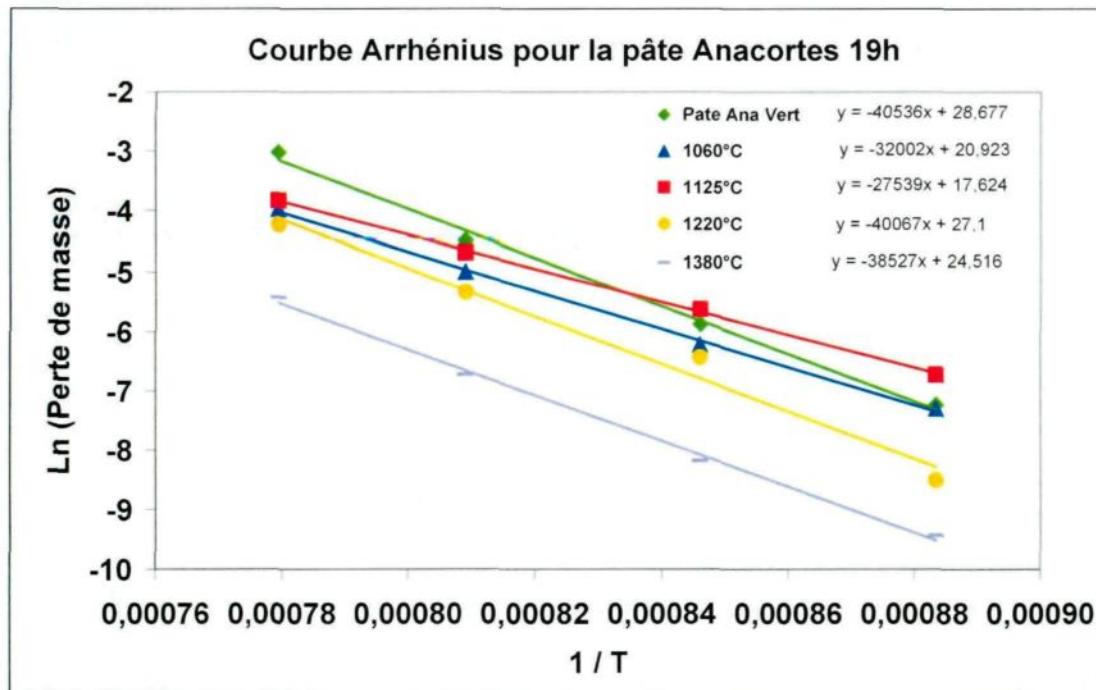


Figure 5.6. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 19h à 1100°C.

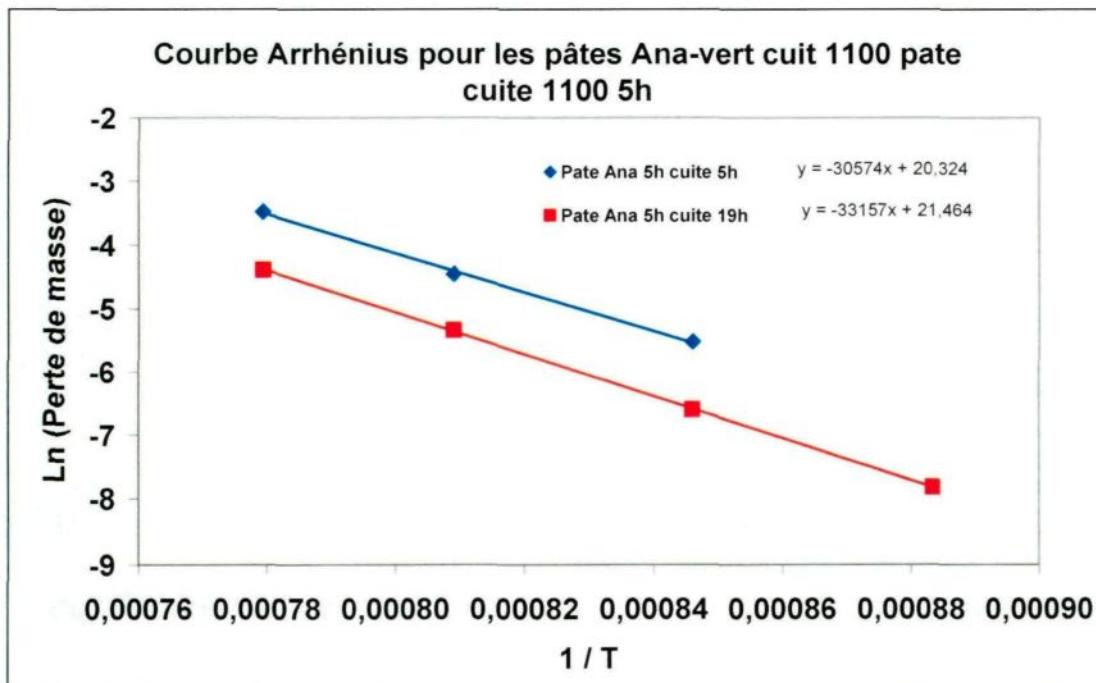


Figure 5.7. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes recuites 5h à 1100°C.

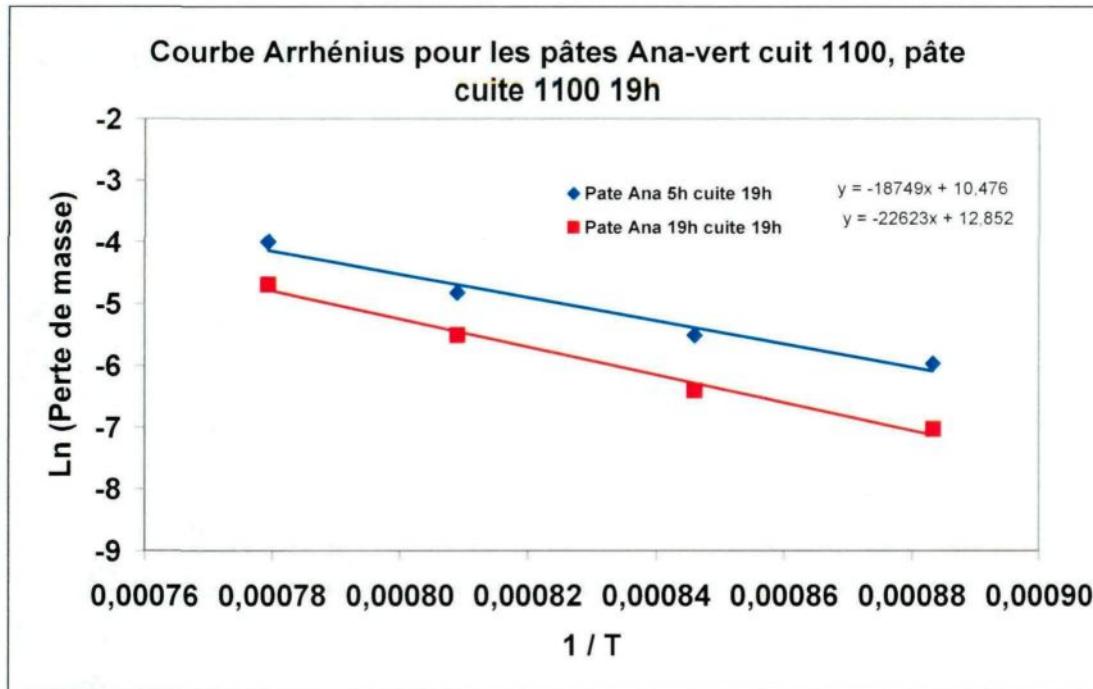


Figure 5.8. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes recuites 19h à 1100°C.

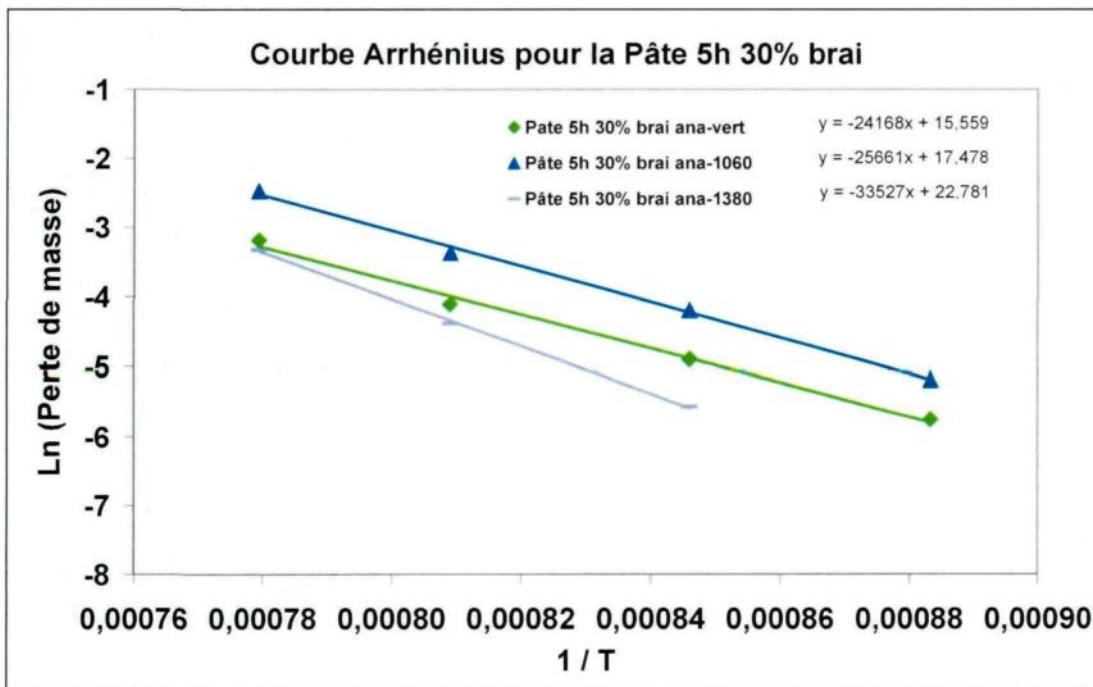


Figure 5.9. Courbes Arrhenius pour des échantillons de pâtes cuites 5h à 1100°C avec 30% de brai.

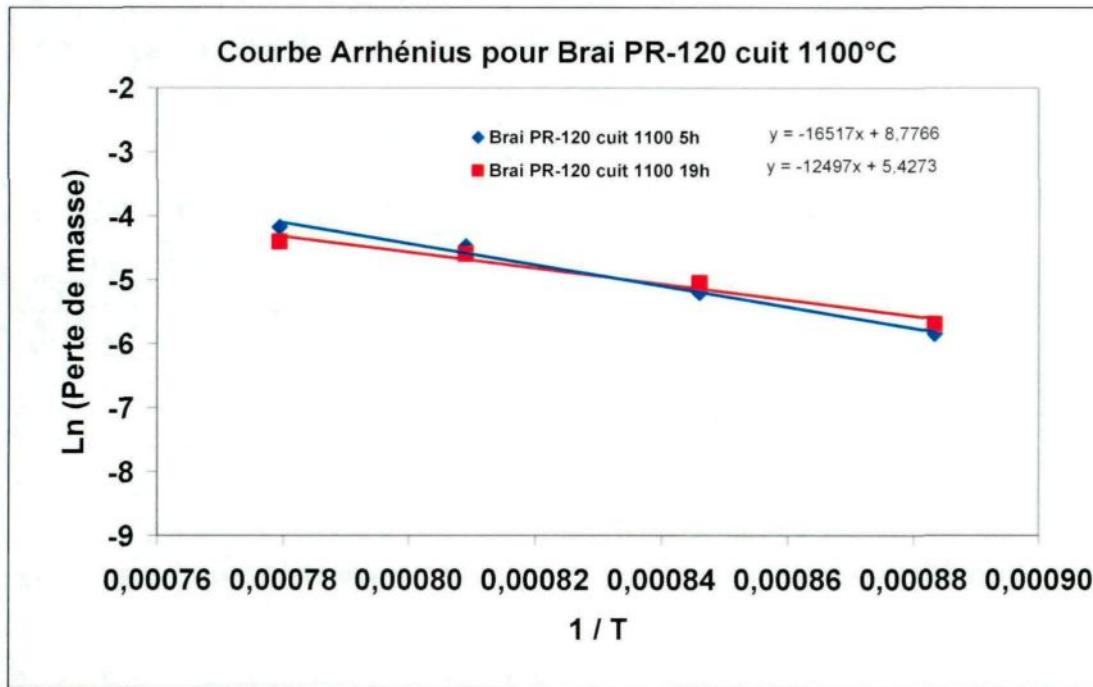


Figure 5.10. Courbe Arrhenius pour des échantillons de brai cuits à 1100°C.

Finalement, en testant 5 creusets contenant le même type d'échantillon, un coke calciné à 1125°C. Les résultats montrent une très bonne reproductibilité (Figure 5.11).

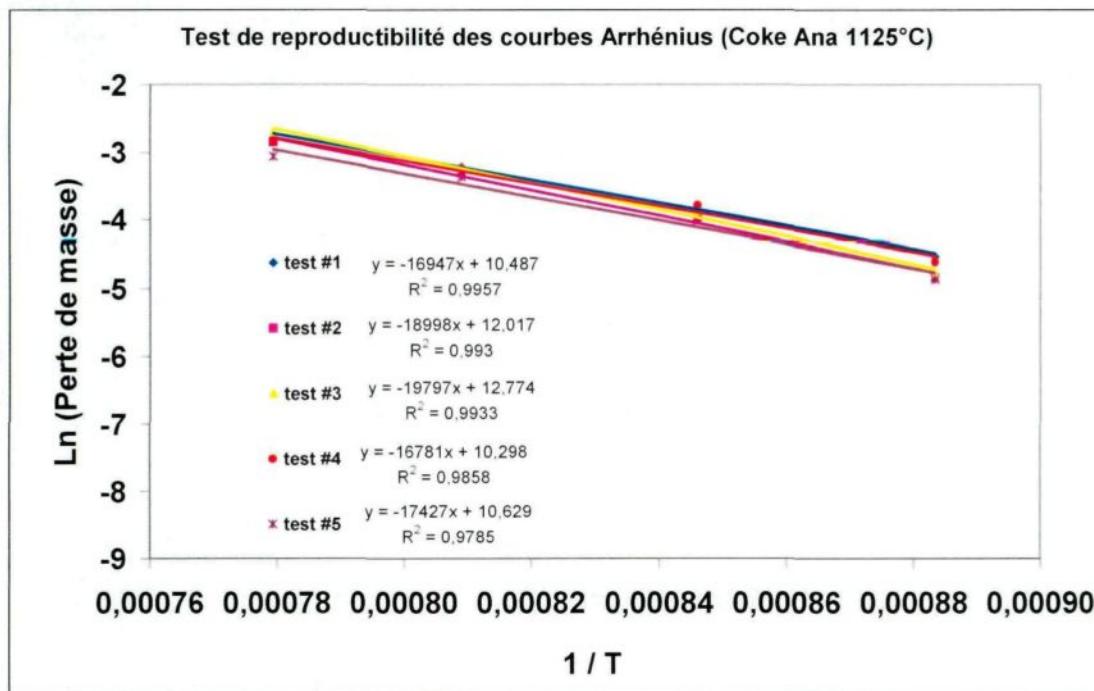


Figure 5.11. Reproductibilité des analyses d'oxydation au CO₂.

Les Tableaux 5.1 et 5.2 présentent les énergies d'activation et les valeurs du facteur pré-exponentiel pour chacun des échantillons de coke et de pâte Anacortes de calcination industrielle. Pour les échantillons mentionnés précédemment, les valeurs d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel respectifs ont été calculées à partir des 2 dernières températures mesurées, c'est-à-dire 950 et 1000°C.

Tableau 5.1. Énergies d'activation pour les échantillons de coke et pâte Anacortes de calcination industrielle.

T° de calcination (°C)	Énergies d'activations (kJ/mol)											
	Coke	Coke 5h	Coke 19h	Pâte 5h	Pâte 19h	Pâte 30% Brai 5h	Brai PR-120 5h	Brai PR-120 19h	Pâte 5h coke 5h	Pâte 5h coke 19h	Pâte 19h coke 5h	Pâte 19h coke 19h
vert	227,2	310,7	246,8*	304,1	337,0	200,9	137,3	103,9	254,2	275,7	155,9	188,1
1060	187,3	239,3	247,2	167,7	266,1	213,4						
1125	140,9	238,2	278,4	185,4	229,0							
1220	161,7	268,2	298,7	171,2	333,1							
1380	223,9	318,2	333,2	132,8*	320,3	278,8						

*Valeurs calculés à partir d'une droite à deux points.

Tableau 5.2. Facteurs pré-exponentiels pour les échantillons de coke et pâte Anacortes de calcination industrielle.

T° de calcination (°C)	Facteurs Pré-Exponentiels (g/m ² min)											
	Coke	Coke 5h	Coke 19h	Pâte 5h	Pâte 19h	Pâte 30% Brai 5h	Brai PR-120 5h	Brai PR-120 19h	Pâte 5h coke 5h	Pâte 5h coke 19h	Pâte 19h coke 5h	Pâte 19h coke 19h
vert	18	24	18*	24	29	16						
1060	15	19	19	12	21	17						
1125	10	19	22	13	18							
1220	12	21	24	12	27							
1380	17	26	27	7*	25	23						

*Valeurs calculés à partir d'une droite à deux points.

Selon les résultats du Tableau 5.1, on remarque pour chacune des températures de calcination en comparaison avec le coke que les échantillons de coke cuit et les échantillons de pâtes subissent généralement une augmentation de leurs énergies d'activation lors de la cuisson. La durée du palier de cuisson affecte aussi les énergies d'activation vers des valeurs plus élevées. Ceci est attribuable au fait que le traitement thermique, en l'occurrence la cuisson à 1100°C, confère au coke une structure cristalline plus élevée combiné à une surface spécifique plus faible, diminuant ainsi sa réactivité au CO₂. Le même comportement est aussi observé pour les facteurs pré-exponentiels au Tableau 5.2. Ces affirmations seront traitées plus en détail au Chapitre 6.

Les Tableaux 5.3 et 5.4 présentent les énergies d'activation et les valeurs du facteur pré-exponentiel pour chacun des échantillons de coke Anacortes calciné en laboratoire. Ici, les valeurs des énergies d'activation et les valeurs du facteur pré-exponentiel pour un échantillon calciné à 1300°C et un autre à 1400°C ont été calculées à partir des 2 dernières températures mesurées, soit à 950 et 1000°C.

Tableau 5.3. Énergies d'activation pour les échantillons de coke Anacortes calciné en laboratoire (sans cuisson).

T° de calcination (°C)	Énergie d'activation (kJ/mol)
	Coke UQAC
vert	227,2
900	299,2
1000	340,8
1100	372,3
1200	362,2
1300	367,1*
1400	661,7*

*Valeurs calculés à partir d'une droite à deux points.

Tableau 5.4. Facteurs pré-exponentiels pour les échantillons de coke Anacortes calciné en laboratoire (sans cuisson).

T° de calcination (°C)	Facteur pré-exponentiel (g/m ² min)
	Coke UQAC
vert	18
900	26
1000	28
1100	31
1200	29
1300	29*
1400	56*

*Valeurs calculés à partir d'une droite à deux points.

En examinant les Tableaux 5.3 et 5.4 on note qu'il y a généralement une augmentation des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels en fonction de la température de calcination. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que le comportement du coke calciné en industrie est bien différent de celui calciné en laboratoire. À cet effet, on note que les énergies d'activation du coke calciné en industrie diminuent jusqu'à 1125 °C pour ensuite augmenter jusqu'à 1380 °C. Il en est tout autrement pour le coke calciné en laboratoire où l'on remarque généralement une augmentation de l'énergie en fonction de la température de calcination. Les mêmes tendances sont notées pour les facteurs pré-exponentiels. La température de calcination affecte donc la réactivité au CO₂ en rendant le coke moins réactif plus la température de calcination augmente. Ces affirmations seront traitées plus en détail au Chapitre 6.

5.5 Conclusions

Selon les résultats obtenus, les échantillons suivent un régime cinétique. L'équation d'Arrhénius utilisée permet d'établir que les échantillons suivent une réaction d'oxydation en régime cinétique (ordre 1) puisque le logarithme de la perte de masse en fonction de l'inverse de la température donne une droite aux conditions et aux températures utilisées. Cependant, pour 4 échantillons, une trop faible réactivité aux conditions utilisées ne permet pas de conclure sur l'ordre de la réaction. Les résultats montrent une très bonne reproductibilité de la méthode au niveau des analyses d'oxydation au CO₂.

La température de calcination affecte la réactivité au CO₂ en rendant le coke généralement moins réactif plus la température de calcination augmente. La durée du palier de cuisson affecte aussi les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels vers des valeurs plus élevées (réactivité au CO₂ moins grande). Ceci est attribuable au fait que la cuisson confère au coke une structure cristalline plus élevée combiné à une surface spécifique plus faible, diminuant ainsi sa réactivité au CO₂.

CHAPITRE 6

Réactivité au CO₂ : Effet du niveau de calcination et de cuisson du coke de pétrole

6.1 *Introduction*

Si le creuset est trop réactif lorsque comparer à l'échantillon, il empoisonne ce dernier par adsorption de CO à la surface de l'échantillon [12, 14, 20], et ainsi l'acquisition de résultats significatifs est compromise. La Figure 6.1 représente un échantillon empoisonné tandis que la Figure 6.2 représente un échantillon sans empoisonnement. Selon la réaction de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$), la réaction sous des températures et des conditions expérimentales similaires est d'ordre 1. Ainsi le logarithme du taux de réaction en fonction de l'inverse de la température est représenté par une droite. Il est donc important que les creusets soient très peu réactifs par rapport aux échantillons.

Les résultats de réactivité au CO₂ présentés dans ce chapitre comportent des barres d'erreur qui correspondent à l'erreur de la mesure thermogravimétrique. Cette erreur a été déterminée par une analyse de reproductibilité (Figure 5.11) avec un échantillon de coke calciné à 1125°C. L'erreur de la mesure est de 6,3%.

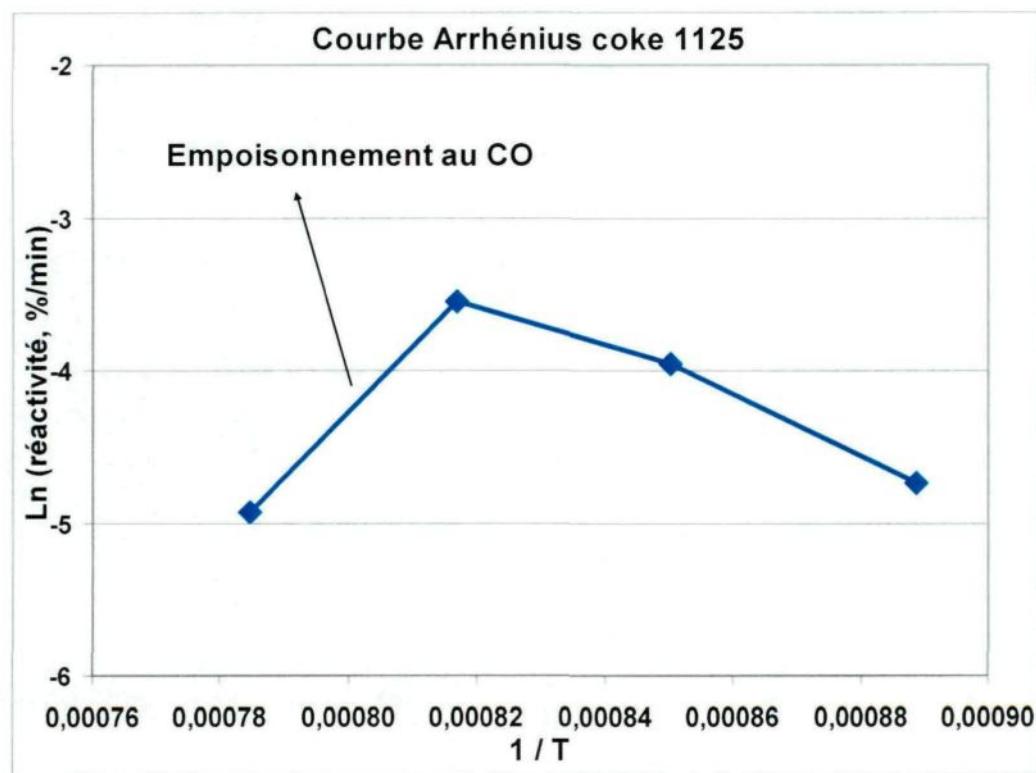


Figure 6.1 Exemple d'empoisonnement au CO et son effet sur la courbe d'Arrhenius.

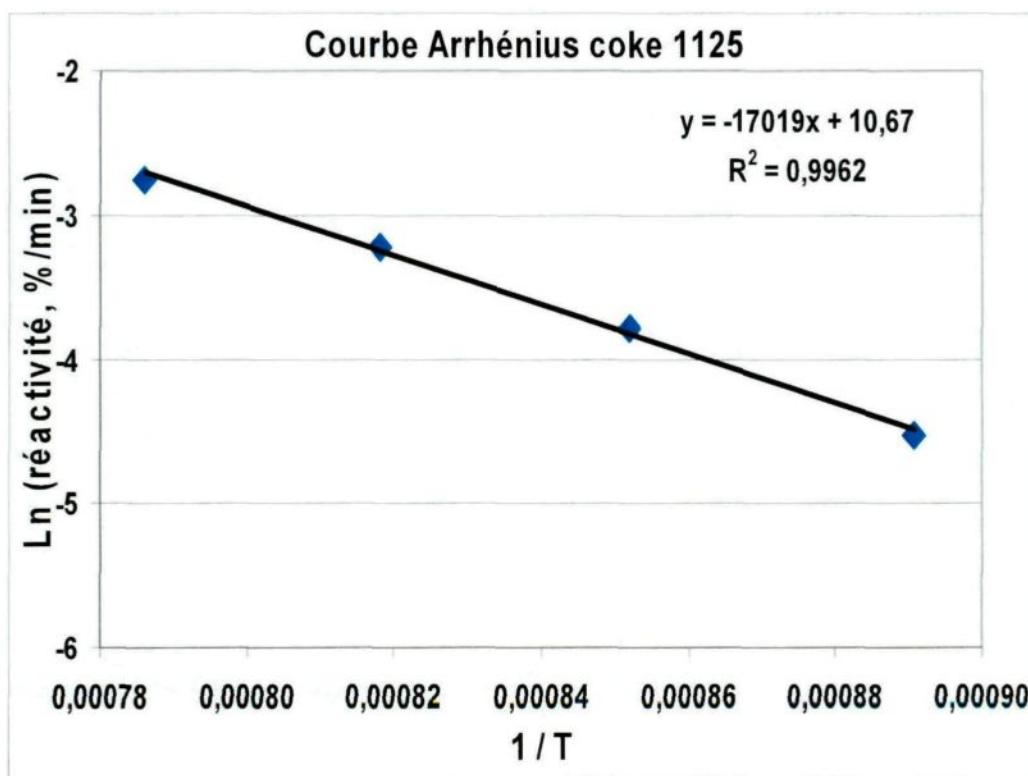


Figure 6.2 Exemple d'une courbe d'Arrhenius sans empoisonnement au CO, tiré des résultats obtenus à la Figure 5.11.

Pour minimiser l'empoisonnement, un traitement double au phosphate d'aluminium est nécessaire (traitement effectué chez le fournisseur Pyrotek®). De plus, le diamètre de la barre de graphite brute doit être similaire au diamètre du creuset lors de la mise en forme, maximisant ainsi la quantité de phosphate d'aluminium imprégnée dans le creuset.

Pour l'oxydation des échantillons, les conditions expérimentales sous CO₂ sont les suivantes :

Creuset :	Type « ouvert »
Type de coke :	Anacortes, -4+8 mesh
Poids de l'échantillon :	25 g
Débit de CO ₂ :	5,4 L/min (à 25°C et 1 atm)
Débit d'aspiration des gaz :	3,2 L/min
Plateau de température :	963°C
Durée d'un plateau :	30 min

6.2 Résumé

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de coke Anacortes, de pâtes formées à partir de coke Anacortes et un brai ayant un point de ramollissement de 120°C. La nomenclature utilisée pour la cuisson des cokes et des pâtes fait référence à la durée du plateau de cuisson à 1100°C. Les réactivités au CO₂ à 963°C ont été déterminées.

Les résultats démontrent que pour les échantillons de coke, la réactivité au CO₂ est reliée à la surface spécifique pour T° < 1200°C. Au-delà de cette température, la réactivité est plutôt associée au Lc qui augmente rapidement à partir de 1200°C.

De plus, la réactivité au CO₂ est reliée à la surface spécifique pour T° < 1100°C pour des échantillons de coke calcinés en laboratoire. Au-delà de cette température, la réactivité est associée au Lc qui augmente rapidement à partir de 1100°C. Le type de calcination et le temps de cuisson semblent affecter la réactivité au CO₂.

Les résultats des échantillons de pâte et de brai démontrent une réactivité au CO₂ liée à la fois à la surface spécifique et à la longueur cristalline à toutes les températures de calcination.

6.3 Résultats thermogravimétriques : Comparaison des échantillons

Les résultats de réactivité au CO₂ sont présentés dans les Tableaux 6.1 et 6.2.

Tableau 6.1. Réactivités au CO₂ des échantillons de coke, de pâte et de brai.

Réactivité %/min			
Coke Anacortes			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	0,0236	0,0020	0,0038
1060	0,0403	0,0076	0,0088
1125	0,0400	0,0136	0,0100
1220	0,0196	0,0056	0,0072
1380	0,0084	0,0048	0,0060
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	0,0028	0,0112
1060	-	0,0084	0,0068
1125	-	0,0064	0,0092
1220	-	0,0080	0,0048
1380	-	0,0036	0,0012
Pâte (30% brai) faite à partir de coke Anacortes			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	0,0164	-
1060	-	0,0344	-
1125	-	-	-
1220	-	-	-
1380	-	0,0124	-
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes recuit 5h à 1100°C			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	0,0116	0,0048
Pâte (50% brai) faite à partir de coke Anacortes recuit 19h à 1100°C			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Vert	-	0,0080	0,0040
Brai PR-120			
T° calcination	Sans cuisson	Cuisson 5h 1100°C	Cuisson 19h 1100°C
Brai	-	0,0114	0,0100

Tableau 6.2. Réactivités au CO₂ pour des échantillons de coke calciné en laboratoire (sans cuisson).

Réactivité %/min	
Coke Anacortes	
T° calcination	Calcination UQAC
900	0,0236
1000	0,0461
1100	0,0059
1200	0,0069
1300	0,0026
1400	0,0008
1500	0,0003

6.3.1 Pour le coke

À la Figure 6.3, une comparaison entre la réactivité au CO₂ et la surface spécifique de l'échantillon (avant oxydation) est présentée. À des températures ≤ 1220°C, les deux paramètres semblent varier d'une façon similaire. Au-delà de cette température, la réactivité semble être plutôt associée à la longueur cristalline (Lc) qui évolue rapidement tel que démontré dans le graphique de la longueur cristalline Lc en fonction de la température de calcination (Figure 6.4).

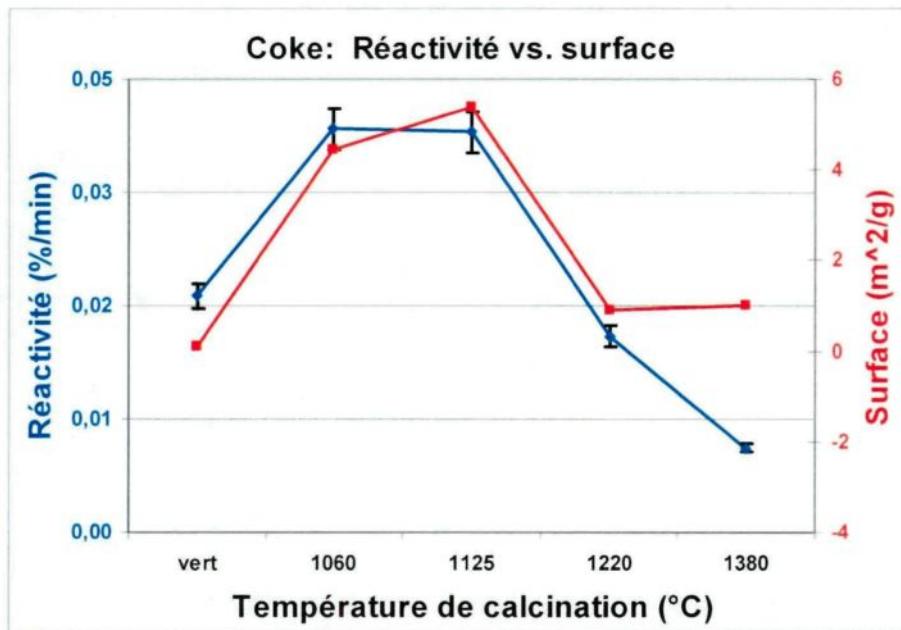


Figure 6.3. Réactivité au CO_2 et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke (sans cuisson).

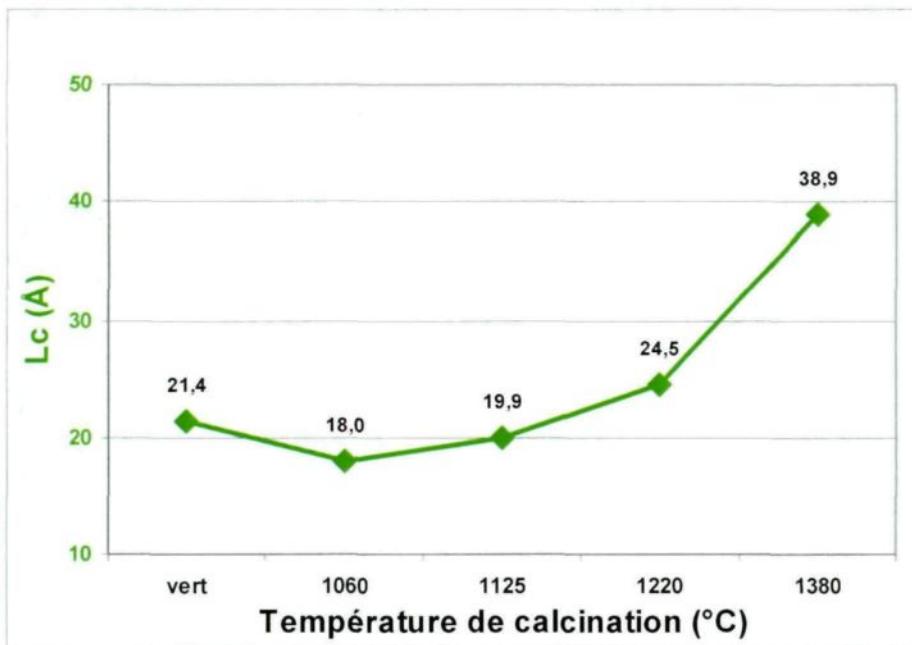


Figure 6.4. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke (sans cuisson).

En effet, il semble y avoir une augmentation importante du Lc pour l'échantillon de coke calciné à 1380°C . Cette augmentation de Lc a pour effet de diminuer la réactivité au CO_2 (Figure 6.3). A ce niveau, les molécules de carbone étant de type aromatique dû à l'intensification de la graphitisation, l'énergie nécessaire pour l'oxydation est très élevée rendant ainsi la vitesse de réaction beaucoup plus lente à 960°C .

Les échantillons de coke cuits durant 5h à 1100°C permettent de mesurer l'effet d'une cuisson prolongée sur la réactivité tel que présenté à la Figure 6.5. Il est important de comprendre que la cuisson des échantillons de coke permet de mesurer l'effet de cette cuisson sur la réactivité au CO_2 . Le but est de comparer les effets du coke et du brai sur la réactivité de l'anode.

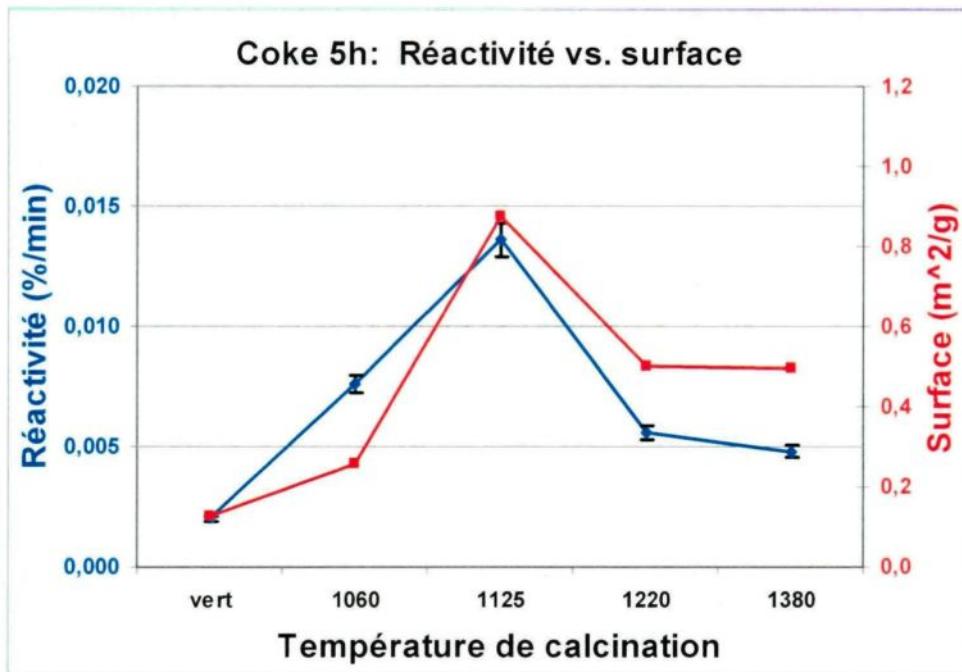


Figure 6.5. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke cuit 5h.

À des températures $\leq 1220^\circ\text{C}$, la réactivité au CO₂ et la surface spécifique semblent varier de façon similaire. Au-delà de cette température de calcination, la faible baisse de réactivité ne peut s'expliquer uniquement que par la surface spécifique puisqu'elle ne varie pas entre 1220 et 1380°C. Cette baisse de réactivité semble plutôt être associée à l'augmentation de la longueur cristalline (Figure 6.6.)

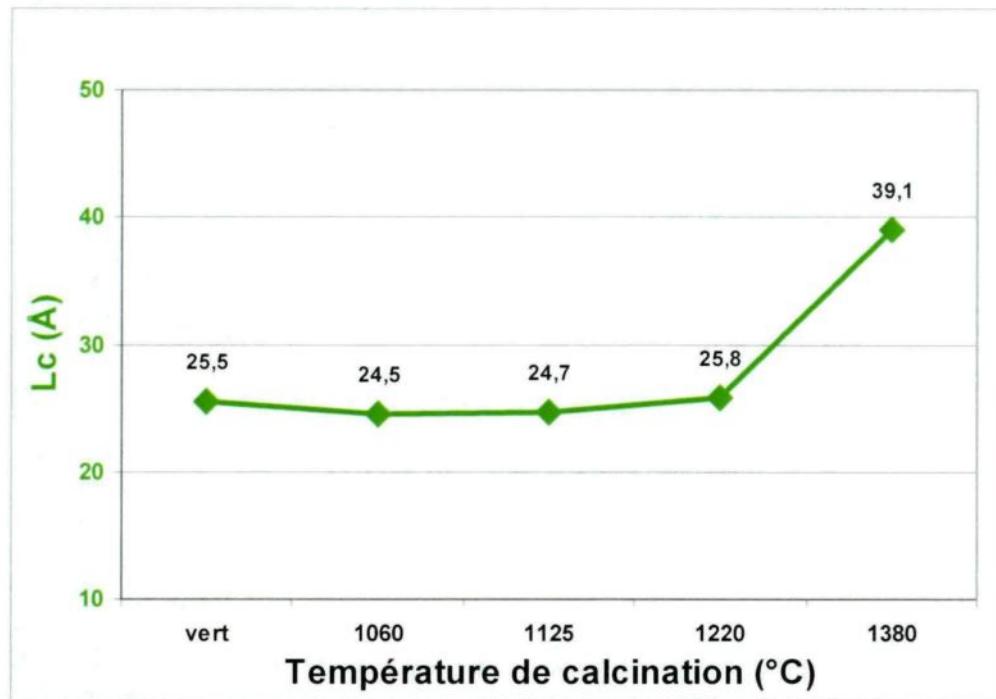


Figure 6.6. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke cuit 5h.

La même tendance que la cuisson de 5 h est observée pour une cuisson de 19h selon les Figures 6.7 et 6.8.

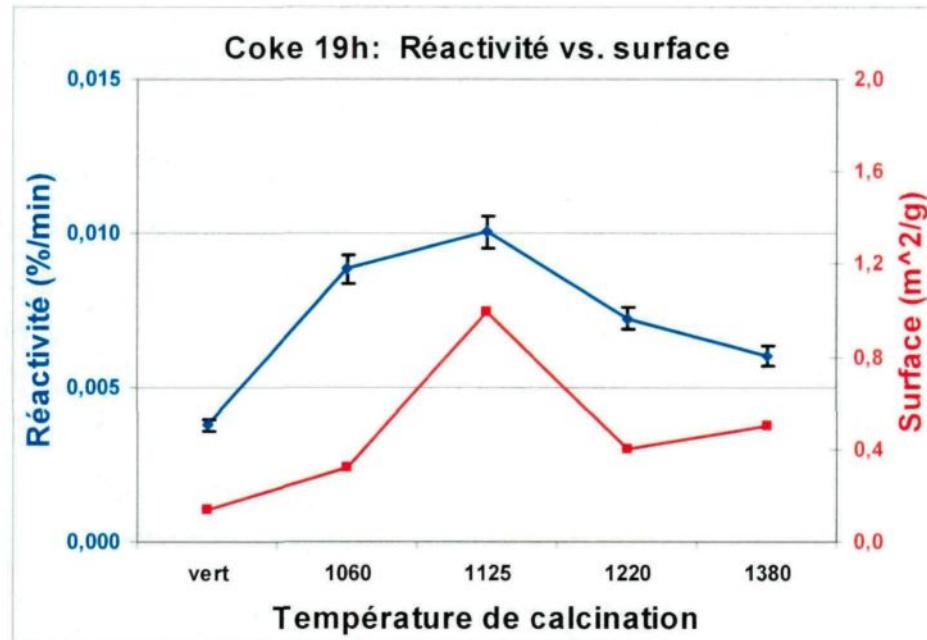


Figure 6.7. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke cuit 19h.

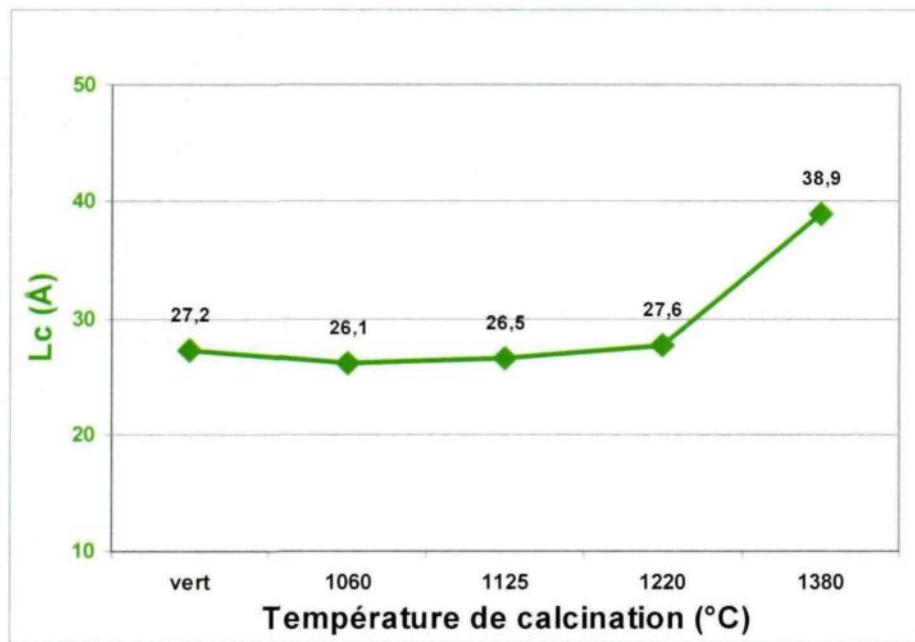


Figure 6.8. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke cuit 19h.

Une calcination effectuée dans le système de thermogravimétrie (UQAC) a été réalisée pour évaluer l'effet du type de calcination sur les propriétés du coke. La Figure 6.9 montre l'effet de la surface spécifique sur la réactivité au CO₂. Ici aussi, la réactivité est associée à la surface spécifique. Par contre l'échantillon calciné à 1000°C devrait être plus réactif étant donné sa surface plus grande que l'échantillon de coke calciné à 1100°C (voir Tableau 6.3). Ceci est explicable par le fait qu'à des températures inférieures à 1100°C, les réactions de craquage émettent une importante quantité de méthane et d'hydrogène et ce transfert de masse empêche l'oxydation de l'échantillon par le CO₂. À 1100°C, la quantité de méthane et d'hydrogène est moins importante qu'à des températures inférieures [35].

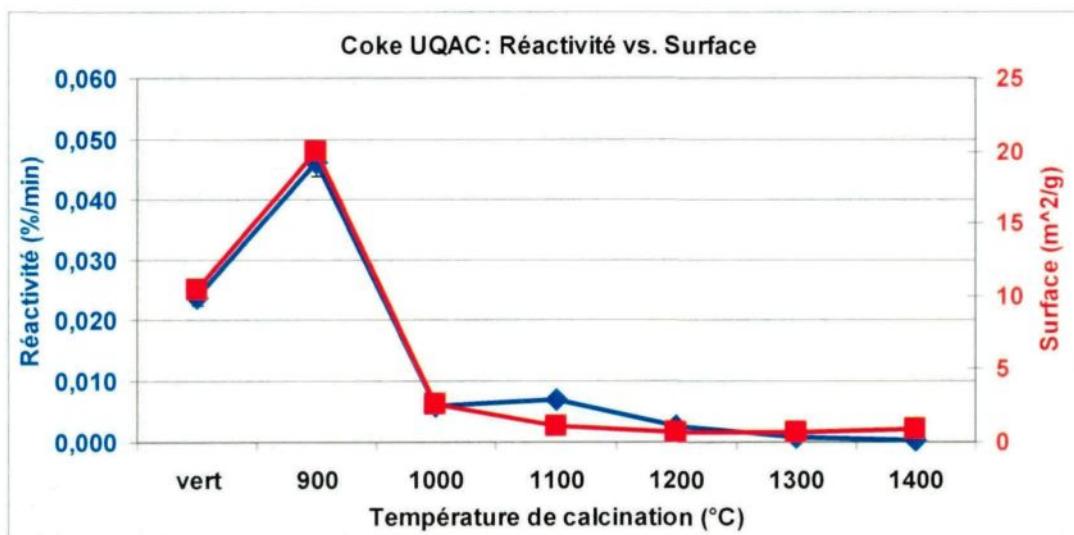


Figure 6.9. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire (sans cuisson).

Tableau 6.3 Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire (sans cuisson).

Coke UQAC	Réactivité à 960°C %/min	Surface m ² /g
vert	0,0236	10,45
900	0,0461	19,96
1000	0,0059	2,53
1100	0,0069	1,07
1200	0,0026	0,62
1300	0,0008	0,64
1400	0,0003	0,87

Selon le Tableau 6.3, la longueur cristalline influence la réactivité au CO₂ puisque qu'il se produit une diminution constante de la réactivité malgré le fait que la longueur cristalline augmente progressivement à partir de 1100°C. À partir de 1100°C, il se produit une augmentation importante du Lc en fonction de la température de calcination qui se traduit par une diminution de la réactivité (Figure 6.10).

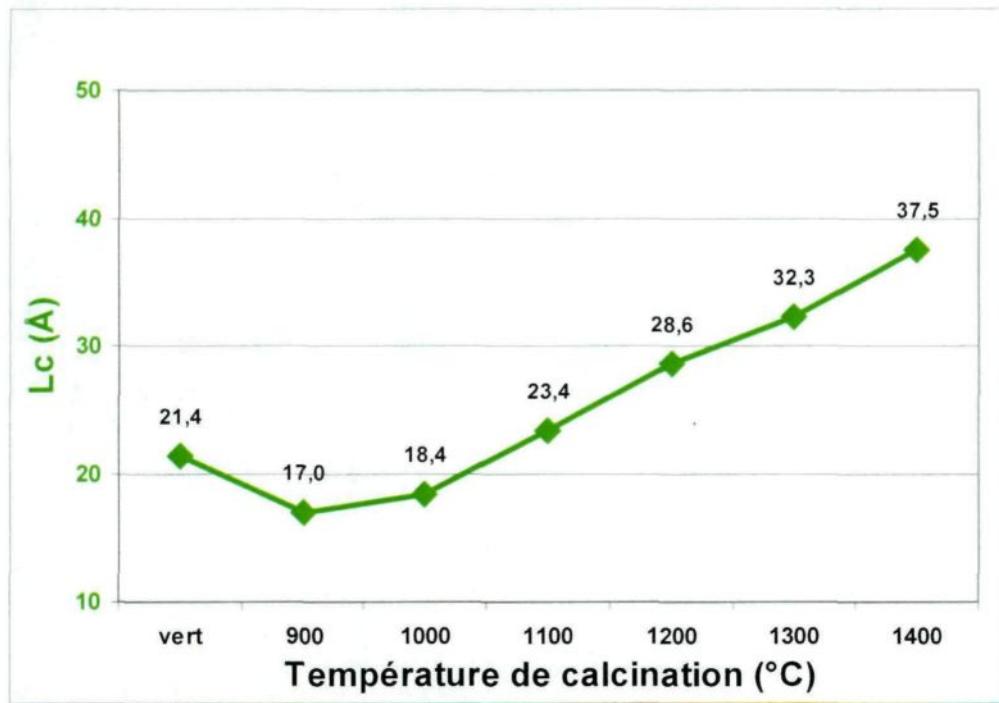


Figure 6.10. Longueur cristalline (Lc) en fonction de la T° de calcination du coke calciné en laboratoire.

Deux régimes distincts apparaissent lorsque la réactivité surfacique est étudiée en fonction de la température (Figure 6.11). A ce niveau il faut considérer que la dévolatilisation d'un échantillon de coke vert se termine à un peu plus de 1000°C (Dubuisson [35]) Ainsi, le premier régime impliquerait une dévolatilisation de l'hydrogène et du méthane issus de la réaction de craquage de l'échantillon. En effet, ces réactions provoquent un transfert de masse important qui empêche l'oxydation de l'échantillon par le CO_2 , tel qu'observé pour les 3 premiers échantillons de la Figure 6.11 (vert, 900°C , 1000°C).

Dans le cas du second régime soit à partir de 1100°C , la réaction de Boudouard serait dominante. Deux phénomènes se retrouvent ainsi en compétition,

la dévolatilisation et la réaction d'oxydation. Conséquemment, il devient alors difficile, aux températures inférieures à 1100°C, de pouvoir caractériser un coke calciné par la réactivité au CO₂ selon la méthode utilisée dans cette étude.

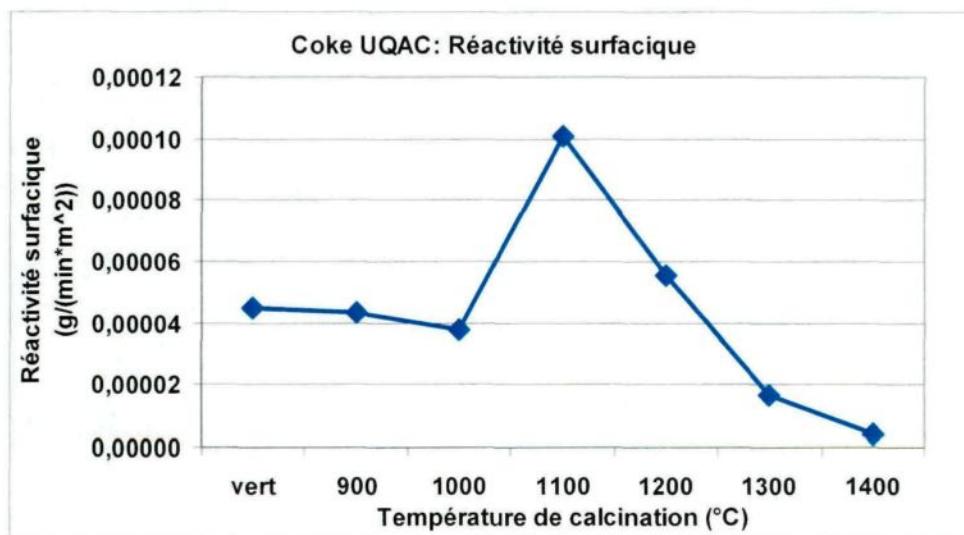


Figure 6.11. Réactivité surfacique en fonction de la température de calcination du coke calciné en laboratoire.

Par ailleurs, une diminution importante de la surface spécifique, observée à partir de 1000°C (Figure 6.9), pourrait indiquer une densification causée par une réorganisation structurelle des atomes de carbone à la suite de la dévolatilisation.

À partir de 1100°C, la surface spécifique et la longueur cristalline semblent avoir un impact sur la réactivité (Figures 6.10 et 6.11). Cependant, un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire pour déterminer l'importance relative de chaque propriété.

Le type de calcination et le temps de cuisson font varier la réactivité surfacique du briquetage tel que présenté à la Figure 6.12. Le type de calcination semble avoir un impact important sur la réactivité surfacique, plus particulièrement à hautes températures. La calcination en laboratoire semble limiter la création de micropores à des températures au-delà de 1100°C puisque l'on observe une faible surface spécifique (Tableau 6.3) et une longueur cristalline élevée (Figure 6.10). En comparant le coke cuit 5h avec celui cuit 19h on remarque de façon générale une plus grande réactivité surfacique pour les échantillons de coke 19h, sauf pour l'échantillon à 1125°C. Ceci est précisément attribuable à la non-représentativité de cet échantillon lors de l'analyse de surface (BET).

Par ailleurs, en regardant de plus près la Figure 6.12, on constate que la valeur de la réactivité correspondant au point à une température de 1125°C pour le test utilisant le coke cuit 19h (ligne verte avec des points carré) est trop basse. Si la réactivité était plus élevée dans les mêmes proportions que dans les courbes du coke calciné à l'UQAC (ligne bleue avec des points en losange) et du coke cuit 19h (ligne jaune avec des points triangle), les patterns des graphiques seraient très similaires malgré des niveaux de réactivité très différents.

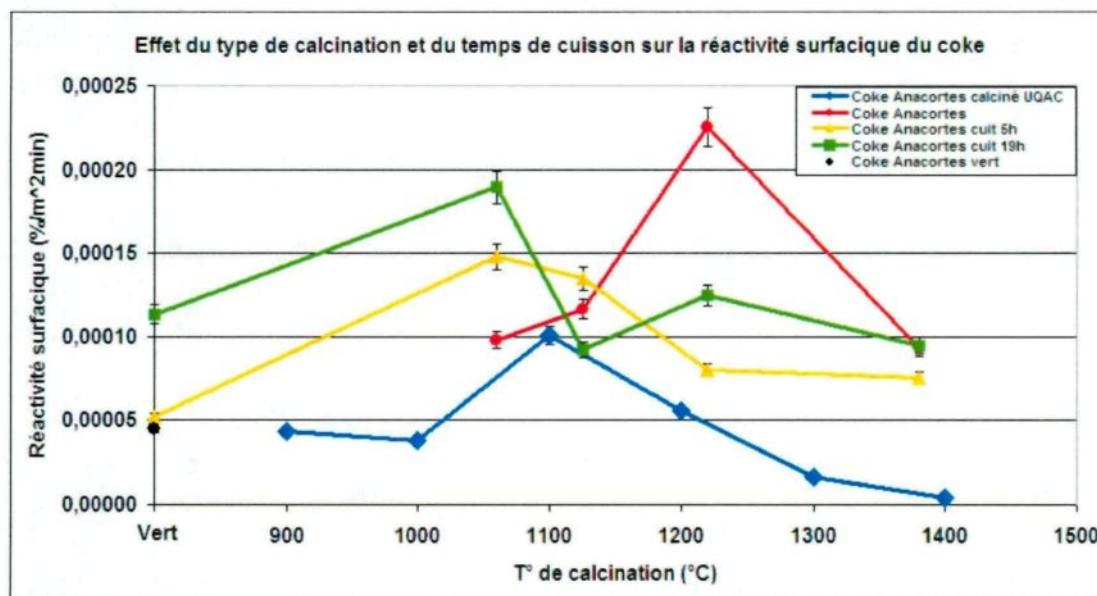


Figure 6.12. Effet du type de calcination et du temps de cuisson sur la réactivité surfacique du coke.

6.3.1.1 Sommaire pour le coke

Les points à retenir pour les échantillons de coke sont les suivants :

- La réactivité au CO₂ est reliée à la surface spécifique pour T° < 1200°C pour des échantillons de coke calciné industriellement. Au-delà de cette température, la réactivité est plutôt associée au Lc qui augmente rapidement à partir de 1200°C.
- La réactivité au CO₂ est reliée à la surface spécifique pour T° < 1100°C pour des échantillons de coke calciné en laboratoire. Au-delà de cette température, la réactivité est plutôt associée au Lc qui augmente rapidement à partir de 1100°C.
- Le temps de cuisson affecte la réactivité au CO₂.
- Le type de calcination influence grandement la réactivité au CO₂.

6.3.2 Pour la pâte et le brai

Les échantillons de pâte et de brai possèdent une réactivité au CO₂, liée à la fois à la surface spécifique et à la longueur cristalline, et cela à toutes les températures de calcination. La réactivité surfacique et la longueur cristalline en fonction de la température de calcination sont présentées à la figure 6.13, et cela pour des échantillons de pâte avec 50% de phase liante (%p/p) et cuits 5h à 1100°C. Il semble que la réactivité est liée à la fois à la surface spécifique et au Lc. En effet, lorsque la réactivité surfacique augmente, la longueur cristalline diminue.

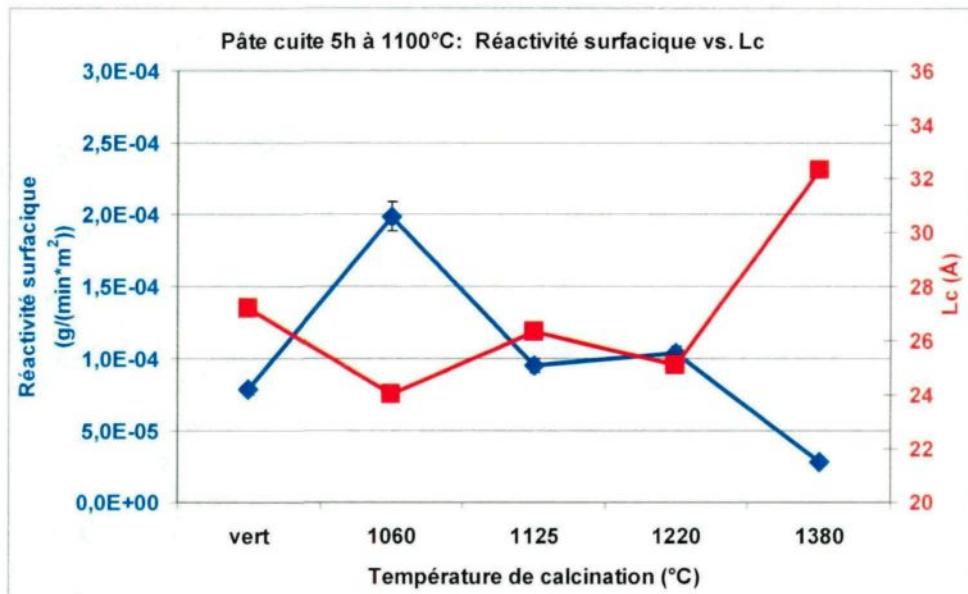


Figure 6.13. Réactivité surfacique au CO₂ et longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C.

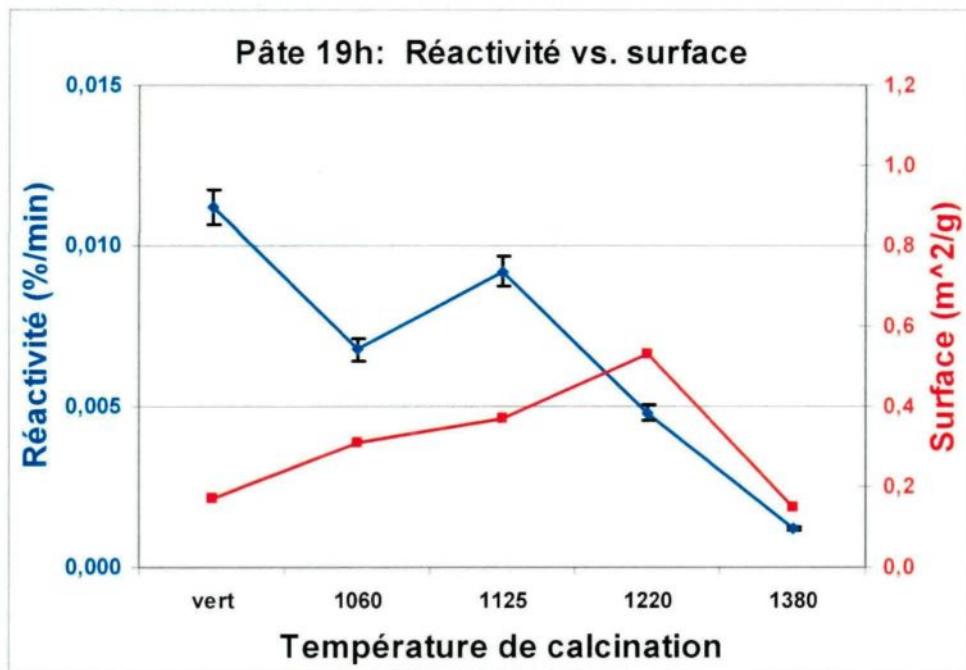


Figure 6.14. Réactivité au CO₂ et surface spécifique en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

Pour un temps de cuisson plus élevé (19h), la réactivité ne suit pas la surface spécifique puisque la surface augmente presque linéairement jusqu'à 1220°C tandis que la réactivité n'augmente pas linéairement (Figure 6.14). La réactivité surfacique en fonction de la température de calcination est présentée à la figure 6.15. La surface et la longueur cristalline (Figure 6.16) ne semblent être reliées à la réactivité au CO₂ car la longueur cristalline est relativement stable jusqu'à 1220°C tandis que la réactivité surfacique diminue fortement entre l'échantillon « vert » et 1060°C.

Ainsi l'interprétation de ces résultats devient très difficile et conséquemment aucune conclusion définitive ne peut être offerte. Plusieurs phénomènes peuvent

amener une si grande variabilité dont entre autres la non-homogénéité des échantillons et l'oxydation d'échantillons lors de la cuisson.

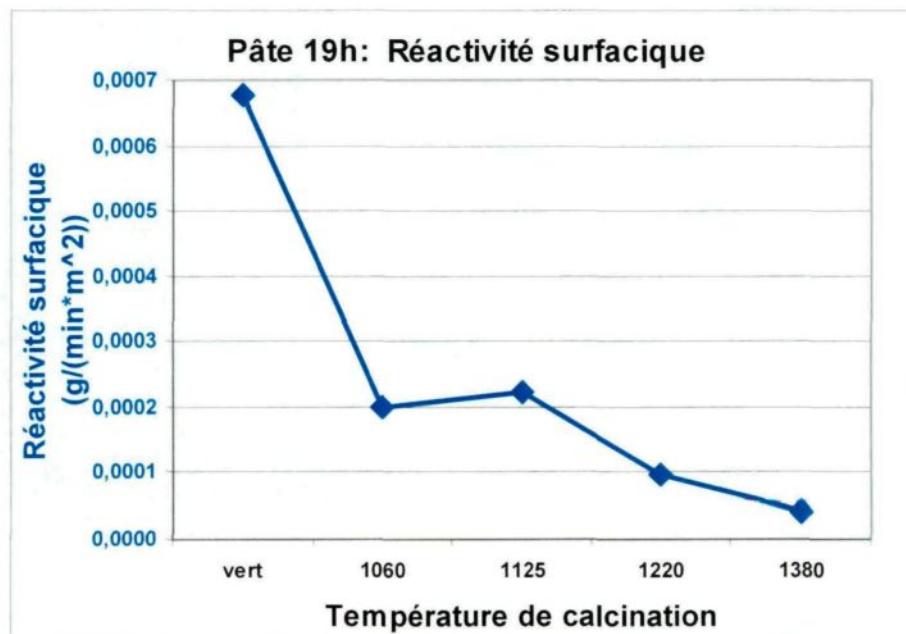


Figure 6.15. Réactivité surfacique en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

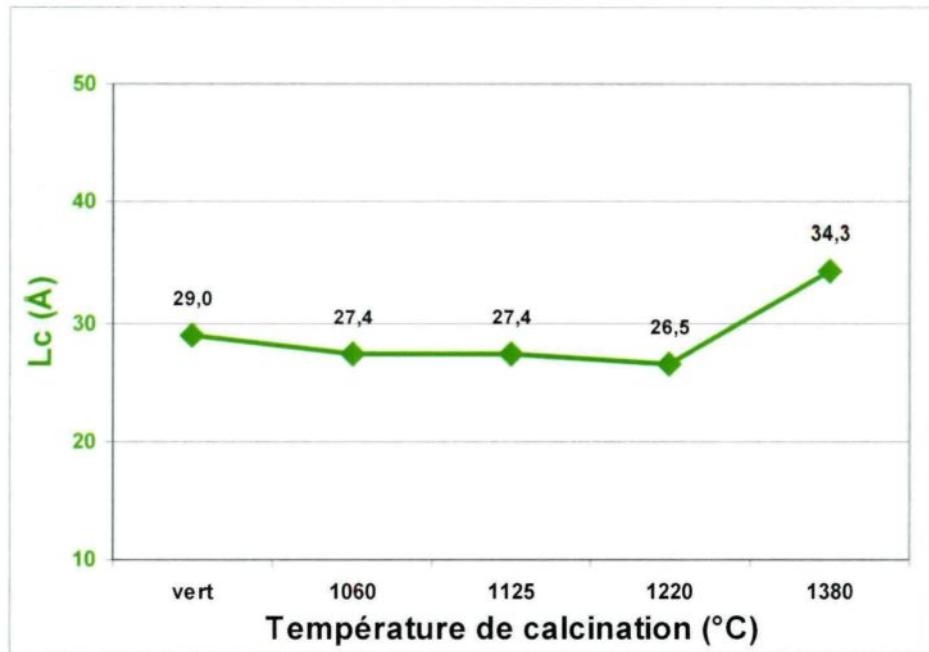


Figure 6.16. Longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C.

Par contre, la réactivité au CO_2 est effectivement liée à la surface spécifique et au L_c pour des échantillons de pâte avec 30% de phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C. (Figure 6.17). Le but ici est de connaître l'effet de la diminution de la quantité de la phase liante dans le mélange sur la réactivité au CO_2 . Puisque la quantité de phase liante diminue dans l'échantillon, la réactivité semble apparentée à celle du coke.

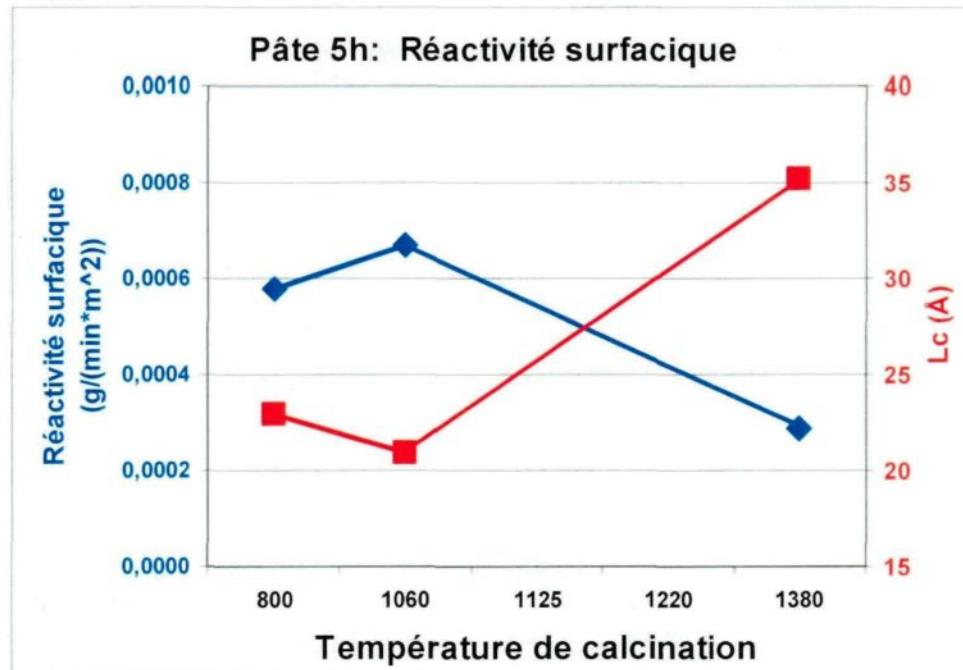


Figure 6.17. Réactivité surfacique au CO₂ et longueur cristalline en fonction de la température de calcination pour de la pâte 30% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C.

Des conclusions similaires peuvent être apportées dans le cas des échantillons de pâtes avec une cuisson de 5h ou 19h fabriqués avec 50% de phase liante et 50% de coke recuit (voir Figures 6.18 à 6.21). Pour le brai cuit à 1100°C pendant 5h ou 19h, les mêmes tendances sont observées (voir Figures 6.22 et 6.23). Il est à noter que pour les échantillons de pâtes et de brai, une très faible différence entre les échantillons a été mesurée mais tous se comportent de la même façon que les échantillons de pâtes faites sans utiliser du coke recuit.

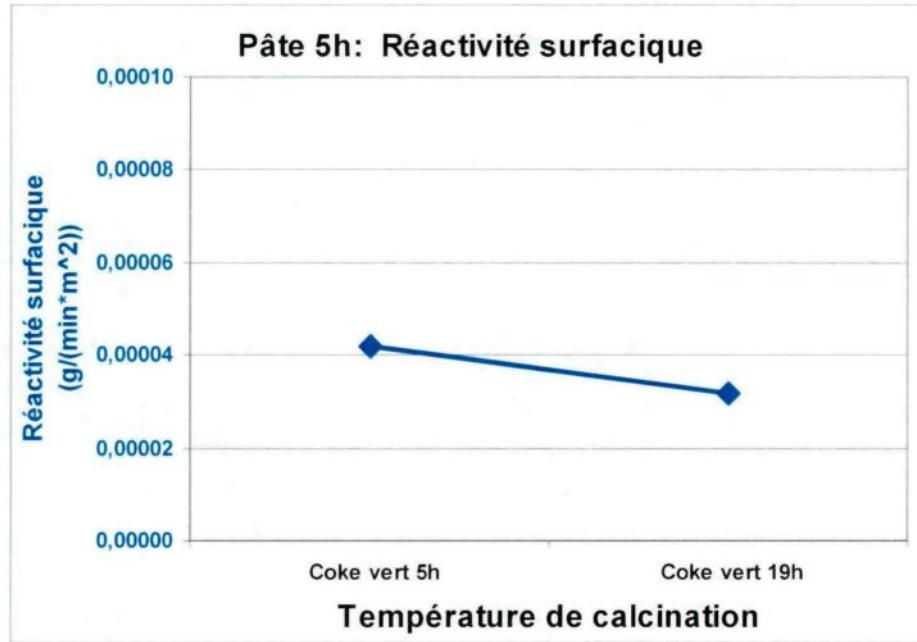


Figure 6.18. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

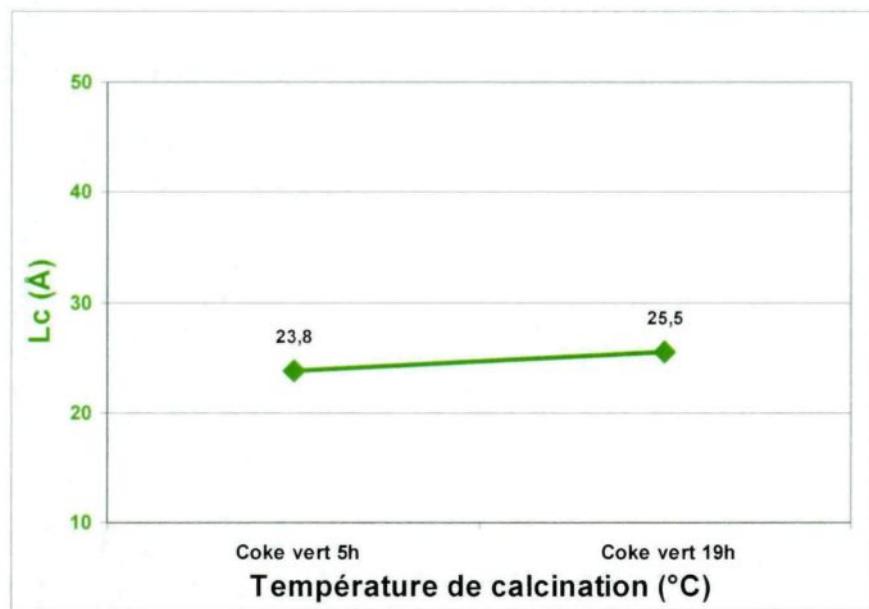


Figure 6.19. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 5h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

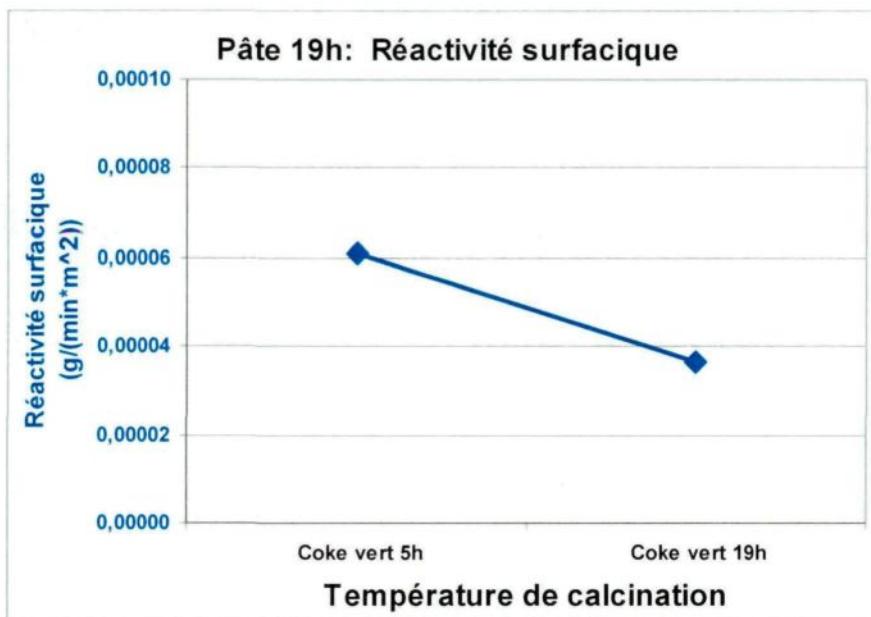


Figure 6.20. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

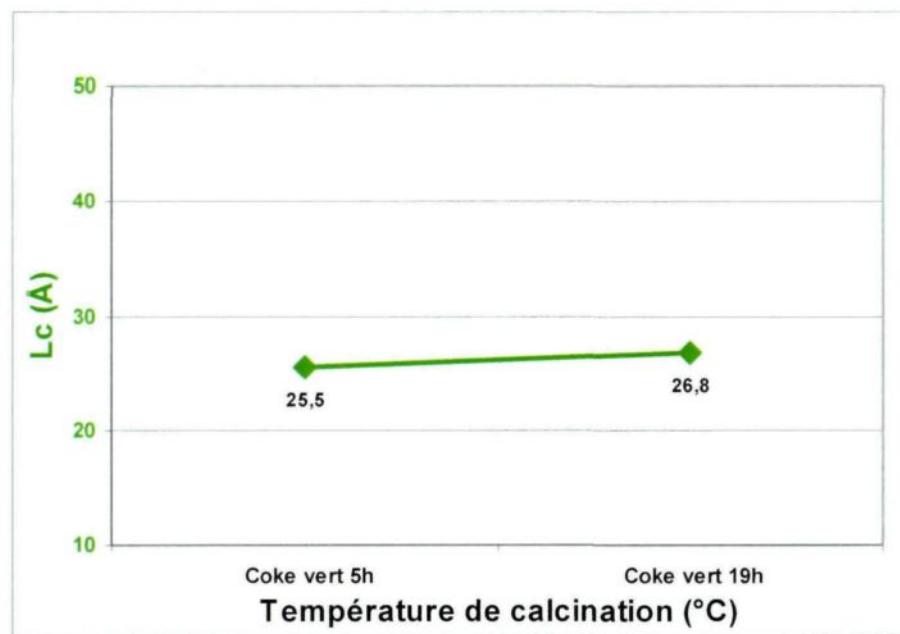


Figure 6.21. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour de la pâte 50% phase liante (%p/p) cuite 19h à 1100°C. La pâte a été fabriquée à partir de coke cuit 5h ou 19h à 1100°C.

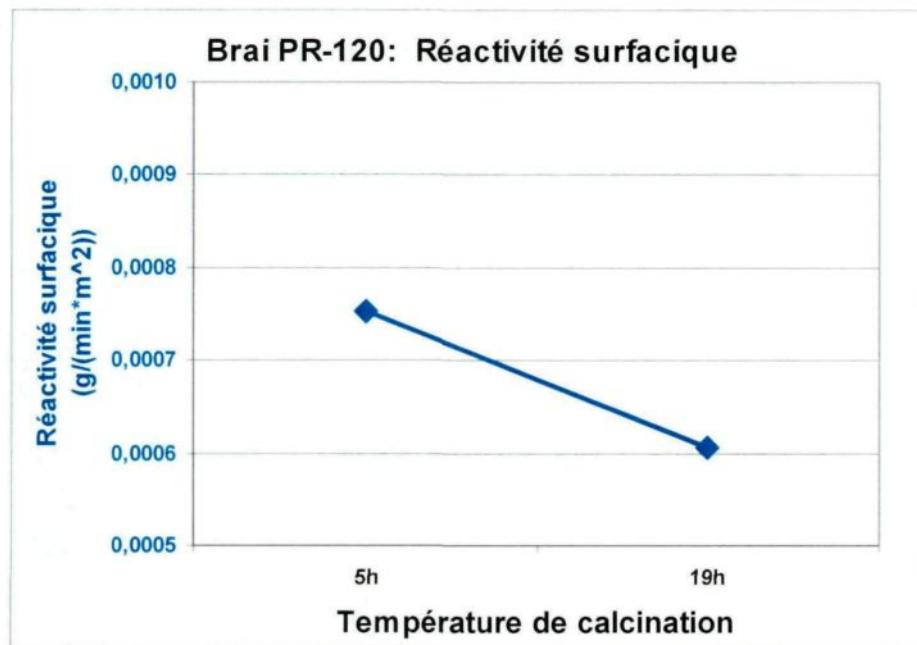


Figure 6.22. Réactivité surfacique en fonction du temps de cuisson pour du brai cuit à 1100°C 5h ou 19h.

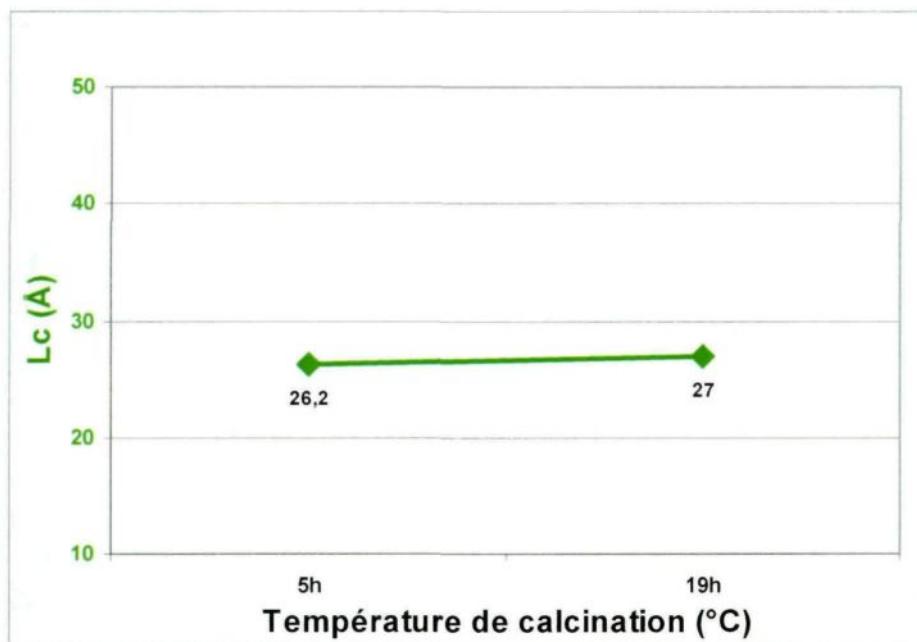


Figure 6.23. Longueur cristalline en fonction du temps de cuisson pour du brai cuit à 1100°C 5h ou 19h.

6.3.2.1 Sommaire pour la pâte et le brai

Pour les échantillons de pâte et de brai, la réactivité au CO₂ est reliée à la surface spécifique et au Lc à toutes les températures. De plus, une diminution de la quantité de phase liante (brai) donne des résultats qui s'apparentent à la réactivité de la phase de remplissage (coke).

6.4 Conclusions

Les essais sur des échantillons de cokes de calcination industrielle, de pâtes avec différent taux de brai, de brais et des échantillons de coke calciné en laboratoire montrent que la réactivité au CO₂ des échantillons est fortement liée à leur surface spécifique et à leur Lc.

Les échantillons de coke de calcination industrielle possèdent une réactivité au CO₂ pouvant être expliquée directement par la surface spécifique à une température en dessous de 1200°C. Au-delà de cette température, la réactivité est plutôt associée au Lc qui augmente rapidement à partir de 1200°C. Les mêmes conclusions peuvent tirées pour les échantillons de pâte sauf qu'une bonne relation semble existée entre la surface spécifique, la longueur cristalline et la réactivité au CO₂ à toutes les températures de calcination.

La durée de cuisson est aussi un élément influençant la réactivité au CO₂. Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas d'apporter des conclusions définitives sur l'effet du temps de cuisson sur la réactivité au CO₂. Ainsi il devient difficile de trouver des avantages marqués à la cuisson plus rapide (5h) comparativement à la cuisson utilisée présentement (19h) dans la majorité des installations de cuisson d'anodes de l'industrie de l'aluminium.

De plus, le type de calcination influence grandement la réactivité au CO₂. La calcination effectuée en laboratoire, s'apparentant plus à une calcination de

type « Shaft » qu'à un calcinateur rotatif, présente un excellent potentiel à des températures plus élevées que 1100°C.

Finalement, les travaux de calcination en laboratoire ont mis en évidence 2 régimes distincts lors de l'oxydation au CO₂ pour des échantillons ayant subi une calcination à des températures inférieures à 1100°C. Le premier se caractérise par la dévolatilisation de l'hydrogène et du méthane (Dubuisson [35]), et le second par la réaction de Boudouard. Il est donc essentiel que le coke soit soumis à une température de calcination d'au-moins 1100°C lors de l'élaboration d'une recette de pâte anodique. Ceci permettant d'éviter une trop grande pression lors de la dévolatilisation des gaz à l'intérieur même de l'anode.

CHAPITRE 7

Désulfuration du coke de pétrole

7.1 *Introduction*

L'industrie de l'aluminium fait face à un obstacle technologique. Le taux de soufre moyen des cokes de pétrole sur le marché mondial est en augmentation. Ceci a pour effet d'augmenter les émissions de soufre des alumineries dans l'environnement puisque présentement la technologie d'épuration des gaz ne permet pas de capter les composés soufrés émis lors de l'électrolyse de l'aluminium, la quantité de soufre par rapport au volume de gaz à traiter est trop faible. Par contre, la mise en place d'un épurateur au niveau du calcinateur permet de capturer une grande partie des composés soufrés et ainsi enlever le plus possible de soufre lors de la calcination du coke.

Afin de mieux comprendre le comportement de désulfuration du coke de pétrole, des échantillons de coke calciné à différentes températures ont été analysés par XPS (C, S, O). De plus, des échantillons de coke oxydés au CO₂ ont été comparés à ceux non-oxydés pour étudier l'effet de l'oxydation sur le comportement du soufre. Finalement, 3 échantillons de coke vert ont été étudiés : un coke à basse teneur en soufre, un coke avec une teneur en soufre standard (pour l'industrie) ainsi qu'un coke avec une haute teneur en soufre. Les échantillons utilisés pour cette partie sont identifiés dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1. Échantillons utilisés lors des analyses XPS.

Anacortes 900°C avant oxydation
Anacortes 1000°C avant oxydation
Anacortes 1100°C avant oxydation
Anacortes 1200°C avant oxydation
Anacortes 1300°C avant oxydation
Anacortes 1400°C avant oxydation
Anacortes 1500°C avant oxydation
Anacortes 900°C après oxydation
Anacortes 1000°C après oxydation
Anacortes 1100°C après oxydation
Anacortes 1200°C après oxydation
Anacortes 1300°C après oxydation
Anacortes 1400°C après oxydation
Anacortes Vert
Argentin Vert
Conoco Philips Vert
Conoco Philips Vert (shot seulement)
Conoco Philips Vert (Vrac)

Les échantillons de coke *Anacortes* sont les mêmes échantillons que ceux utilisés dans la première partie de l'étude. Ils ont donc subi une calcination en laboratoire telle que décrite dans la partie 2.3.2.

7.2 Résumé

Des échantillons de coke calciné en laboratoire puis oxydés au CO₂ ainsi que des échantillons de différents types de cokes verts ont été analysés par XPS. Les résultats semblent démontrer que certains liens sont favorisés lors de la calcination à de hautes températures plus particulièrement les liens de type R-SO₂-R et sulfure (S²⁻). De plus, la désulfuration se produit lentement jusqu'à une température supérieure à 1400°C où la réaction s'accélère.

Aucune différence significative n'a pu être trouvée en comparant ces résultats à ceux obtenu pour des échantillons de coke soumis à une oxydation au CO₂. D'autre part, il y a émission de CS₂ à l'état gazeux lors de la calcination à haute température (1500°C) sous atmosphère neutre. Lors de la désulfuration, la formation de ce composé (CS₂) serait favorisée au détriment de liens tels que R-S-R ou R-S-S-R.

Les résultats obtenus en comparant différents types de coke vert montrent que le soufre n'est pas réparti de la même façon entre les différents types de coke vert puisque certains groupements sont relativement plus nombreux lorsque comparée à la concentration totale en soufre de l'échantillon.

7.3 Résultats des analyses XPS

Le Tableau 7.2 présente les groupements chimiques importants et les énergies de liaison.

Tableau 7.2. Assignation des pics des spectres C1s, O1s et S2p aux groupements chimiques.

C1s		O1s		S2p	
BE (eV)	Assignation	BE (eV)	Assignation	BE (eV)	Assignation
284,5 ± 0,1	-C=C- graphitique, sp ² -C-H	531,3 ± 0,1	-C=O	161,8 ± 0,1	S ⁻²
285,9 ± 0,1	-C-OH	533,0 ± 0,1	-C-OH	163,7 ± 0,1	R-S-R R-S-S-R
287,4 ± 0,1	-C=O	534,9 ± 0,1	H ₂ O adsorbée	165,4 ± 0,1	-S=O
289,0 ± 0,1	-COOH			168,1 ± 0,1	R-SO ₂ -R
291,1 ± 0,1	π - π*			170,1 ± 0,1	R-SO ₃ -H
295,0 ± 0,1	Plasmon				

7.4 Comparaison du coke avant et après oxydation au CO₂

Les spectres du carbone pour les échantillons de coke calciné avant et après oxydation au CO₂ sont présentés aux Figures 7.1 et 7.2. Les spectres du soufre pour les échantillons de coke calciné avant et après oxydation au CO₂ sont présentés aux Figures 7.3 et 7.4. Finalement, les spectres de l'oxygène pour les échantillons de coke calciné avant et après oxydation au CO₂ sont présentés aux Figures 7.5 et 7.6. Dans tous les cas pour le carbone, l'oxygène et le soufre, les données expérimentales des énergies de liaison correspondent bien aux résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs [39-43].

Tel que discuté dans la partie précédente, l'échantillon de coke calciné à 1500°C était trop peu réactif lors de l'oxydation au CO₂. Ne permettant pas une analyse quantitative, l'échantillon après oxydation n'a donc pas été considéré aussi dans cette partie de l'étude.

Seulement les spectres C1s, O1s et S2p ont été traités. La quantification du pourcentage de carbone et d'oxygène a été effectuée en supposant qu'uniquement le carbone, l'oxygène et le soufre sont présents dans l'échantillon. En effet, l'hydrogène se dévolatilisant de l'échantillon lors de la calcination, l'échantillon de coke vert doit être utilisé d'une façon qualitative car il contient environ 5% (p/p) d'hydrogène. Tous les autres éléments chimiques (tel le Na, Va, P, Cr, etc.) sont considérés comme constants.

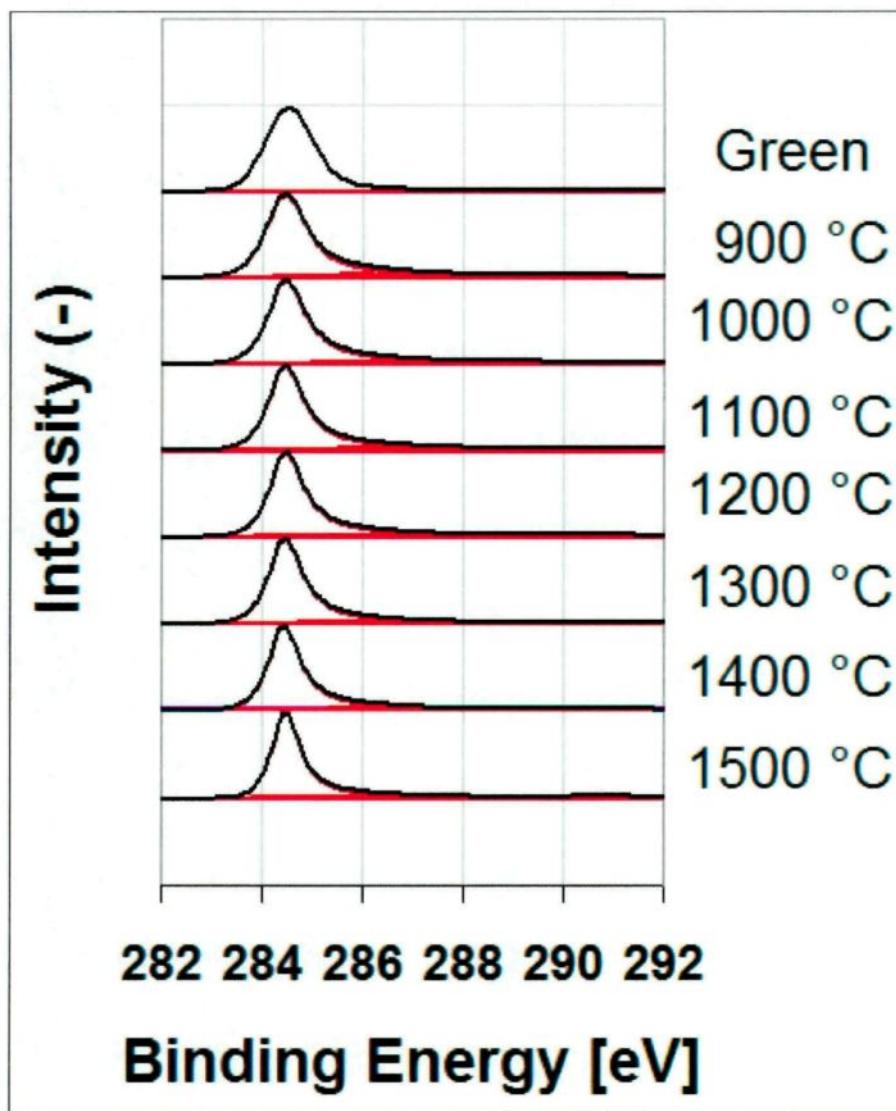


Figure 7.1. Comparaison des spectres C1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes avant oxydation au CO₂.

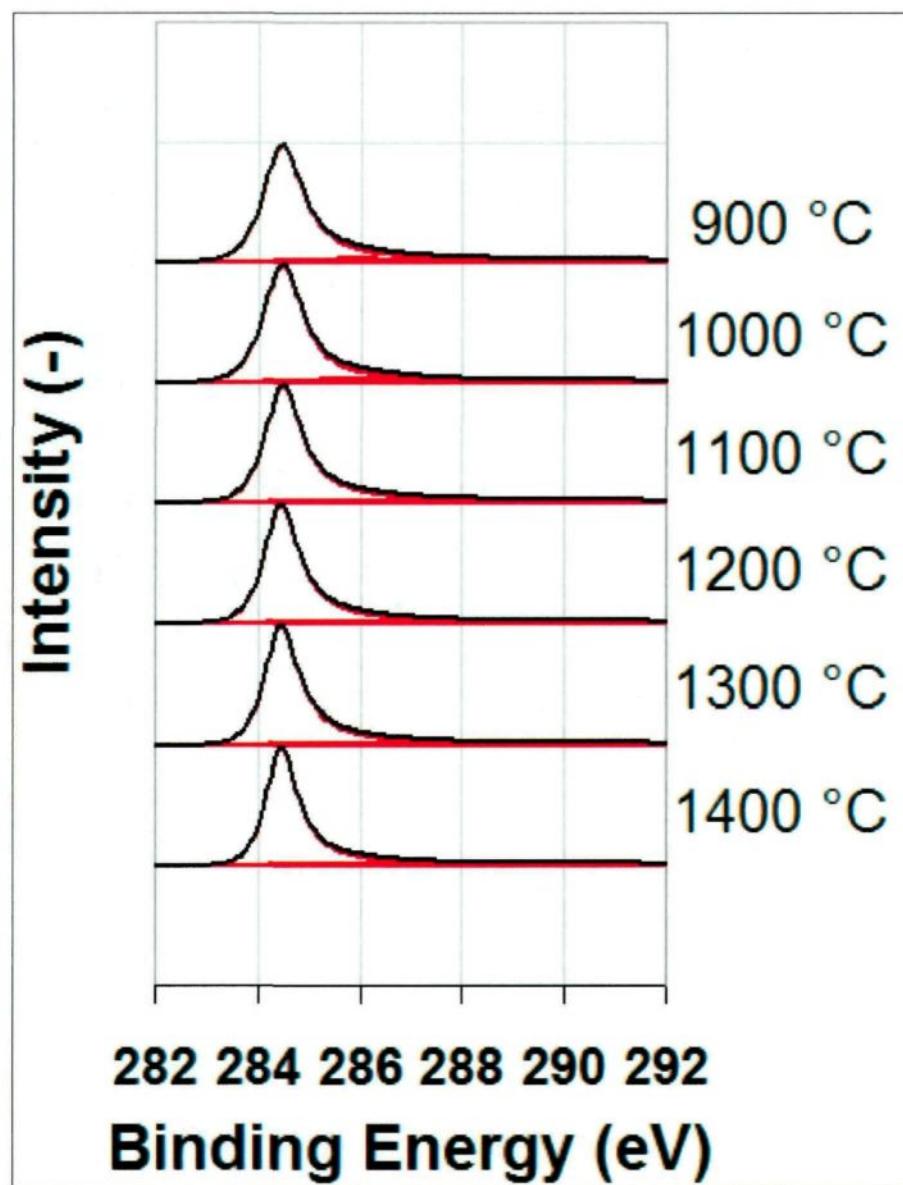


Figure 7.2. Comparaison des spectres C1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes après oxydation au CO₂.

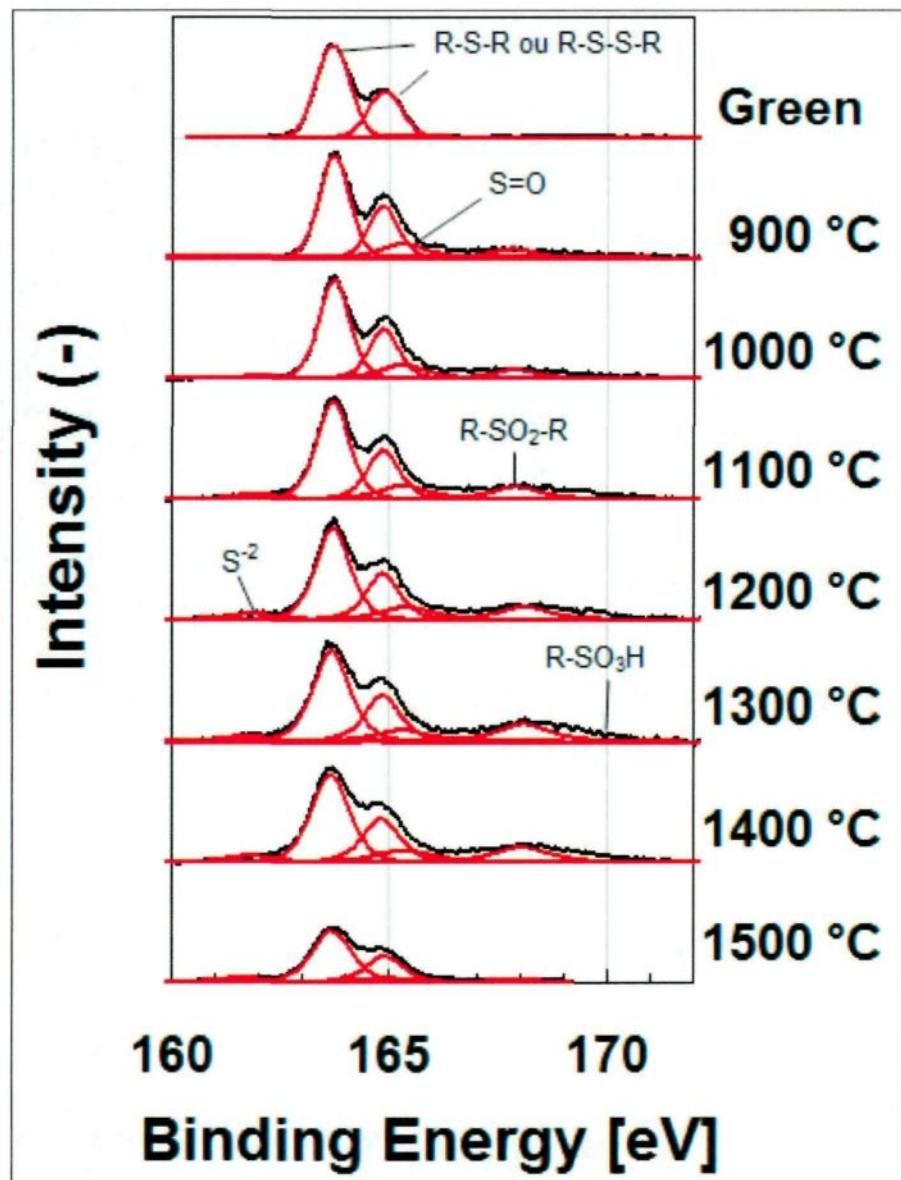


Figure 7.3. Comparaison des spectres S2p à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes avant oxydation au CO₂.

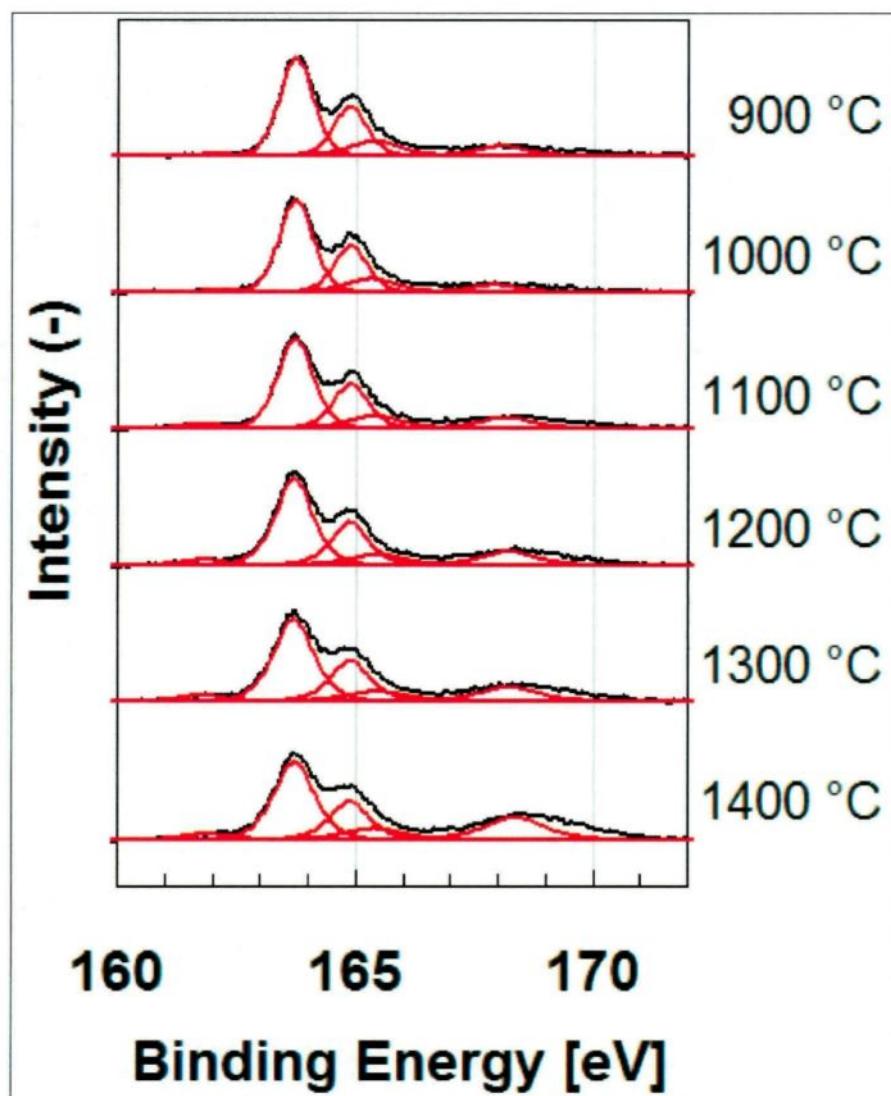


Figure 7.4. Comparaison des spectres S2p à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes après oxydation au CO₂.

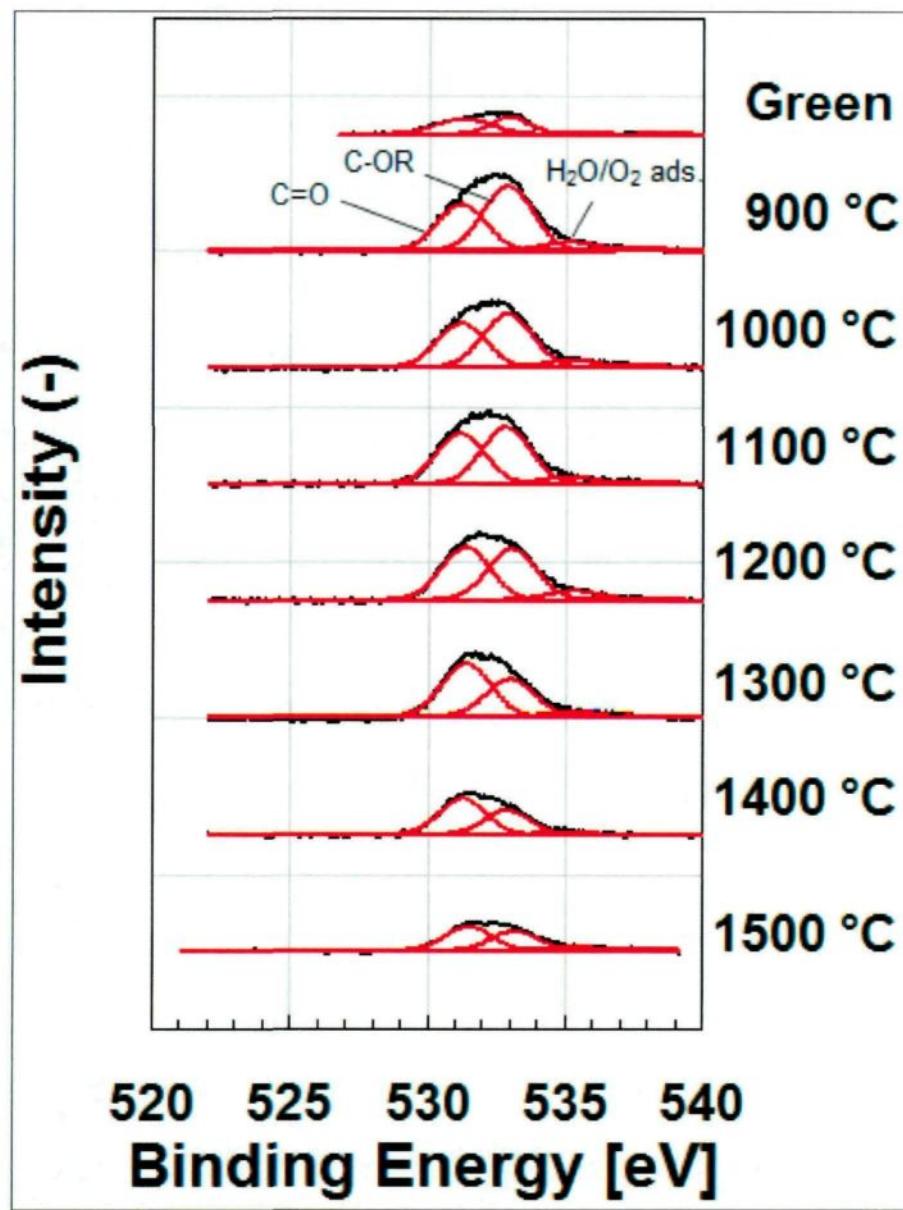


Figure 7.5. Comparaison des spectres O1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes avant oxydation au CO₂.

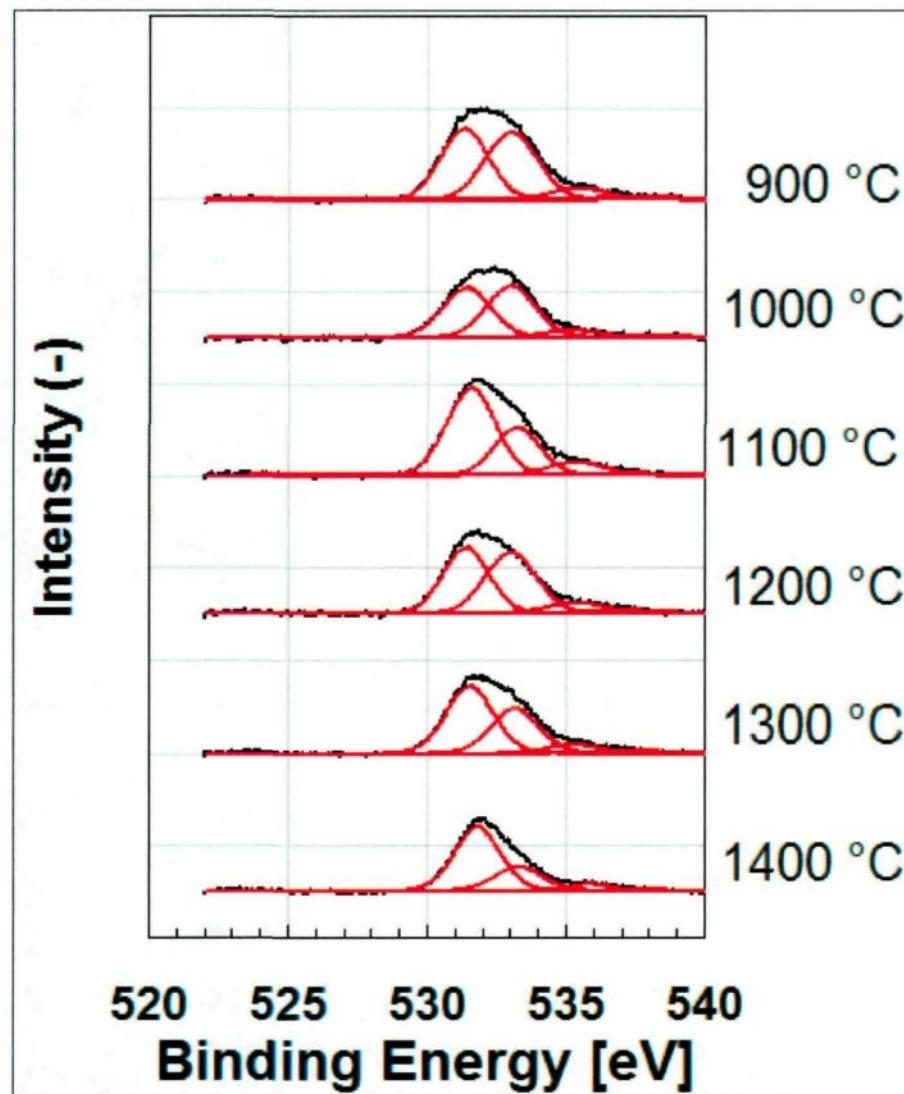


Figure 7.6. Comparaison des spectres O1s à différentes températures de calcination pour les échantillons de coke Anacortes après oxydation au CO₂.

7.4.1 Le carbone

Des spectres détaillés du carbone (C1s) ont été effectués dans le but d'identifier les différences de structures qui peuvent exister soit en fonction de la température de calcination ou lors de l'oxydation au CO₂. Les spectres C1s pour les échantillons de coke calciné en laboratoire avant et après oxydation sont présentés à la Figure 7.7. L'énergie de liaison carbone correspond à un pic à 284,4 eV. Des corrections ont été nécessaires pour quelques échantillons suite à une polarisation de ceux-ci qui produit un décalage des énergies de liaison des spectres de 2,4 eV (pour les spectres C1s, O1s et S2p).

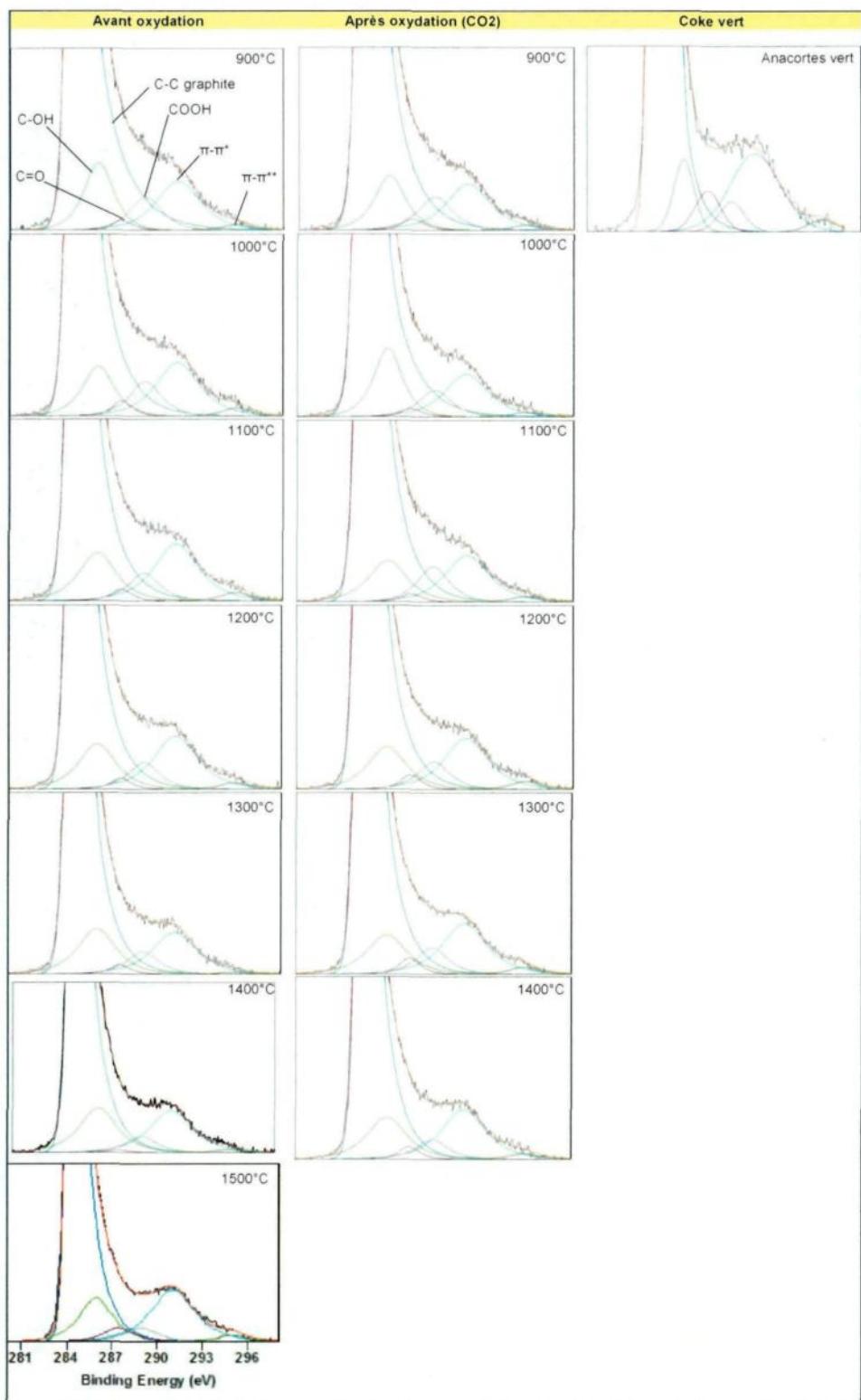


Figure 7.7. Comparaison des spectres détaillés du carbone pour un coke calciné à différentes températures et par la suite oxydé au CO_2 .

Les spectres C1s se caractérisent par un intense pic graphitique à 284,4 eV comme présenté à la Figure 7.7. L'asymétrie prononcée de ce pic indique une structure poly-aromatique de type « graphite ». De plus, 2 autres pics indiquant la présence d'une structure poly-aromatique ont été détectés : un pic de liaison $\pi-\pi^*$ à 291,1 eV et un pic de *Plasmon* à 295,0 eV. Finalement, 3 pics indiquant la présence de liaisons de type C-O ont été détectés : un pic de liaison C-OH à 285,9 eV, un pic de liaison C=O à 287,4 eV et un pic de liaison COOH à 289,0 eV. Les spectres complets ont donc été déconvolutionnés avec 6 pics.

Pour les spectres C1s, l'ordre graphitique des échantillons et la présence les liaisons C-O sont considérées. L'ordre graphitique est qualifiée soit en utilisant le degré d'asymétrie du pic graphitique [44], soit la largeur du pic graphitique à demi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) [45] ou soit avec l'aire du pic $\pi-\pi^*$ [46]. La méthode retenue est la méthode de comparaison des FWHM. Selon cette méthode, plus l'ordre graphitique est élevé plus le paramètre FWHM est petit.

La Figure 7.8 montre la diminution du FWHM en fonction de la température de calcination pour des échantillons de coke avant et après oxydation. Par conséquent, l'ordre graphitique augmente en fonction de la température de calcination. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus de la longueur cristalline (Lc) (Figure 6.10). Pour l'échantillon de coke calciné à 900° après oxydation, on remarque que le FWHM est du même ordre que pour l'échantillon à 1000°C. Ceci peut être expliqué par le fait que lors de l'oxydation au CO₂, 4 plateaux de températures (Figure 2.2 du Chapitre 2) ont été utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques soit 850, 900, 950 et 1000°C. Donc, l'historique thermique de cet échantillon de coke calciné à

900°C (après oxydation) est plus près du coke calciné à 1000°C après oxydation. Il est par ailleurs difficile de quantifier les liaisons de type C-O en fonction de la température de calcination puisque leurs surfaces respectives sont très petites (voir Tableau 7.3 et 7.4 : pic 3, 4 et 5 du spectre C1s). Rappelons que la déconvolution des pics est réalisée par une méthode [38] utilisant le solveur du logiciel Office Excel®. Il est donc concevable de dire que la déconvolution comporte ses limites au niveau de la précision des surfaces de chacun des pics des spectres XPS.

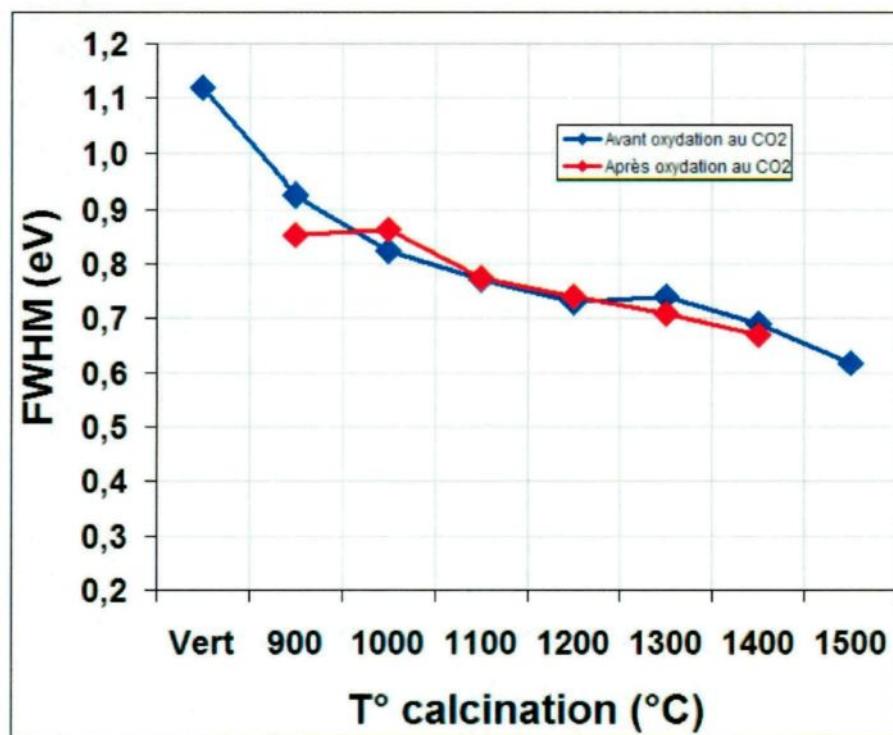


Figure 7.8. Largeur à demi-hauteur du pic graphitique en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Tableau 7.3. Surface des pics C1s pour les échantillons de coke avant oxydation.

	Avant oxydation							
	Vert	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Peak 1 (C-C graphitique)	1,232	1,240	1,168	1,111	1,067	1,035	0,982	0,442
Peak 2 ($\pi-\pi^*$)	0,058	0,100	0,114	0,121	0,114	0,089	0,098	0,056
Peak 3 (C-OH)	0,000	0,092	0,075	0,086	0,081	0,082	0,091	0,036
Peak 4 (C=O)	0,006	0,008	0,015	0,011	0,010	0,009	0,003	0,010
Peak 5 (COOH)	0,032	0,049	0,053	0,041	0,040	0,034	0,027	0,010
Peak 6 ($\pi^*-\pi^*$)	0,000	0,007	0,011	0,011	0,008	0,002	0,004	0,004
Somme peak 3,4,5	0,037	0,149	0,144	0,138	0,132	0,125	0,120	0,056

Tableau 7.4. Surface des pics C1s pour les échantillons de coke après oxydation.

	Après oxydation					
	900	1000	1100	1200	1300	1400
Peak 1 (C-C graphitique)	1,179	1,171	1,101	1,061	1,034	0,955
Peak 2 ($\pi-\pi^*$)	0,095	0,086	0,097	0,108	0,108	0,105
Peak 3 (C-OH)	0,079	0,099	0,074	0,076	0,073	0,078
Peak 4 (C=O)	0,011	0,000	0,008	0,013	0,015	0,012
Peak 5 (COOH)	0,052	0,041	0,052	0,041	0,039	0,029
Peak 6 ($\pi^*-\pi^*$)	0,007	0,005	0,007	0,010	0,009	0,007
Somme peak 3,4,5	0,142	0,140	0,134	0,131	0,128	0,119

Cependant, en utilisant la somme des aires des pics associés aux liaisons C-O (Figure 7.9) une diminution de la quantité des groupements C-O en fonction de la température de calcination semble se dessiner. Dans le cas de l'échantillon de coke vert, la faible valeur obtenue est reliée à une interférence par le lien C-H dans le spectre C1s. Considérant que les liens C-C et C-H sont indissociables par la méthode de déconvolution utilisée dans cette étude, ils apparaissent comme un seul pic à environ 284,5 eV.

Puisque le coke vert (l'Anacortes) possède environ 5% d'hydrogène (%p/p), il devient difficile de le comparer à des échantillons de coke calciné car ces derniers

ont perdu une bonne partie de leur hydrogène lors des réactions de craquage et par dévolatilisation des COV (Composés Organiques Volatils). Ceci introduit donc une erreur appréciable. Ainsi, cet échantillon devrait être considéré du même ordre (ou même plus grand) que l'échantillon de coke calciné à 900°C en ce qui a trait à la somme des surfaces des pics 3, 4 et 5.

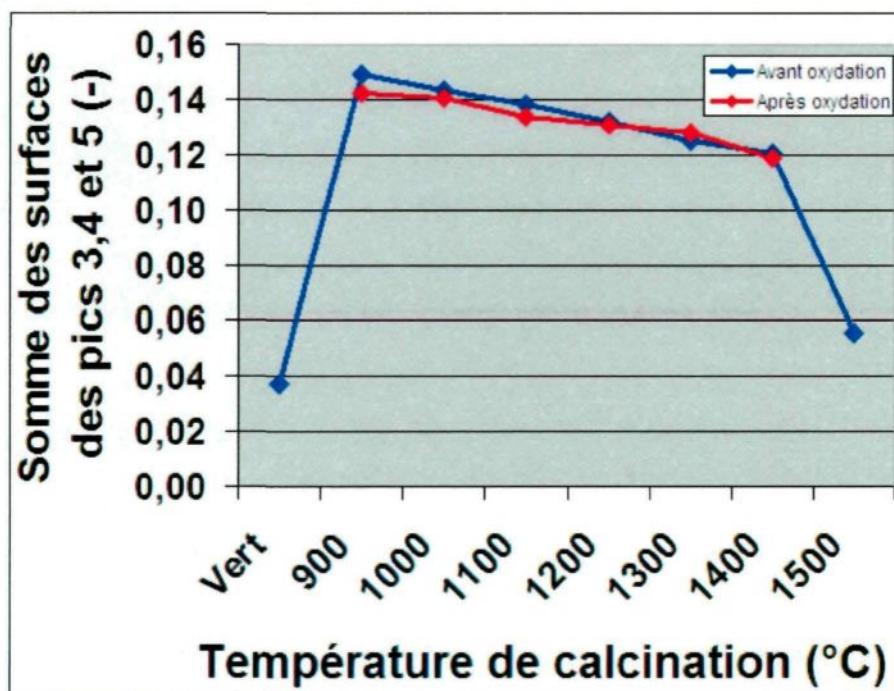


Figure 7.9. Évolution de la somme des surfaces des pics 3, 4 et 5 des spectres C1s des échantillons de coke avant et après oxydation.

Toutefois, une diminution importante des liens C-O échantillon de coke calciné à apparaît à 1500°C (Figure 7.9). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au voisinage de cette température de calcination, une accélération de la graphitisation se produit favorisant le départ de l'oxygène sous diverses formes.

7.4.2 L'oxygène

Les spectres détaillés O1s permettent de déterminer sous quelle forme l'oxygène est contenu dans les échantillons. Les Figures 7.5 et 7.6 montrent l'effet de la température de calcination sur le changement de la quantité de liens O-R (pour R = Carbone, Soufre ou Hydrogène) avant et après oxydation au CO₂ respectivement. Trois pics ont été utilisés dans la déconvolution. Le premier pic (pic 1) à 531,3 eV correspond au lien C=O (cétone, ester ou acide) ou -SO₂⁻. Le deuxième pic (pic 2) à 532,9 eV est associé au lien C-OR (alcool, ester ou acide). Le troisième pic (pic 3) à 534,9 eV correspond soit à l'oxygène adsorbé ou encore à de l'eau dans l'échantillon. Les Tableaux 7.5 et 7.6 montrent les valeurs obtenues pour les surfaces de chaque pic du spectre O1s pour les échantillons de coke avant et après oxydation respectivement.

Tableau 7.5. Surface des pics du spectre O1s aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.

T° de calcination (°C)	Surface des pics (-)		
	Pic 1	Pic 2	Pic 3
Vert	0,022	0,018	0,001
900	0,059	0,082	0,013
1000	0,056	0,068	0,011
1100	0,062	0,072	0,010
1200	0,067	0,061	0,013
1300	0,066	0,049	0,009
1400	0,045	0,030	0,004
1500	0,029	0,024	0,005

Tableau 7.6. Surface des pics du spectre O1s aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.

T° de calcination (°C)	Surface des pics (-)		
	Pic 1	Pic 2	Pic 3
900	0,066	0,092	0,014
1000	0,060	0,061	0,010
1100	0,099	0,059	0,017
1200	0,082	0,059	0,014
1300	0,078	0,050	0,012
1400	0,075	0,029	0,009

Lors de la calcination, les liens C-O diminuent tel que démontré par les données présentées à la Figure 7.9. Par contre, Les résultats obtenus ne permettent pas de démontrer que le départ de l'hydrogène du lien C-OR (C-OH, pic 2) conduit à un lien C=O ou -SO₂- (pic 1) (Figure 7.5 et 7.6).

En étudiant plus spécifiquement la surface des pics 1 et 2 en fonction de la température (Figure 7.10), le comportement de l'oxygène lors de la calcination pourrait être facile à expliquer. En effet, le lien C=O (ou -SO₂-, pic 1) demeure constant jusqu'à 1300°C tandis que le lien C-OR (pic 2) semble diminuer en fonction de la température de calcination. L'échantillon de coke vert subi aussi l'effet d'interférence par le lien C-H, tel que décrit à la section précédente (7.4.1), conduisant ainsi à une diminution de la surface du spectre O1s.

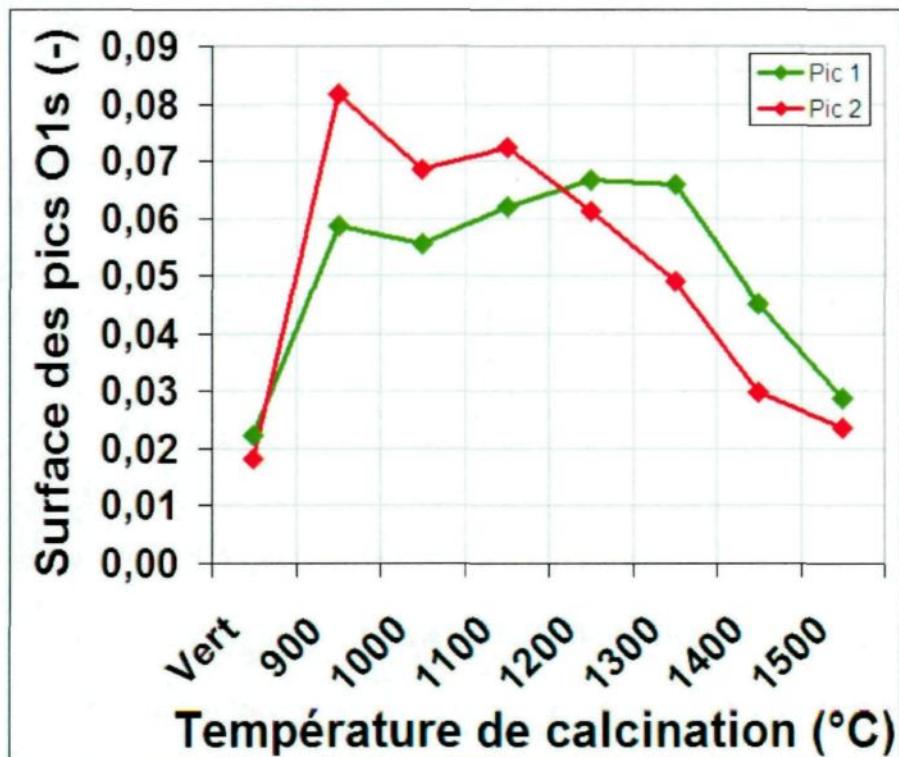


Figure 7.10. Évolution de la surface des pics 1 et 2 du spectre O1s en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.

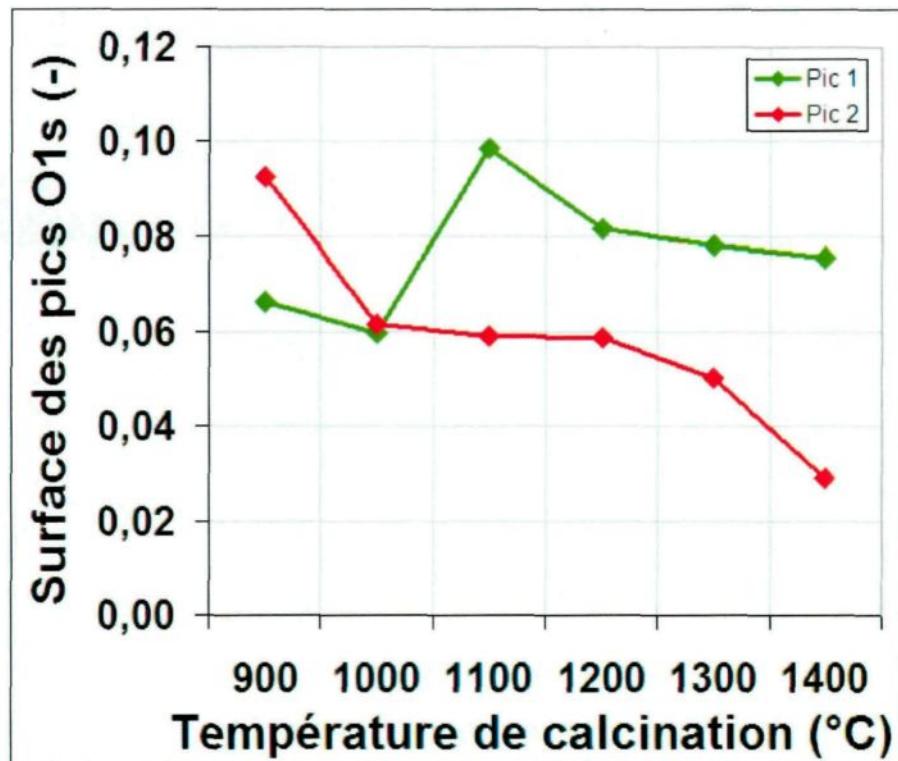


Figure 7.11. Évolution de la surface des pics 1 et 2 du spectre O1s en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.

En ce qui concerne les échantillons ayant subi une oxydation au CO_2 (Figure 7.11) un comportement similaire aux échantillons avant oxydation est observé pour les deux pics, 1 et 2, du spectre O1s (Figure 7.10).

7.4.3 Le soufre

Les spectres S2p permettent de déterminer sous quelles formes le soufre est présent dans les échantillons. Les Figures 7.3 et 7.4 montrent l'effet de la température de calcination sur le changement des liens S-R (pour R = Carbone, Oxygène ou Hydrogène) avant et après oxydation au CO₂ respectivement. La déconvolution utilisée [38] comprend 5 doublets soit 10 pics au total. Comparativement aux autres éléments discutés précédemment, le spectre S2p possède 2 pics distincts pour une même liaison, soit le spin 1/2 et 3/2 séparés par environ 1,2eV. Seulement le pic ayant le spin 1/2 est considéré.

Les pics associés aux énergies de liaison présentes sont 1; 3; 5; 7 et 9 correspondant à 161,8 ; 163,7 ; 165,4 ; 168,1 et 170,1 eV respectivement. Les groupements fonctionnels chimiques qui leurs sont associés sont présentés au Tableau 7.2. Un spectre S2p détaillé est présenté à la Figure 7.12 dans le but de bien illustrer tous les pics (ou doublets) associés aux énergies de liaisons trouvées.

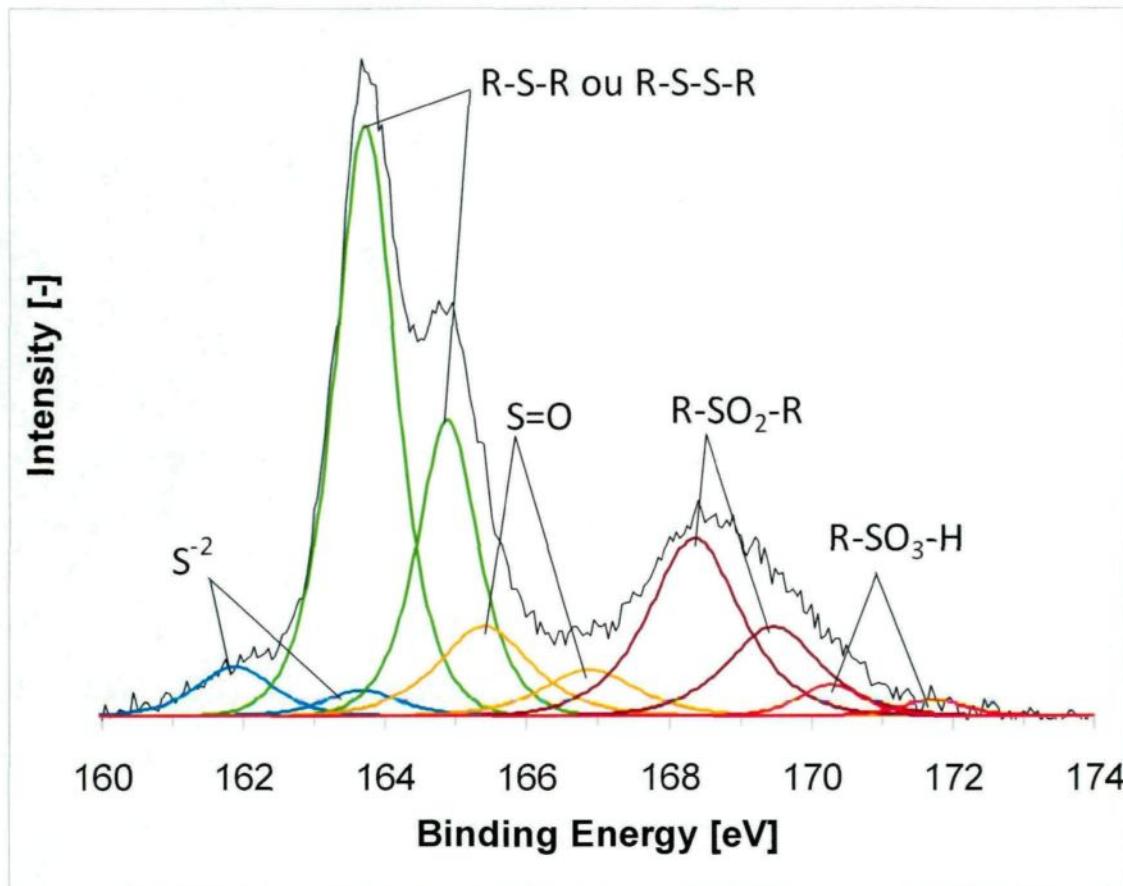


Figure 7.12. Exemple d'un spectre S2p détaillé pour un échantillon de coke calciné.

Les Tableaux 7.7 et 7.8 présentent les valeurs des surfaces de chaque pic du spectre S2p pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Tableau 7.7. Surface des pics du spectre S2p aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke avant oxydation.

T° de calcination (°C)	Surface des pics S2p (-)				
	Pic 1	Pic 3	Pic 5	Pic 7	Pic 9
Vert	0,00045	0,02788	0,00164	0,00124	0,00064
900	0,00003	0,02919	0,00616	0,00344	0,00130
1000	0,00100	0,02892	0,00623	0,00391	0,00128
1100	0,00211	0,03097	0,00635	0,00582	0,00137
1200	0,00269	0,03103	0,00631	0,00649	0,00155
1300	0,00272	0,03268	0,00630	0,00954	0,00143
1400	0,00308	0,03272	0,00684	0,00850	0,00134
1500	0,00200	0,02002	0,00212	0,00106	0,00000

Tableau 7.8. Surface des pics du spectre S2p aux différentes températures de calcination pour les échantillons de coke après oxydation.

T° de calcination (°C)	Surface des pics S2p (-)				
	Pic 1	Pic 3	Pic 5	Pic 7	Pic 9
900	0,00056	0,03069	0,00695	0,00461	0,00144
1000	0,00083	0,02929	0,00642	0,00362	0,00128
1100	0,00202	0,03023	0,00641	0,00571	0,00134
1200	0,00274	0,03191	0,00600	0,00791	0,00119
1300	0,00307	0,03238	0,00623	0,00873	0,00135
1400	0,00316	0,03134	0,00700	0,01402	0,00156

L'analyse élémentaire est la méthode retenue pour déterminer les concentrations de soufre puisqu'elle permet d'obtenir une concentration plus précise comparée à celle utilisée pour l'oxygène et le carbone. Ce choix est d'autant plus valable du fait que les concentrations de soufre sont relativement faibles (< 5% massique)

Les concentrations obtenues par l'analyse élémentaire sont présentées au Tableau 7.9 et utilisées dans le calcul de la surface des pics des spectres S2p. Selon ce tableau, la concentration en soufre diminue lentement de 900 à 1400°C

puis très rapidement à 1500°C. Ce comportement a aussi été observé dans d'autres travaux de recherche [5, 6].

Tableau 7.9. Résultats des analyses élémentaires du soufre pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Échantillons	Concentration (% massique)		
	S	σ	
Avant oxydation	#1- Vert	3,00	0,03
	#2- 900°C	3,48	0,03
	#3- 1000°C	3,42	0,03
	#4- 1100°C	3,37	0,01
	#5- 1200°C	3,38	0,01
	#6- 1300°C	3,27	0,03
	#7- 1400°C	3,13	0,01
	#8- 1500°C	1,90	0,03
Après oxydation	#9- 900°C	3,56	0,10
	#10- 1000°C	3,39	0,01
	#11- 1100°C	3,38	0,02
	#12- 1200°C	3,36	0,01
	#13- 1300°C	3,29	0,01
	#14- 1400°C	3,11	0,01

La teneur en soufre dans l'échantillon ne pouvant être plus élevée après calcination, l'augmentation de celle-ci à 900 °C et aux températures, comparée à la teneur dans le coke vert, est attribuable principalement à l'hydrogène contenu dans l'échantillon tel que discuté auparavant. Dans ce même tableau, la valeur en soufre a

été obtenue en faisant la moyenne (S) de 3 échantillons et le sigma (σ) représente l'écart type.

L'oxydation au CO_2 ne semble pas accélérer ou freiner la réaction de désulfuration puisque les valeurs des échantillons de coke après oxydation sont similaires aux échantillons n'ayant pas subis d'oxydation.

Les valeurs de la surface su pic du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation sont présentées aux Figures 7.13 à 7.17.

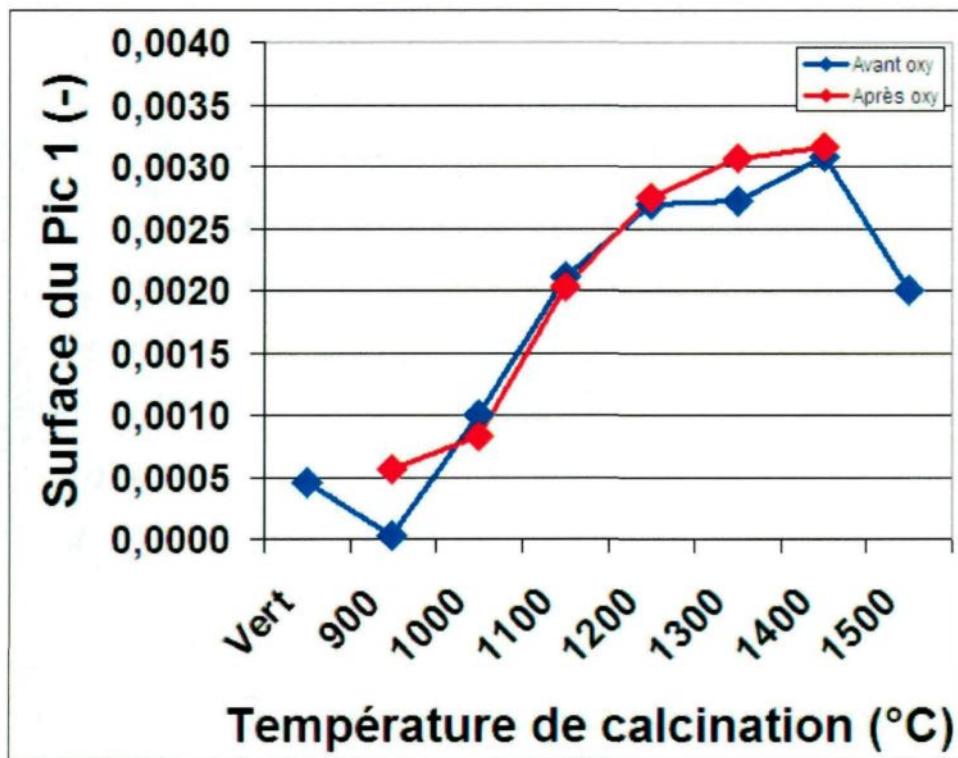


Figure 7.13. Évolution de la surface du pic 1 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

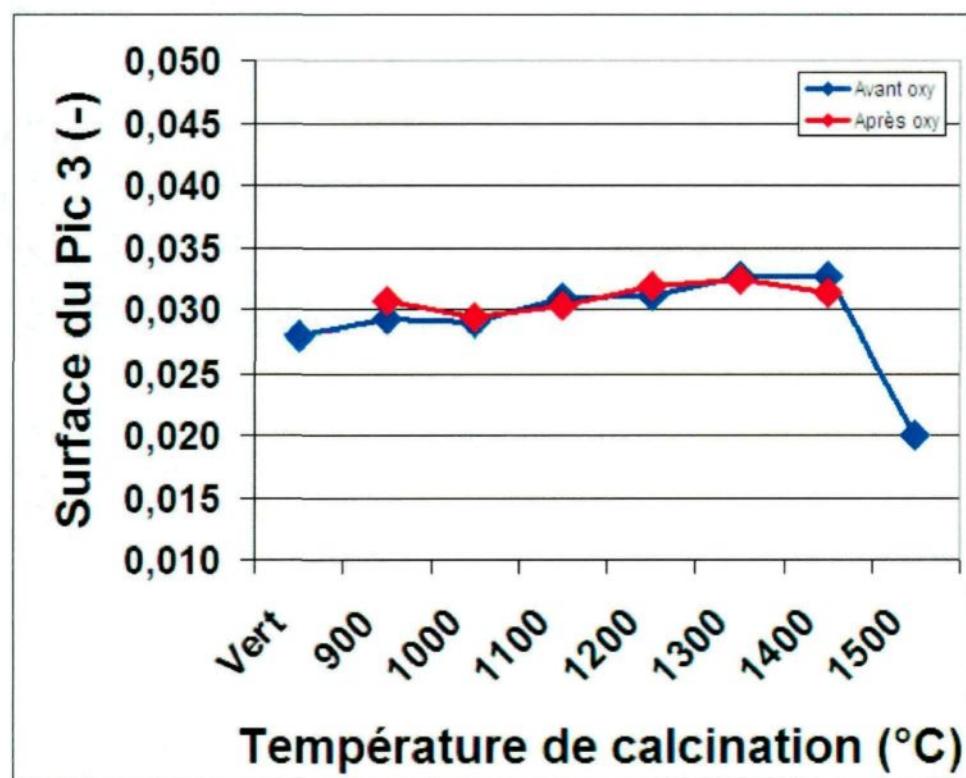


Figure 7.14. Évolution de la surface du pic 3 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

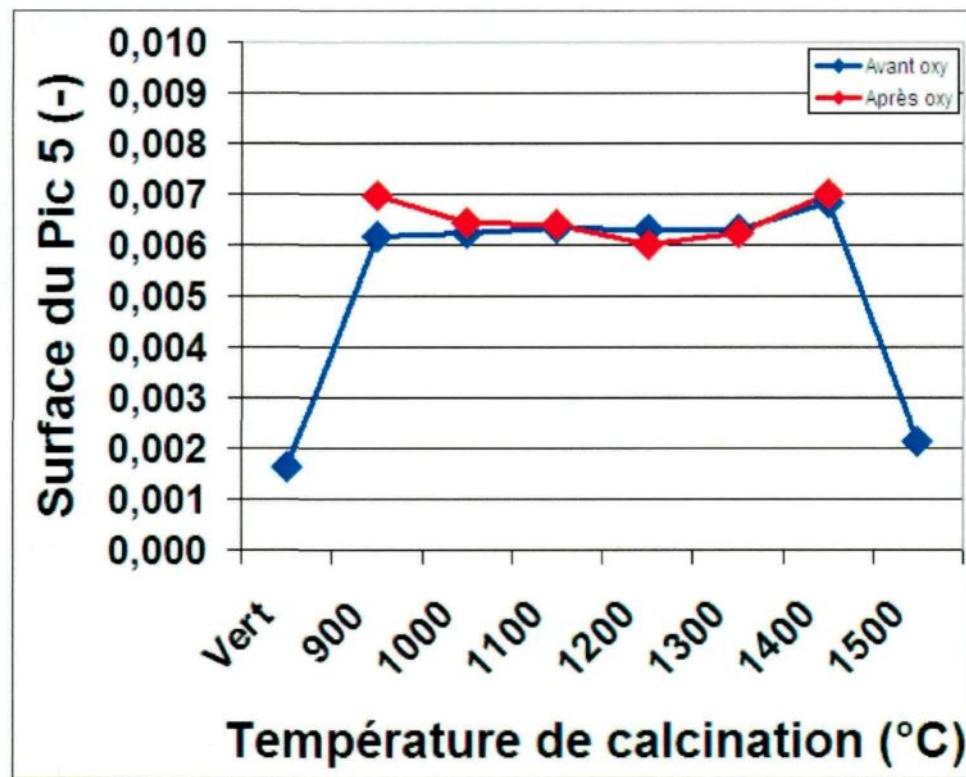


Figure 7.15. Évolution de la surface du pic 5 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

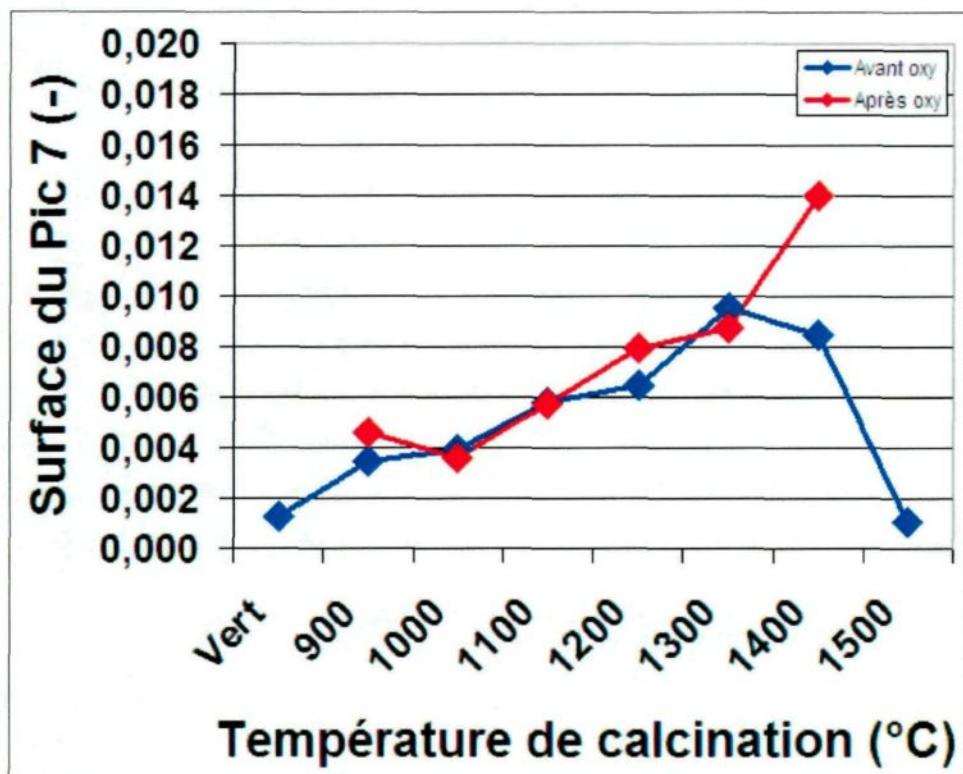


Figure 7.16. Évolution de la surface du pic 7 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

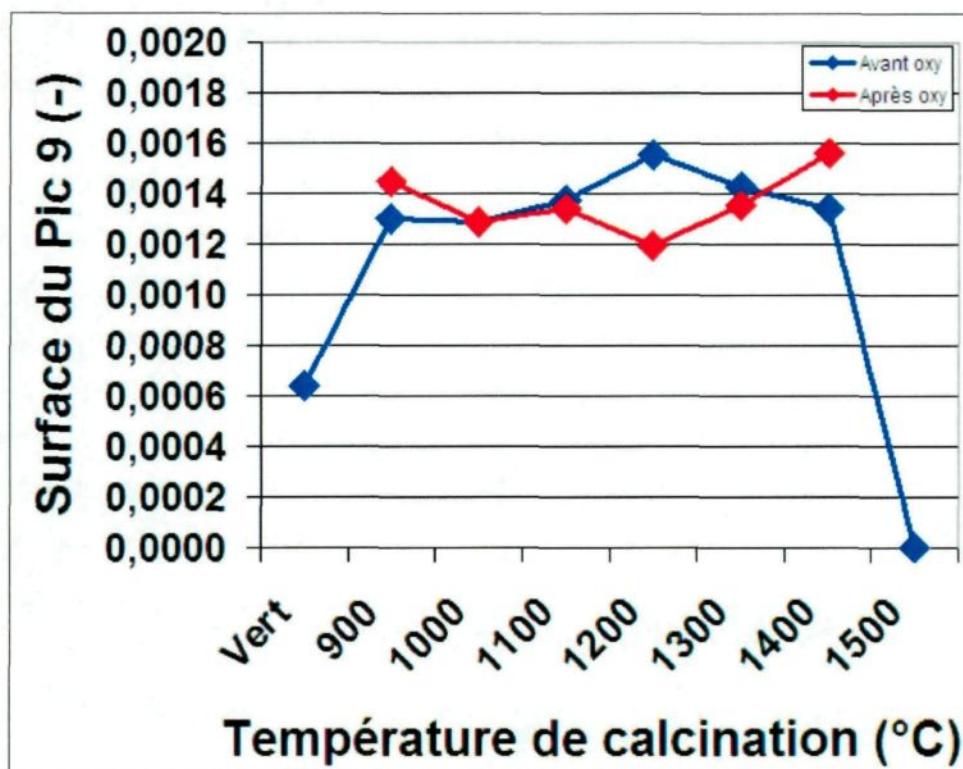


Figure 7.17. Évolution de la surface du pic 9 du spectre S2p en fonction de la température de calcination pour les échantillons de coke avant et après oxydation.

Théoriquement certains types de liaisons chimiques devraient être favorisés au détriment d'autres types. Ce phénomène n'apparaissant pas dans les résultats présentés aux Figure 7.13 à 7.17, il ne semble pas possible d'évaluer les changements possibles des liaisons chimiques impliquant le soufre en fonction de la température de calcination. En effet une dévolatilisation de l'hydrogène, et possiblement d'autres éléments chimiques, se produisant durant la calcination un changement de la composition de l'échantillon est donc probable. La seule explication qualitative découlant de ces résultats est que seul les groupements fonctionnels de type sulfure (S^{-2} , pic 1) et R-SO₂-R (pic7) semblent être présents jusqu'à 1400°C.

Au-delà de 1400°C, une diminution globale est observée pour tous les types de liaisons chimiques du soufre tel que démontrée par le pourcentage total de soufre (Tableau 7.9). Afin de mieux comprendre la dévolatilisation accélérée à des températures plus élevées que 1400°C, une analyse préliminaire de calcination sous atmosphère neutre à haute température (1500°C) du coke vert *Anacortes* a été réalisée. L'analyse par FT-IR montre un dégagement important de sulfure de carbone (CS_2) à l'état gazeux. Ce dégagement de CS_2 pourrait provenir des liens chimiques R-S-R et R-S-S-R (pic 3) qui seraient détruits lors de la désulfuration, entraînant ainsi la formation de sulfure de carbone (CS_2) à l'état gazeux.

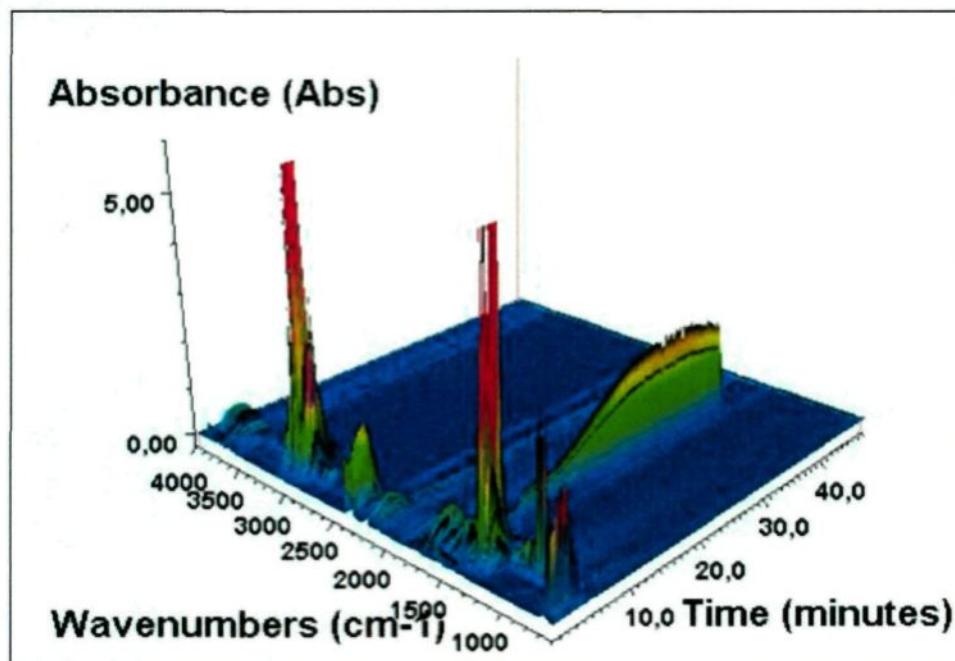


Figure 7.18. Évolution des émissions gazeuses lors de la calcination du coke vert

Anacortes à 1500°C.

L'empilement de spectres infrarouge en fonction du temps le temps permet de suivre le dégagement des gaz émis lors de la calcination (Figure 7.18). Un des

spectres infrarouge extrait de cet empilement (Figure 7.19) pour une température de 1500 °C prouve que le sulfure de carbone est présent lors du dégagement gazeux. Ces résultats sont appuyés par les travaux de J. Hay, S. (2004) [30] qui a démontré la possibilité d'émission de CS₂ sous forme gazeuse lors de la calcination en atmosphère neutre à haute température à l'aide de calculs thermodynamiques à l'équilibre.

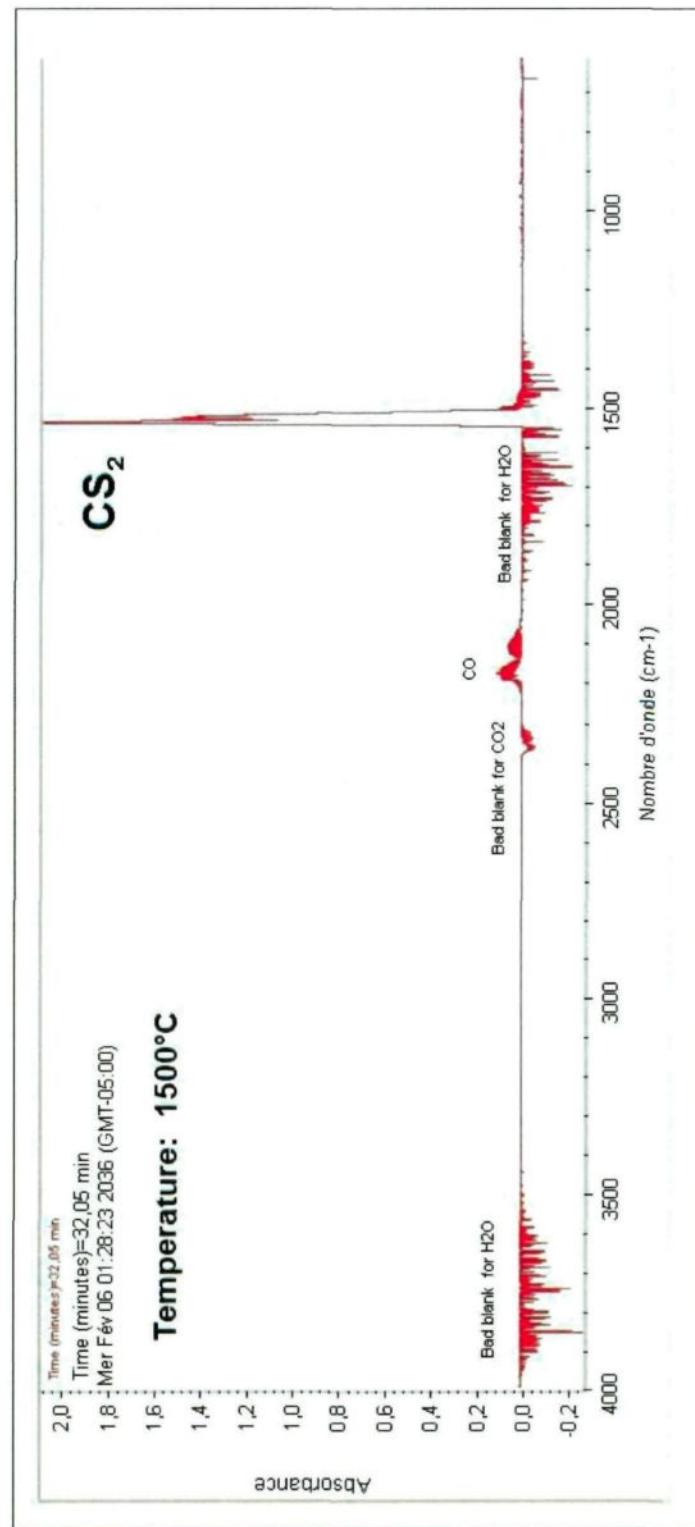


Figure 7.19. Spectre infrarouge en phase gazeuse de la calcination du coke vert

Anacortes à 1500°C.

7.5 Comparaison de différents types de cokes verts

À la Figure 7.20, les spectres C1s obtenus pour différents cokes verts sont présentés. La méthode de déconvolution utilisé [38] est la même que dans la section précédente sauf que 7 pics ont été utilisé au lieu de 6 pour les spectres C1s. En effet, du carbone amorphe est présent dans le coke vert ce qui n'était pas le cas lorsque pour le coke calciné. Il n'est pas possible de connaître avec précision la quantité de carbone amorphe présent dans les échantillons. Par conséquent, les spectres C1s ont été déconvolutionnés en considérant une valeur égale pour le pic C-C (C-H) graphitique et le pic du carbone amorphe. Les résultats ont été calculés en minimisant la somme des carrés des écarts par rapport aux valeurs d'intensité mesurées pour le spectre C1s.

Les spectres S2p et O1s pour les différents cokes verts sont présentés aux Figure 7.21 et 7.22 respectivement. Les valeurs expérimentales obtenues pour les énergies de liaison sont comparables aux résultats expérimentaux publiés par d'autres auteurs [39-43].

L'échantillon de coke *Conoco Philips* a été subdivisé en 3 fractions soit :

1. Un échantillon ayant la même granulométrie que les autres échantillons soit -4 +8 mesh.
2. Un échantillon avec seulement des billes sphériques dites « Shot ».
3. Un échantillon de coke en vrac sans tamisage.

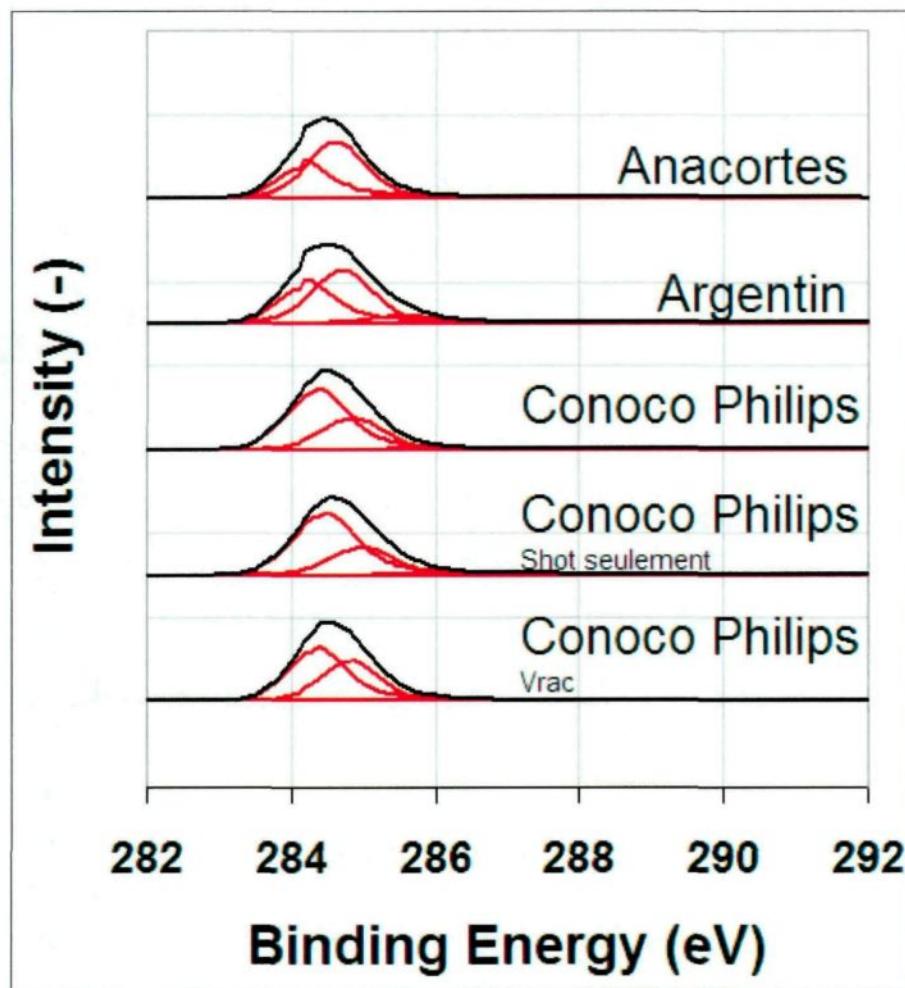


Figure 7.20. Comparaison des spectres C1s de différents types de cokes verts (3)

ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

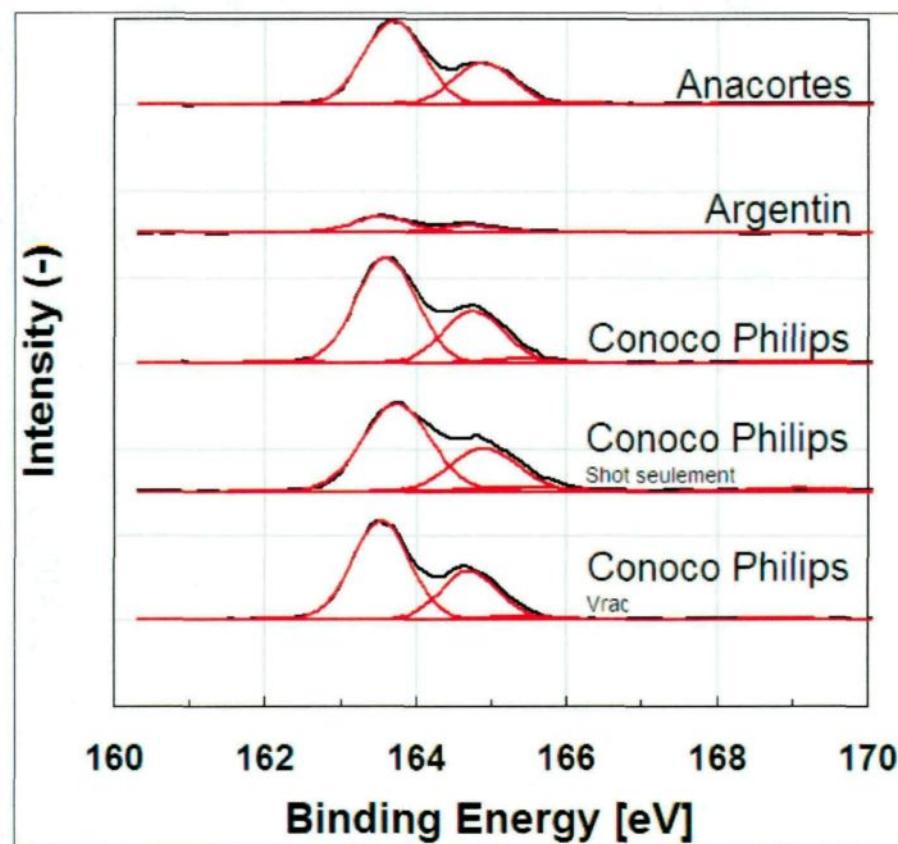


Figure 7.21. Comparaison des spectres S2p de différents types de cokes verts (3)

ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

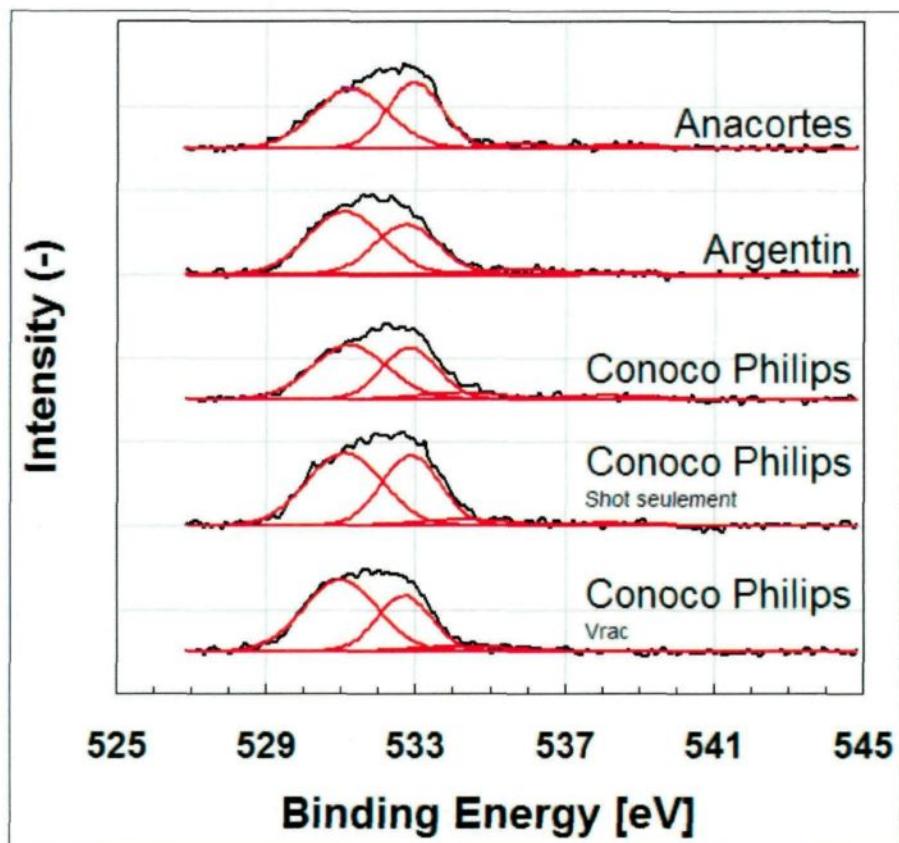


Figure 7.22. Comparaison des spectres O1s de différents types de cokes verts (3)

ainsi que de 3 différentes parties d'un *shot coke*.

Des analyses élémentaires ont été menées sur ces échantillons afin de déterminer les concentrations en carbone, oxygène, soufre et azote. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 7.10. Considérant que le pourcentage en l'hydrogène (5%) et les faibles pourcentages en autres éléments chimiques (Na, P, V, Cr, etc...) de chaque échantillon ne devraient représenter qu'environ 5-7% de la masse, les pourcentages massiques totaux retrouvés dans le Tableau 7.10 ne représentent en fait qu'environ 93% de la masse totale réelle. L'analyse élémentaire étant une technique assez précise, il est possible malgré tout de comparer le carbone, le soufre et l'oxygène dans les différents échantillons de coke vert.

Tableau 7.10. Résultats des analyses élémentaires donnant la concentration massique en carbone, oxygène, soufre et azote des différents échantillons de coke vert.

Échantillons	% C	% S	% O	% N	% TOTAL
Anacortes	89,4	3,0	4,8	2,7	99,9
Argentin	90,9	0,7	4,6	2,9	99,1
Conoco Philips	88,1	3,8	4,4	3,2	99,5
Conoco Philips Shot only	87,6	3,3	5,3	3,9	100,1
Conoco Philips Vrac	88,9	3,6	4,7	3,3	100,5

Au Tableau 7.10 la fraction Shot only du coke Conoco Philips, ne comprenant seulement que les billes sphériques dites « Shot », est plus basse en soufre mais plus élevée en oxygène et en azote lorsque comparée aux autres échantillons.

7.5.1 Le carbone

Les spectres C1s pour les échantillons de coke calciné en laboratoire avant et après oxydation sont présentés à la Figure 7.23. Des groupements chimiques similaires à ceux retrouvés pour les échantillons de coke calciné se retrouvent dans les différents cokes verts. Toutefois, un pic additionnel est présent indiquant la présence de carbone amorphe. Ce pic est caractérisé par une énergie de liaison à 284,6 eV.

Uniquement l'ordre graphitique est considéré car le lien chimique C-O devient trop aléatoire dû à l'insertion d'un pic de carbone amorphe. Les valeurs de la largeur du pic graphitique à demi-hauteur pour des échantillons de coke vert sont présentées à la Figure 7.24. Le coke *Anacortes* possède le FWHM le plus petit indiquant l'ordre graphitique le plus élevé. Le coke *Argentin*, bien que plus bas en soufre et ayant une teneur plus élevée en carbone, n'apparaît pas comme le coke ayant l'ordre graphitique le plus élevé. Le coke *Conoco Philips* qui est un coke de type *Shot Coke* est le coke ayant le plus faible ordre graphitique.

Malgré le fait que le lien C-O, présent dans différents groupements fonctionnels, n'est pas quantifiable, les spectres C1s confirment la présence de ce type de lien : un pic de liaison C-OH à 285,9 eV, un pic de liaison C=O à 287,4 eV et un pic de liaison COOH à 289,0 eV.

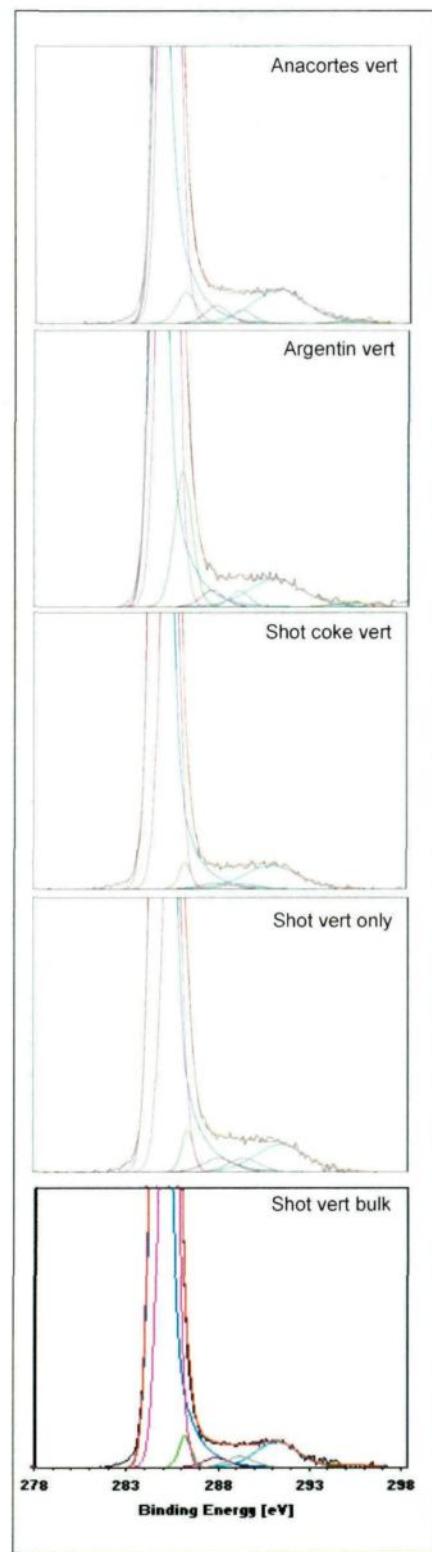


Figure 7.23. Comparaison des spectres détaillés du carbone pour différents échantillons de coke vert.

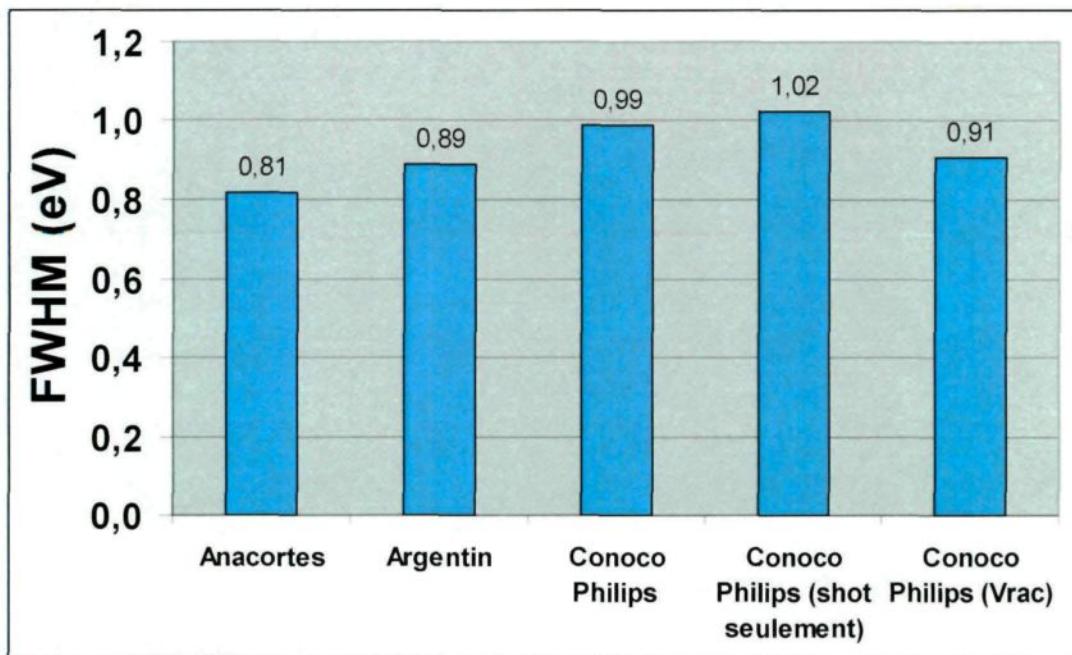


Figure 7.24. Largeur à demi-hauteur du pic graphitique pour différents échantillons de coke vert.

7.5.2 L'oxygène

Les spectres O1s des différents cokes verts sont présentés à la Figure 7.22. Les spectres ont été déconvolutionnés en utilisant 3 pics distincts tel que décrit précédemment à la section 7.4.2. Pour connaître les différences majeures entre cokes verts, les surfaces de chacun des 2 pics principaux du spectre O1s sont considérées. Le Tableau 7.11 présente les résultats des surfaces calculées pour les 2 pics : le pic 1 (-C=O) à environ 531,3 eV et le pic 2 à environ 532,9 eV.

Tableau 7.11. Surfaces calculées des 2 pics principaux du spectre O1s pour les différents types de coke vert.

Échantillons	Surface (-)	
	Pic 1	Pic 2
Anacortes	0,084	0,068
Argentin	0,090	0,061
Conoco Philips	0,080	0,056
Conoco Philips Shot only	0,105	0,078
Conoco Philips Vrac	0,103	0,059

Dans tous les cokes verts, des liens de type C=O sont présents. Pour les cokes verts de même granulométrie, le coke *Anacortes*, le coke *Argentin* et l'échantillon de coke *Conoco Philips*, les valeurs de la surface du pic du spectre O1s sont très similaires.

Il est par ailleurs intéressant de remarquer une nette différence entre les trois échantillons du coke *Conoco Philips*. Ceci indique que ce coke possède des groupements chimiques différents lorsque l'on compare une granulométrie spécifique (-4 +8 mesh dans notre cas) avec le produit en vrac ainsi que dans les billes sphériques de « *Shot* ».

Sachant que l'échantillon de coke *Conoco Philips* Vrac contient une quantité appréciable de fines particules, il apparaît clair que l'oxygène se concentre davantage dans les fines, et particulièrement dans les billes de « *Shot* ». D'ailleurs, le type de lien qui semble être plus présent est le lien C=O (pic 1).

Notez que les valeurs de surfaces rapportées pour le coke *Anacortes* diffèrent de celles rapportés à la section 7.4.2 puisque la méthode utilisée dans la présente

section fait appel à l'analyse élémentaire tandis qu'à la section 7.4.2 le calcul de la concentration en oxygène a été obtenue à partir des spectres de survol par XPS.

7.5.3 Le soufre

Les spectres S2p des différents cokes verts sont présentés à la Figure 7.21. La déconvolution utilisée [38] comprend 5 doublets soit 10 pics au total comme décrit à la section 7.4.3. Seulement le premier pic du doublet est considéré pour simplifier les explications.

Les valeurs de surface de pic calculées pour chacun des types de coke vert sont présentées au Tableau 7.12. Considérant les teneurs très variées en soufre dans les différents cokes, il apparaît plus souhaitable de traiter les résultats en considérant les surfaces relatives, c'est-à-dire indépendamment de leur concentration totale en soufre. Ainsi, le Tableau 7.13 présente les résultats des surfaces relatives des différents échantillons de coke vert.

Tableau 7.12. Surfaces absolues des pics du spectre S2p pour les échantillons de différents types de coke vert.

Échantillon	Surface absolue (-)				
	pic 1	pic 3	pic 5	pic 7	pic 9
Anacortes	0,0005	0,0279	0,0016	0,0012	0,0006
Argentin	0,0001	0,0062	0,0007	0,0001	0,0001
Conoco Philips	0,0007	0,0379	0,0020	0,0010	0,0000
Conoco Philips Shot only	0,0001	0,0353	0,0028	0,0020	0,0006
Conoco Philips Vrac	0,0005	0,0341	0,0020	0,0010	0,0000

Tableau 7.13. Surfaces relatives des pics du spectre S2p pour les échantillons de différents types de coke vert.

Échantillon	Surface relative (-)				
	pic 1	pic 3	pic 5	pic 7	pic 9
Anacortes	0,015	0,917	0,054	0,041	0,021
Argentin	0,011	0,932	0,105	0,022	0,017
Conoco Philips	0,017	0,998	0,052	0,026	0,000
Conoco Philips Shot only	0,004	1,086	0,085	0,062	0,017
Conoco Philips Vrac	0,014	0,939	0,054	0,028	0,001

Le coke *Anacortes* possède moins de groupements R-S-R et R-S-S-R (pic 3) comparé aux cokes *Argentin* et *Conoco Philips* (Tableau 7.13). Le groupement S=O (pic 5) se retrouve surtout dans le coke *Argentin* et le groupement R-S-R dans le coke *Conoco Philips*. La fraction Shot only semble avoir une quantité plus faible de groupements de type sulfure (pic 1). Les groupements R-S-R (pic 3), S=O (pic 5), R-SO₂-R (pic 7) et R-SO₃H (pic 9) sont plus abondants dans cette fraction du coke *Conoco Philips* que dans les deux autres présentes dans les essais.

7.6 Conclusions

Ni l'analyse XPS ni la méthode de calcination utilisée ne permettent de détecter des changements significatifs au niveau des liaisons chimique à base de soufre durant la calcination. Toutefois certaines conclusions peuvent être tirées des résultats obtenus :

- Premièrement, les liens chimiques les plus abondants à haute température sont les liens R-SO₂-R et sulfure (S⁻²).
- Deuxièmement, la désulfuration se produit lentement jusqu'à une température légèrement supérieure à 1400°C puis la réaction s'accélère.
- Troisièmement, la réaction d'oxydation au CO₂ n'affecte pas la réaction désulfuration.
- Quatrièmement, la calcination à haute température (1500°C) sous atmosphère neutre produit du sulfure de carbone CS₂ gazeux. Cette émission de CS₂ pourrait provenir de la transformation des liens R-S-R, R-S-S-R (pic 3) lors de la désulfuration.

Le soufre n'est pas réparti de la même façon lorsque les différents cokes verts sont comparés. En effet, certains groupements fonctionnels contenant du soufre semblent plus abondants dans certains cokes verts si les teneurs en soufre sont ajustées à la concentration totale en soufre de l'échantillon. Le coke *Anacortes* possède moins de groupements R-S-R et R-S-S-R (pic 3) comparé aux cokes *Argentin* et *Conoco Philips* (Tableau 7.13). Le groupement S=O (pic 5) se retrouve

surtout dans le coke *Argentin* et le groupement R-S-R dans le coke *Conoco Philips*. La fraction Shot only semble avoir une quantité plus faible de groupements de type sulfure (pic 1). Les groupements R-S-R (pic 3), S=O (pic 5), R-SO₂-R (pic 7) et R-SO₃H (pic 9) sont plus abondants dans cette fraction du coke *Conoco Philips* que dans les deux autres présentes dans les essais.

Bibliographie

- [1] Samanos, B., Dreyer, C. (2001).
Impact of coke calcination level and anode baking temperature on anode properties. *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, 681-688.
- [2] Lhuissier, J., L. Bezamanifary, et al (2009).
Use of under-calcined coke for the production of low reactivity anodes. *TMS Light Metals*, 979-983.
- [3] Hardin, E. E., P. J. Ellis, et al (1994).
A comprehensive review of the effects of calcination at various temperatures on coke structure and properties part II. *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, 571-581.
- [4] Gehlbach, R. E., G. S. Tittle, et al (1999).
Real density measurement of petroleum coke. *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, 483-488.

- [5] Paul, C. A., Herrington, L. E. (2001).
Desulfurization of petroleum coke beyond 1600°C. *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, 597-601.
- [6] Edwards, L. C., Neyrey, K. J., Lossius, L. P. (2007).
A review of coke and anode desulfurization. *TMS Light Metals*, 895-900.
- [7] Lossius, L. P., K. J. Neyrey, et al (2008).
Coke and anode desulfurization studies. *TMS Light Metals*, 881-886.
- [8] CRU MONITOR (September 2009).
Carbon products; Aluminium raw material.
- [9] Sørlie, M., Kuang, Z.-L., Thønstad, J. (1994).
Effect of baking temperature and anode current density on anode consumption. *Light Metals*, 667-675.
- [10] Tran, K. N., Bhatia, S. K. et al (2008).
Cristalline structure transformation of carbon anodes during gasification.
Energy & Fuels **22**, 1902-1910.

- [11] Ergun, S. (1956).
Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. *Journal of Physical Chemistry* **60**(4), 480-485.
- [12] Turkdogan, E. T., Vinters, J. V. (1970).
Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. *Carbon* **8** (1), 39-53.
- [13] Turkdogan, E. T., Olsson, R. G., Vinters, J. V. (1970).
Pore characteristics of carbons. *Carbon* **8** (4), 545-564.
- [14] Tien, R. H., Turkdogan, E. T. (1970).
Incomplete pore diffusion effect on internal burning of carbon. *Carbon* **8** (5), 607-621.
- [15] Tyler, R. J., Smith, I. W. (1975).
Reactivity of petroleum coke to carbon dioxide between 1030 and 1180 K. *Fuel* **54** (2), 99-104.
- [16] Slitsan, V. V., Kolodin, E. A., Tatishchev, A. S., Tekiev, Yu M. et Soshkin, S. V. (1985).
Reactivity of calcined petroleum cokes. *Journal of applied chemistry of the USSR* **58** (8 pt 2), 1700-1704.

- [17] De Koranyi, A. (1989).
The relationship between specific reactivity and the pore structure of coal chars during gasification. *Carbon* **27** (1), 55-61.
- [18] Zamalloa, M., Utigard, T. A. (1995).
Characterization of industrial coke structures. *ISIJ International* **35** (5), 449-457.
- [19] Zamalloa, M., Ma, D. et Utigard, T. A. (1995).
Oxidation rates of industrial cokes with CO₂ and air. *ISIJ International* **35** (5), 458-463.
- [20] Li, C., Brown, T. C. (2001).
Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation. *Carbon* **39** (5), 725-732.
- [21] Trommer, D., Steinfeld, A. (2006).
Kinetic modeling for the combined pyrolysis and steam gasification of petroleum coke and experimental determination of the rate constants by dynamic thermogravimetry in the 500-1520 K range. *Energy and Fuels* **20** (3), 1250-1258.

- [22] Mendéz, M. O. A., Lisbôa, A.C.L., Coutinho, A.R. et Carvalho, W.P. (2006).
Reactivity of the petroleum coke with carbon dioxide. *XXII Interamerican Chemical Engineering Congress*. Buenos Aires.
- [23] Zou, J. H., Zhou, Z. J., Wang, F. C., Zhang, W., Dai, Z. H., Liu, H. F., Yu, Z. H. (2007).
Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂.
Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **46** (7), 630-636.
- [24] Pusz, S., Krzesińska, M., Smędowski, Ł., Majewska, J., Pilawa, B., Kwiecińska, B. (2009).
Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide.
International Journal of Coal Geology **81** (4), 287-292.
- [25] Tran, K. N., Bhatia, S. K., Tomsett, A. (2007).
Air reactivity of petroleum cokes: Role of inaccessible porosity.
Industrial and Engineering Chemistry Research **46** (10), 3265-3274.
- [26] Belitskus, D. (1991).
Effects of petroleum coke calcination temperature and anode baking temperature on anode properties. *Light Metals*, 557-563.

- [27] Müftüoðlu, T., Fernandez, R. (1990).
Effects of feedstock and coke calcination degree on the properties of bench-scale anodes. *Light Metals*, 511-519.
- [28] Nguyen, Quyen C. (1985).
Properties of laboratory green coke anodes. *Light Metals*, 903-913.
- [29] Jiménez Mateos, J. M., Fierro, J. L. G. (1996).
X-ray photoelectron spectroscopic study of petroleum fuel cokes.
Surface and Interface Analysis **24** (4), 223-236.
- [30] J. Hay, S., B. Metson, James, M. Hyland, Margaret (2004).
Sulfur speciation in aluminium smelting anodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43** (7), 1690-1700.
- [31] Al-Haj Ibrahim, H., Ali, M. M. (2004).
The effect of increased residence time on the thermal desulphurization of Syrian petroleum coke. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering* **48** (1), 53-62.
- [32] Ibrahim, H. A. H., Ali, M. M. (2005).
Effect of the removal of sulphur and volatile matter on the true density of petroleum coke. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering* **49** (1), 19-24.

- [33] Guo, Z., Z. Fu, et al (2007).
Sulfur distribution in coke and sulfur removal during pyrolysis. *Fuel Processing Technology* **88** (10), 935-941.
- [34] Charette, A., Kocaefe, D. Castonguay, L. (1992).
Study of green coke calcination. *Light Metals*, 619-622.
- [35] Dubuisson, C., Charette, A., Kocaefe, D. (1995).
Cinétique de la calcination du coke de pétrole en atmosphères neutre et oxydante. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **73** (1), 110-119.
- [36] Chollier-Brym, M.J. et al (2009).
Anode reactivity: Effect of coke calcination level. *TMS Light Metals*, 905-908.
- [37] Sørlie, M., Kuang, Z.-L., Thønstad, J. (1994).
Effect of sulphur on anode reactivity and electrolytic consumption. *Light Metals*, 659-665.
- [38] P.M.A. Sherwood, (1983).
Data Analysis in X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eds. D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, pp. 445.

- [39] Darmstadt H, Roy C, Kaliaguine S, Kim TW, Ryoo R. (2003).
Surface and pore structures of CMK-5 ordered mesoporous carbons by adsorption and surface spectroscopy. *Chem Mater* **15**, 3300–7.
- [40] Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, Roy C. (2003).
Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity. *J Anal Appl Pyrol* **67**, 55–76.
- [41] D.A. Shirley (1972).
High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709-4714.
- [42] Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., Ting, J.-M., Alig, R.L. (1998)
Surface spectroscopic analysis of vapour grown carbon fibres prepared under various conditions. *Carbon* **36** (7-8), 1183-1190.
- [43] Darmstadt, H., Pantea, D., Sümmchen, L., Roland, U., Kaliaguine, S., Roy, C. (2000).
Surface and bulk chemistry of charcoal obtained by vacuum pyrolysis of bark: Influence of feedstock moisture content. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **53** (1), 1-17.

- [44] Cheung TTP (1984).
X-ray photoemission of polynuclear aromatic carbon.
J Appl Phys **55**, 1388–93.
- [45] Morita K, Murata A, Ishitani A, Muragana K, Ono T, Nakajima A. (1986).
Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers. *Pure Appl Chem* **58**, 456–68.
- [46] Kelemen SR, Rose KD, Kwiatek PJ.(1993).
Carbon aromaticity based on XPS II to II* signal intensity. *Appl Surf Sci* **64**, 167–73.

