

Etude de la texture poreuse de divers cokes de pétrole

E. BARRILLON et Y. BERTAUD

Nous comparons les informations qu'il est possible de déduire de deux techniques différentes, mais complémentaires, d'étude de la texture poreuse : l'adsorption physique des gaz et la diffusion centrale des rayons X.

Cette étude est la suite de travaux exposés dans plusieurs publications antérieures sur les mêmes cokes.

C'est ainsi que nous avons pu montrer que le niveau de surface spécifique totale des cokes de pétrole calcinés à 1 200 °C est généralement de l'ordre de 10 à 30 m²/g et que la vitesse de disparition de cette porosité est d'autant plus rapide, quand croît la température de traitement, que la graphitabilité du coke, et donc son anisotropie optique, est plus grande.

1. INTRODUCTION

La communication précédente [1] a permis de montrer que le niveau de consommation électrochimique de carbone anodique est lié à la surface réelle de l'anode au contact du bain, surface qui peut être mesurée par la technique B E T sur des pions d'anode prélevés sur celle-ci après électrolyse.

Cette méthode, longue et délicate, qui nous a servi à l'étude de l'influence de la qualité du brai [2] et du degré de cuisson [3] dans le cas de la préparation des anodes précuites, ne peut convenir pour des contrôles systématiques de qualité et c'est la raison pour laquelle nous avons essayé de lui substituer une détermination plus rapide.

Ce sont ces essais, en vue d'alléger cette détermination, que nous nous proposons d'exposer maintenant. Nous en tirerons ensuite les informations les plus originales qui en découlent.

2. RAPPELS SUR L'ÉVOLUTION THERMIQUE DE LA TEXTURE DES ANODES PRÉCUITES

Nous nous limiterons aux anodes dites précuites pour ne pas alourdir cet exposé, mais les conclusions qui seront tirées de cette étude sont également applicables, à quelques nuances près, aux anodes Söderberg.

Nous avons vu [3] que la surface spécifique (1) d'une anode précuite, surface mesurée sur l'anode avant son introduction dans la cuve, décroît rapidement quand la température de cuisson augmente et qu'il est indispensable de réduire ce niveau de surface, indexé sur la surface du coke-liant, à une valeur inférieure à quelques mètres carrés par pion d'anode de 7 g environ ($\varnothing = 20$ mm, $L = 15$ mm). On peut donc conclure que tous les cokes, dont la surface interne est rendue inaccessible aux gaz par le coke-liant, permettent d'obtenir ce niveau de surface, indexé essentiellement sur la température de cuisson.

L'oxydation de l'anode dans la cuve, oxydation « fatale » au voisinage de la face de l'anode soumise à la décharge des ions oxygénés, révèle quant à elle, le niveau exact de la surface totale accessible aux gaz [1]. Des anodes introduites dans la cuve avec le même niveau de surface (2 à 7 m²/pion) conduisent donc à des surfaces après oxydation très variables (5 à 100 m²/pion), le niveau atteint étant fonction de la surface spécifique du coke, liée à son degré d'isotropie, détectée par microscopie optique.

C'est l'étude de cette surface spécifique du coke, qui se révèle par oxydation, que nous nous proposons d'examiner.

3. DONNÉES ANTÉRIEURES SUR LA TEXTURE DES COKES DE PÉTROLE OU DE BRAI

Pour mesurer la surface accessible aux gaz après oxydation, on est tout naturellement conduit à révéler celle-ci par une oxydation ménagée en laboratoire et à mesurer la surface du coke « usé » dans ces conditions par adsorption de gaz, par exemple l'azote à -195 °C, en utilisant par exemple la classique technique B E T.

Cette méthode a conduit aux résultats exposés dans les publications [4] et [5], qui montrent une décroissance rapide de la surface spécifique entre 700 et 1 000 °C (fig. 1), mais elle n'est pas à l'abri de diverses critiques et nous avons essayé de nous en affranchir par l'utilisation de la diffusion centrale des rayons X.

Les critiques que nous venons de signaler peuvent se résumer ainsi:

— Cette méthode par oxydation est particulièrement longue; elle nécessite en effet

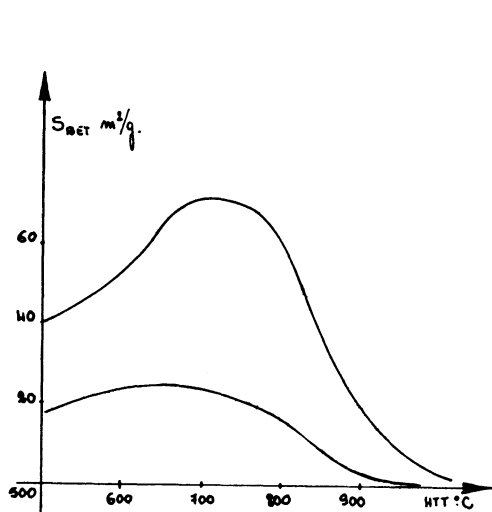


Fig. 1

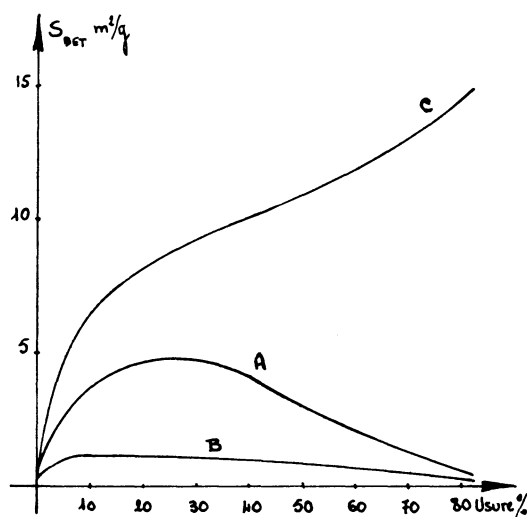


Fig. 2

(1) Quand nous ne précisons pas la méthode de mesure, c'est qu'il s'agit de la classique technique BET à l'azote à -195 °C.

de suivre l'évolution de la surface du coke (ou de l'anode) en fonction de son taux « d'usure ». On doit donc réaliser divers degrés d'usure sur un échantillon et mesurer les surfaces correspondantes.

La forme de la courbe obtenue (fig. 2) nous renseigne par contre sur le réseau microporeux du coke et l'on affectera au coke le niveau maximal de surface développée lors de ces oxydations.

— Les conditions d'oxydation utilisées ne peuvent être identiques avec tous les coques, les catalyseurs de combustion (à l'air ou au gaz carbonique) ne sont pas les mêmes sur tous ces produits et modifient considérablement la cinétique de combustion.

— Enfin, ce niveau de surface maximal développé n'est pas indépendant de ces conditions de gazéification et par conséquent on n'accède pas directement à la surface totale du coke, mais à la surface accessible à l'azote à — 195 °C, qu'on lui suppose proportionnelle.

C'est pour éliminer ces inconvénients et remplacer ou compléter nos données obtenues par oxydation que nous avons développé la méthode ci-après.

4. UTILISATION DE LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X

Nous avons tiré parti des travaux de Méring et collaborateurs [6] sur les coques, qui ont repris et complété la théorie de Porod [7] suivant laquelle l'intensité diffusée $I(\theta)$ aux petits angles, en collimation linéaire d'un faisceau de rayons X par un matériau poreux, tend asymptotiquement vers zéro selon une loi en $\frac{KS}{\theta^3}$ où :

- S représente la surface totale de l'échantillon,
- θ l'angle de diffusion,
- K une constante ne dépendant que des conditions opératoires.

Une modification à la loi de Porod revient à éliminer de la surface spécifique, dans le cas où le produit $\theta^3 I(\theta)$ ne tend pas vers une valeur constante proportionnelle à la surface, la part, souvent très importante, due aux microporosités planes présentes dans le cas des coques, se traduisant par une variation linéaire de $\theta^3 I(\theta)$ en fonction de θ^2 .

On est conduit dans ce cas à développer les courbes expérimentales en $\theta^3 I(\theta)$, fonction de θ^2 (fig. 3) et à extrapoler à l'origine la droite obtenue, qui conduit à la valeur S_0 de la surface.

Nous ne nous étendrons pas sur les conditions expérimentales rappelées en annexe et donnerons à titre d'exemples nos résultats (fig. 4) sur trois coques caractéristiques (A, B, C) étudiés dans une publication précédente [5]. Rappelons simplement leurs propriétés :

A est un coke industriel classique sulfureux dont le soufre s'élimine en calcination à partir de 1 300 °C;

B un coke anisotrope, voisin d'un « needle-coke », donc très graphitable;

C un coke très isotrope, microporeux, peu graphitable.

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

— l'élimination de la porosité, donc la diminution de la surface spécifique, s'étend sur une large gamme de températures, ce qui n'était pas le cas à partir des mesures par adsorption de gaz (fig. 1). On est amené à en conclure, soit que l'élimination de la porosité ouverte (prise en compte par l'adsorption) est plus rapide que l'élimination de la porosité totale, ouverte et fermée (prise en compte aux rayons X) soit que l'une des deux méthodes est entachée d'erreur. Nous reviendrons sur ce point dans nos discussions;

— cette élimination de la porosité totale est d'autant plus rapide quand croît la température de traitement que le coke est plus graphitable, donc anisotrope;

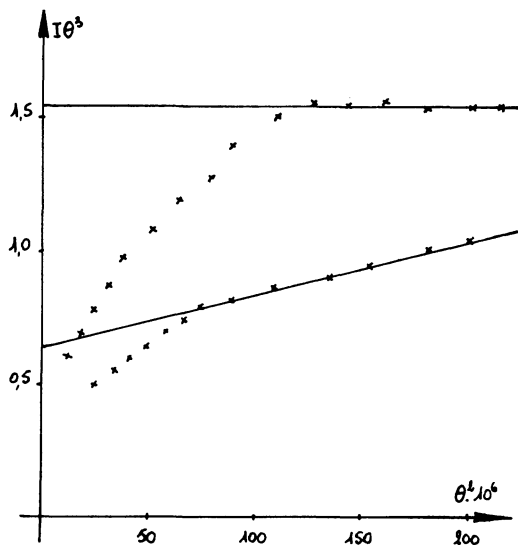


Fig. 3

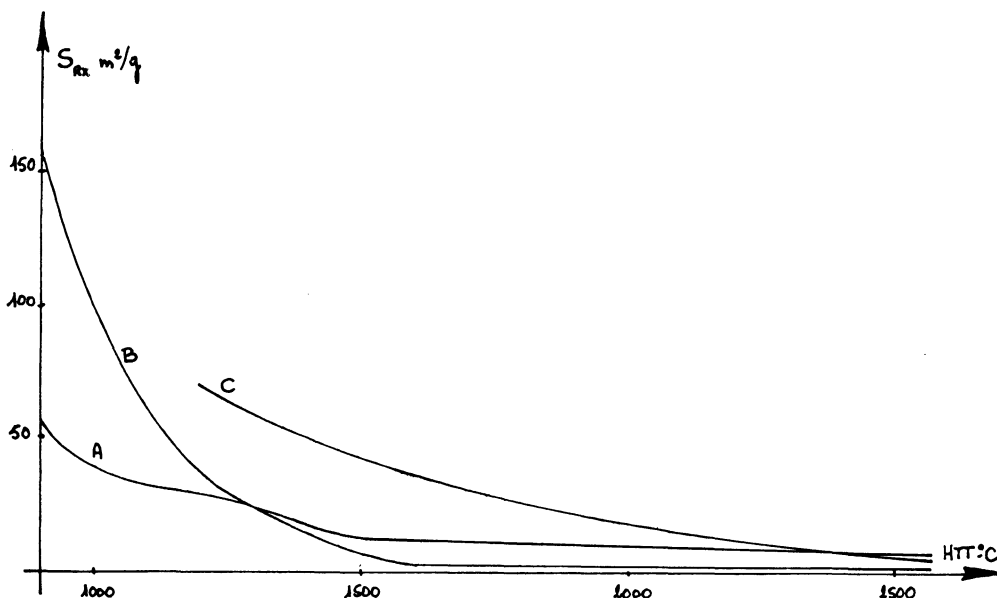


Fig. 4

— le départ du soufre (coke A) modifie la décroissance normale de la surface totale, mais ne conduit pas à une remontée de cette surface comme nous l'avons constatée sur la surface délimitée par la porosité ouverte [5];

— le seul niveau de cette surface mesurée aux rayons X ne suffit pas à caractériser le coke. Il est nécessaire de tenir compte de la pente de la courbe donnant la surface en fonction de la température de traitement pour en tirer une information sur l'organisation structurale du coke;

— le niveau de surface obtenu à la température de calcination normale industrielle, soit 1 200 °C environ, est plus élevé en diffusion centrale que ce que l'on obtient par adsorption de gaz après activation (néanmoins la classification est la même);

— cette classification des coques par niveau de surface spécifique se retrouve sur les anodes et par conséquent sur la consommation électro chimique de carbone [1], ceci pour une même température de cuisson de l'électrode.

5. DISCUSSIONS

Cette technique d'investigation aux rayons X nous a permis de confirmer nos modèles d'organisations structurale et texturale des cokes étudiés, et si elle nous donne, par un seul cliché, la valeur de la surface spécifique totale du coke, elle ne peut néanmoins, compte tenu de la complexité des transformations structurales des cokes de pétrole en cours de graphitisation, nous donner de façon sûre son niveau d'organisation cristalline, ou ce qui revient au même, son niveau de graphitabilité ou d'isotropie optique. Cette conclusion ne peut être tirée que du tracé complet de la courbe donnant la surface spécifique en fonction de la température de traitement. Ces courbes complètes nous ont conduits, quant à elles, à nous poser nombre de questions sur la validité de cette méthode comparée à celle que nous employions antérieurement.

A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 5, dans le cas le plus compliqué, celui du coke A, les évolutions comparées des surfaces mesurées aux rayons X et par adsorption d'azote à -195°C , ceci après activation de l'échantillon. Si l'on constate qu'au-dessus de 1500°C , ces deux techniques donnent le même résultat, il apparaît immédiatement que les valeurs obtenues sont incompatibles au voisinage des températures de traitement qui nous intéressent industriellement (1000 à 1400°C). Nous avons donc été amenés à poursuivre nos investigations de façon à savoir si, à 1200°C par exemple, la surface du coke A (et celle de la plupart des autres cokes de pétrole) était voisine du mètre carré par gramme ou de l'ordre de 20 à $30\text{ m}^2/\text{g}$ comme l'indiquent les rayons X.

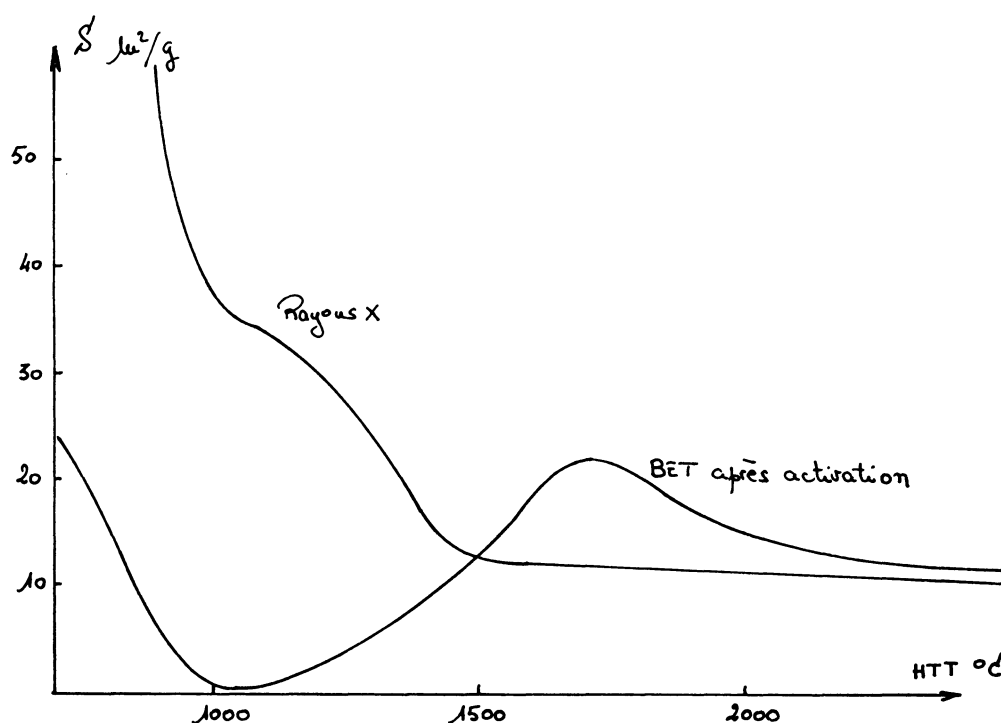


Fig. 5

Comme il est bien connu depuis quelques années que la surface interne des cokes de houille calcinés à 1000 - 1500°C est partiellement ou totalement inaccessible aux gaz, et ceci d'autant plus que la mesure de surface s'effectue à plus basse température [8], nous avons fait réaliser des adsorptions de méthanol à la température ambiante (18°C) sur des cokes oxydés de façon à comparer les niveaux de surface à 18°C et -195°C . Sur ces cokes 1200°C après activation, les valeurs trouvées sont de l'ordre de 10 à $20\text{ m}^2/\text{g}$.

pour la surface délimitée par la porosité ouverte accessible, ce qui confirme les valeurs enregistrées aux rayons X (30 m²/g environ pour la surface totale). Il en résulte que la surface délimitée par la porosité ouverte est en grande partie accessible aux mesures à température ambiante et que par conséquent les résultats par adsorption à — 195 °C doivent être utilisés avec une grande prudence dans cette gamme de température de calcination. En outre, le fait que la diffusion de l'azote à — 195 °C ne peut s'opérer dans ce réseau microporeux montre que celui-ci est constitué d'un ensemble de pores dont le diamètre moyen est de l'ordre des dimensions moléculaires et qu'il ne peut contribuer à certaines réactions chimiques « gaz-solide ».

Cet ensemble de données nous permet de dégager les deux conclusions suivantes qui, à notre connaissance, n'ont pas été indiquées jusqu'à ce jour:

— le niveau de surface spécifique de la plupart des coques de pétrole calcinés au four tournant est de l'ordre de quelques dizaines de mètres carrés par gramme et non de l'ordre du mètre carré, comme cela est généralement admis;

— la décroissance de cette surface quand augmente le degré de calcination, est monotone, cette décroissance étant d'autant plus marquée que le coke est plus graphitable, donc plus anisotrope.

Enfin, nous pensons qu'il faut bien se garder d'utiliser sans discernement l'une ou l'autre des techniques d'investigation de la texture que nous venons de décrire, elles sont en fait *complémentaires* et la seule diffusion centrale indispensable pour synthétiser nos connaissances, n'est pas suffisante dans le cas des études de combustion.

Elle permet certes d'accéder à la porosité totale, mais les informations, bien que difficiles à interpréter, apportées par la technique d'adsorption à la température ambiante en sont le complément indispensable.

6. CONCLUSION

L'utilisation de la diffusion centrale des rayons X à l'étude des coques de pétrole a permis de confirmer nos connaissances sur leur texture et d'apporter quelques résultats nouveaux d'importance pour leur utilisation industrielle.

C'est ainsi que l'élimination de leur porosité quand augmente leur température de traitement a pu être précisée et que nous avons montré que l'ordre de grandeur de la surface spécifique totale des coques de pétrole industriels est de l'ordre de quelques dizaines de mètres carrés par gramme, et non de l'ordre du mètre carré par gramme comme semblaient le montrer les mesures faites par adsorption physique de gaz à basses températures.

Enfin la diffusion centrale est plus un complément indispensable aux études de textures par adsorption physique de gaz qu'une méthode universelle d'étude de la texture des coques de pétrole et de brai.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARRILLON (E.). — *I.C.S.O.B.A. Congres de Nice 1973*. Les facteurs de la consommation de carbone anodique.
- [2] BARRILLON (E.). — Influence de la qualité du brai sur les caractéristiques des anodes destinées à la production électrolytique de l'aluminium. *A.I.M.E.* New York, mars 1971.
- [3] BARRILLON (E.). — Mécanisme de formation de la charbonnaille dans les cuves destinées à la production électrolytique de l'aluminium. *I.C.S.O.B.A.* Milan 1971.

- [4] BARRILLON (E.), 1967. — Evolution de la texture poreuse des cokes de pétrole. *Carbon*, 5, p. 167-171.
- [5] BARRILLON (E.), 1968. — Modification de la texture de cokes de pétrole lors d'une désulfuration thermique. *Journal de Chimie Physique*, 65, p. 428.
- [6] MÉRING (J.), TCHOUBAR (D.) et SCHILLER (C.). — Diffusion centrale par les systèmes à deux phases. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1967, XC, p. 436-444.
SCHILLER (C.) et MÉRING (J.). — Diffusion centrale des rayons X par des carbones graphitables. Déviation de la loi de Porod. *C.R. Acad. Sc., Paris*, 16 janvier 1967, Série B-247, p. 264.
- [7] POROD (G.). — *Kolloid Z. Polym. Dtsch*, 1952, 125, n° 1, p. 51.
- [8] CHICHE (P.), DURIF (S.) et PREGERMAIN (S.). — *J. Chim. Phys.*, 60, p. 1792, 1963; *J. Chim. Phys.*, 62, p. 382, 1964.

ANNEXE

Conditions expérimentales de la diffusion centrale

1. Conditions de validité de la loi de Porod

La loi de Porod a été établie dans le cas d'un faisceau ponctuel. Une collimation linéaire permet d'obtenir une plus grande intensité lumineuse et par suite un meilleur rapport signal/bruit à la détection. Dans ce cas, la surface s'obtient par la relation suivante :

$$S = \frac{16 \Pi^2}{k} \times \frac{1}{\lambda^2 \rho^3 m} \times \frac{\lim_{s \rightarrow +\infty} s^3 I(s)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(s) ds}$$

λ = longueur d'onde du rayonnement utilisé

ρ = densité de l'espèce diffusante

m = masse d'échantillon irradiée par unité de surface

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(s) ds = \text{flux total (direct + diffusé)}$$

k = facteur ne dépendant que de la géométrie du montage.

L'utilisation de cette loi n'est cependant valable que dans le cas d'une fente de hauteur infinie, c'est-à-dire, pratiquement, dans le cas où la largeur de la plage d'observation (amplitude de s) est négligeable devant la hauteur du faisceau diffusé.

2. Conditions expérimentales

Le générateur de rayons X est un tube classique à anticathode de tungstène, ce qui permet un rendement constant malgré la volatilisation du filament. Un monochromateur à lame de quartz courbée sélectionne la raie $L\alpha_1$ ($\lambda = 1,476 \text{ \AA}$). Un système de collimation linéaire classique délivre un faisceau plat de hauteur 20 mm.

Deux techniques, conduisant à des résultats comparables ont été successivement employées pour étudier nos échantillons :

2.1. Exécution d'un cliché photographique à une distance de 200 mm de l'échantillon et photométrie de la plaque ($k = 7,16 \times 10^{-7}$)

L'intensité $I(s)$ est seulement normée par rapport au flux incident. On n'admet ni adsorption, ni diffusion parasite. La plage étudiée reste inférieure à 10 mm.

2.2. *Détection directe de l'intensité diffusée par un compteur proportionnel*

On admet que le rendement de cet appareil est suffisant pour la longueur d'onde utilisée. Ce dernier est placé à 330 mm de l'échantillon, contenu sous forme de poudre fine dans un container cylindrique tournant autour de son axe (nivellement des fluctuations d'épaisseur). L'ensemble émission-réception est placé sous vide ($k = 1,03 \times 10^{-8}$).

L'intensité est normée par rapport à sa valeur intégrale, calculée par points, corrigée des absorptions par l'échantillon (coefficient dépendant de la teneur en soufre) et des diffusions parasites (bruit de fond).

3. **Conclusions**

Les incertitudes inhérentes à la nature des échantillons (impuretés, hétérogénéités de densité) conduisent finalement à des résultats comparables entre les deux techniques mises en œuvre. Il faut cependant se méfier des points obtenus aux « grands » angles pouvant provoquer quelques aberrations (non-validité des approximations).

*Société Aluminium Pechiney
73300 Saint-Jean-de-Maurienne (France)*