



**HAL**  
open science

## Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la cokéfaction

Damintode Kolani, Eric Blond, Alain Gasser, Tatiana Rozhkova, Daniel Isler,  
Matthieu Landreau

► **To cite this version:**

Damintode Kolani, Eric Blond, Alain Gasser, Tatiana Rozhkova, Daniel Isler, et al.. Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la cokéfaction. MECAMAT AUSSOIS2013, Jan 2013, Aussois, France. hal-00787743

**HAL Id: hal-00787743**

**<https://hal.science/hal-00787743>**

Submitted on 13 Feb 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# MODELISATION THERMO-CHIMIO-MECANIQUE DE LA COKEFACTION

**D. Kolani**, E. Blond, A. Gasser

*Laboratoire PRISME, Université d'Orléans,*

*Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans Cedex 2.*

*Téléphone : 02 38 49 24 52, Télécopie : 02 38 41 73 29*

*nom.prenom@univ-orleans.fr*

T. Rozhkova, D. Isler, M. Landreau

*Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM),*

*rue Moulins, 57600 Forbach.*

*Téléphone : 03 87 84 90 01, Télécopie : 03 87 84 90 00*

*nom.prenom@cpmarienau.com*

**Mots clés : thermo-chimio-mécanique, pyrolyse, charbon, coke, transport réactif couplé.**

## 1. INTRODUCTION

Afin d'augmenter la durée de vie des fours à coke et d'éviter les surcoûts générés par l'endommagement de leurs parois, l'objectif de ce travail est de développer un modèle permettant d'estimer la pression exercée sur les parois du four à coke lors de la cokéfaction.

La cokéfaction consiste à éliminer les matières volatiles du charbon par distillation à 1000°C à l'abri de l'air et à pression atmosphérique. Un charbon est caractérisé par sa masse volumique sèche, sa composition élémentaire, son taux de matières volatiles, son taux de cendres et son humidité. Au cours de la cokéfaction, on distingue deux étapes principales : la phase de séchage qui permet de vaporiser l'humidité contenue dans le charbon sans décomposition chimique et la pyrolyse qui transforme le charbon sec en un mélange de gaz et de coke. Le gaz issu de la pyrolyse est composé essentiellement de deux grandes catégories : les gaz incondensables et les gaz condensables. La composition exacte des gaz incondensables dépend du type de charbon, mais il s'agit essentiellement de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, tandis que les gaz condensables sont composés de goudrons. Les goudrons sont à leur tour craqués en gaz combustibles légers à plus haute température (Loison et al, 1970).

Ce travail propose un modèle prenant en compte les principaux phénomènes physiques mis en jeu. Compte tenu de leur complexité et des différents produits générés, plusieurs types de modèles cinétiques existent. Ces derniers peuvent être classés en différentes catégories suivant le nombre d'étapes et de réactions utilisées. Les modèles globaux utilisent une seule réaction par étape, la détermination de la composition des produits étant généralement empirique. A l'inverse, dans les modèles multi-réactionnels, c'est la compétition entre les différentes réactions qui fixe cette composition. Le modèle développé est basé sur l'approche globale, car ici la composition finale importe peu au vu de l'objectif de ce travail. En effet, seule une bonne représentation des effets mécaniques (pression des gaz, gonflement du charbon, etc.) de la pyrolyse est, à terme, recherchée, pour prévoir l'endommagement des parois du four.

## 2. MODELISATION

La modélisation est un ensemble d'équations aux dérivées partielles qui combinent la conservation de la masse, la conservation de l'énergie, les lois d'états de chacune des phases, les lois d'évolution et de transport. Compte tenu de la structure granulaire du charbon, de la présence de l'humidité et des matières volatiles, la pâte à coke est considérée comme un milieu poreux partiellement saturé. Dans notre cas, les vides sont remplis d'un mélange d'air sec, de vapeur d'eau, de matières volatiles et d'eau liquide. Les fractions volumiques des phases (liquide, gaz, solide) sont exprimées en fonction de la porosité  $\emptyset$  et de la saturation  $S$ . La porosité est le rapport du volume des pores au volume total et la saturation est le rapport du volume d'eau liquide au volume des pores.

Les transferts de chaleur et de masse se déroulant au cours de la cokéfaction entraînent des interactions entre les différentes physiques (thermique, mécanique et fluide) et les différentes phases (solide, liquide et gaz). Les hypothèses suivantes sont introduites : l'effet de la gravité est négligé, la phase liquide est supposée immobile et le gaz est supposé parfait. En effet, la phase d'eau liquide n'est pas continue et donc le déplacement du liquide dû à la loi de Darcy et à la gravité peut être négligé.

La forme générale de l'équation de conservation de la masse d'une phase  $i$  s'écrit (Whitaker, 1998 ; Halder et al, 2011) :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{V}_i) = \dot{m}_i \quad (1)$$

où  $\bar{\rho}_i$  est la masse volumique moyenne apparente,  $\rho_i$  est la masse volumique intrinsèque,  $V_i$  est la vitesse de la phase  $i$  relative au squelette solide et  $\dot{m}_i$  est le taux de changement de la phase  $i$ .

Le taux d'évaporation de la phase liquide est obtenu par l'approche hors équilibre. Son expression est (Ward et Fang, 1999) :

$$\dot{m}_{evap} = \frac{kM_v}{RT} (P_{sat} - P_v) \quad (2)$$

où  $k$  est le facteur de pénalité,  $P_{sat}$  est la pression de vapeur saturante et  $P_v$  est la pression partielle de vapeur d'eau.

La vitesse d'ensemble du gaz  $V_g$  est donnée par la loi de Darcy et le flux de diffusion de la vapeur et des matières volatiles au sein du gaz est régi par la loi de Fick. Le terme source des matières volatiles est donné par:

$$\dot{m}_{vol} = A_{vol} \bar{\rho}_s \dot{I}_{vol} \quad (3)$$

où  $A_{vol}$  est la condition de dévolatilisation,  $\bar{\rho}_s$  est la masse volumique apparente de la phase solide et  $\dot{I}_{vol}$  est la vitesse de dévolatilisation/condensation des goudrons exprimée comme suit :

$$\dot{I}_{vol} = \frac{d(\Delta m(T))}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \overrightarrow{grad}(T) \cdot \vec{V}_g \right) \quad (4)$$

Où  $V_g$  est la vitesse du gaz,  $\Delta m$  la perte de masse et  $m$  la masse sont obtenues à l'aide d'une analyse thermogravimétrique.

Les goudrons se condensent lorsque la température est inférieure à 350°C tandis que la dévolatilisation commence dès que la température est supérieure ou égale à 350°C. La condition de dévolatilisation permet d'éviter la dévolatilisation quand la fraction massique de matières pyrolysables est inférieure ou égale à la fraction massique résiduelle des matières pyrolysables.

Le bilan thermique prenant en compte le transfert de chaleur par diffusion dans le milieu et le transfert de chaleur par convection lié à l'écoulement du mélange gazeux est exprimé comme suit :

$$\overline{\rho C_P} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{p,g} \vec{V}_g \cdot \overrightarrow{grad}(T) + \text{div}(\lambda_{eff} \overrightarrow{grad}(T)) = -\dot{m}_{evap} \Delta H_{evap} - \dot{m}_{vol} \Delta H_{vol} \quad (5)$$

où  $\Delta H_{evap}$  et  $\Delta H_{vol}$  sont respectivement la chaleur latente d'évaporation et la chaleur latente de dévolatilisation.

Le premier terme représente la capacité de chaleur moyenne du milieu (accumulation d'énergie), le second terme correspond au transport de la chaleur par convection et diffusion dû au transport du gaz, le troisième terme exprime la conduction de la chaleur représentée par la conductivité effective du milieu et le dernier terme est le terme source qui prend en compte les réactions d'évaporation/condensation de l'eau et de pyrolyse (dévolatilisation/condensation des goudrons).

Le four d'essai du Centre de Pyrolyse de Marieneau mesure 465 mm de largeur, 1000 mm de longueur et 1050 mm de hauteur. En prenant en compte la symétrie de la charge et du chargement (les deux murs opposés chauffent), seule la moitié peut être simulée. L'hypothèse de l'homogénéité de la pâte à coke et la hauteur du four permettent de simplifier la simulation en ne prenant qu'une tranche de la moitié de la géométrie.

La pression initiale du gaz au sein de la porosité est égale à la pression atmosphérique. La température initiale est prise égale à la température ambiante. En fonction de la composition de la pâte à coke, la saturation initiale et la fraction massique initiale de matières pyrolysables sont estimées.

A la surface de la pâte à coke en contact avec les parois de chauffage, le flux de chaleur est spécifié en incluant la convection et le rayonnement :

$$\vec{n} \cdot (\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) = h_T(T - T_{ext}) + \sigma_0 \epsilon (T^4 - T_{ext}^4) \quad (6)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur normal sortant,  $h_T$  est le coefficient de transfert thermique,  $\sigma_0$  est la constante de Stefan-Boltzmann,  $\epsilon$  est l'émissivité et  $T_{ext}$  est la température de la paroi de chauffage.

Le transport de chacun des constituants à travers la surface est spécifié par leur flux et est exprimé comme suit :

$$\vec{n} \cdot (w_j \rho_g \vec{V}_g + \vec{J}_j) = h_m (\rho_j - \rho_j^b) \quad (7)$$

où  $h_m$  est le coefficient de transfert massique et  $\rho_j^b$  est la masse volumique du constituant correspondant à la température du bord.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce modèle, le charbon utilisé est un charbon à faible taux de matières volatiles. Il contient 7,2% d'humidité, 18,8% de matières pyrolysables et sa masse volumique apparente en base sèche est  $738 \text{ kg m}^{-3}$ . Sa composition élémentaire massique en base sèche est : 86% C; 4,23% H; 1,12% O; 1,47% N; 0,78% S et 6,4% de cendres.

Le flux de vapeur à travers la pâte à coke est représenté sur la Figure 2 (a). Lorsque la température augmente progressivement de l'extérieur vers le milieu de la charge, la vapeur d'eau se déplace dans les deux sens comme le montre le signe du flux de vapeur. Ainsi, le flux positif représente un transport vers la paroi de chauffage et le flux négatif indique un transport vers le centre du four. Au centre, la vapeur se condense car les conditions de pression et de températures le permettent. Après 5h, on n'observe plus que de l'évaporation parce que la pression de vapeur saturante est toujours supérieure à la pression partielle de vapeur. La Figure 2 (b) montre la variation de la saturation en fonction du temps. Au fur et à mesure que la température augmente, l'évaporation se produit, la saturation diminue progressivement jusqu'à ce qu'elle devienne nulle.

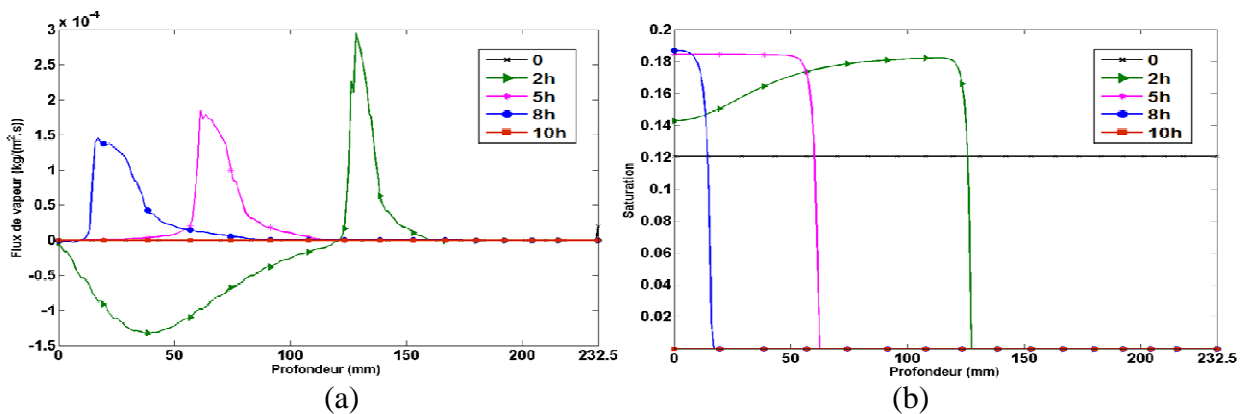


Figure 2. Evolution en fonction du temps à travers la profondeur (a) du flux de vapeur et (b) de la saturation.

Figure 3 (a), la courbe en rouge représente l'évolution de la température obtenue numériquement au centre de la charge au cours de la cokéfaction et celle en vert représente l'évolution mesurée expérimentalement. Au cours de la cokéfaction, la température augmente progressivement de l'extérieur vers le centre de la charge. Sur cette figure, numériquement et expérimentalement, à environ 100°C, un palier de température apparaît. Ce palier est dû au changement de phase de l'eau, de liquide en vapeur. Il dure 9h. Après 9h, la température augmente trop vite numériquement. La principale raison de cet écart avec la mesure est une mauvaise prise en compte de la condensation des goudrons qui sont dégagés. Ainsi, il y a moins de matières à pyrolyser au centre.

L'évolution de la masse volumique du charbon en base sèche en fonction du temps au centre est représentée sur la Figure 3 (b). Durant environ 9h, la masse volumique du charbon en base sèche est constante parce que l'on est à l'étape de séchage. Ensuite, elle diminue jusqu'à ce que la quasi-totalité des matières volatiles soit éliminée.

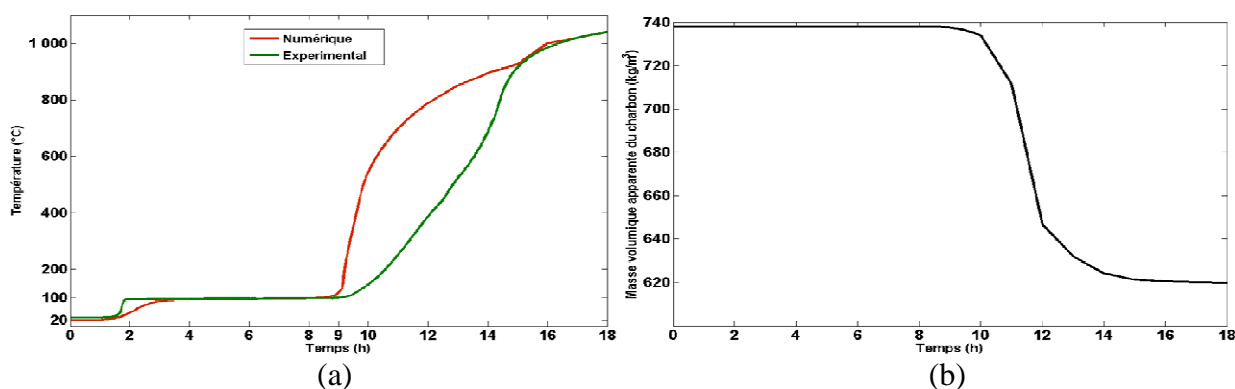


Figure 3. Evolution au centre en fonction du temps (a) de la température et (b) de la masse volumique apparente du charbon en base sèche.

#### 4. CONCLUSION

Ce travail décrit le transfert de chaleur et de masse lors de la cokéfaction. Le présent modèle prend en compte les deux principaux mécanismes observés au cours de ce procédé. Les résultats de ce modèle prédisent l'évaporation et la condensation de la vapeur, la production des matières volatiles, la direction de transport des gaz, les profils de la masse volumique apparente en base sèche, la température de la pâte à coke et le profil de pression totale du gaz.

Les écarts constatés avec la mesure sont liés d'une part aux propriétés matériaux mal connues et d'autre part sans doute à une erreur d'implémentation. Dans un second temps, le comportement mécanique du charbon sera implémenté, notamment le gonflement induit par le changement de phase lors de la pyrolyse, pour pouvoir estimer la pression sur les parois du four à coke.

#### REFERENCES

- Loison R., Foch P. et Boyer A., "Le coke", *Dunod*, (1970).  
 Halder A., Dhall A., Datta A.K., "Modelling transport in porous media with phase change: Applications to food processing", *Journal of Heat Transfer*, March 2011, Vol. 133 / 031010-1.  
 Whitaker S., "Coupled transport in multiphase systems: a theory of drying", *Advances in heat transfer*, Volume 31, 1998, Pages 1-104.  
 Ward C.A. et Fang G., "Expression for predicting liquid evaporation flux: Statical rate approach", *Phys. Rev. E*, 59(1) (1999), pp. 429-440.