

50376  
1986  
181

50376  
1986  
181

N° d'ordre : 1328

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

El Hassan JABKHIRO



**ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA TEXTURE DE SOLIDES  
COMBUSTIBLES AU COURS DE  
L'INCANDESCENCE CHIMIQUE**

*Exemplaire corrigé après avis du jury*

Soutenue le 26 Mai 1986 devant la Commission d'Examen

MM.	M.	LUCQUIN	Président
	L.	PONSOLLE	
	L.	DELFOSSÉ	Rapporteurs
	J.L.	BALLADORE	
	H.	CHARCOSSET	
	J.	LAHAYE	Examineurs

A tous les miens  
en témoignage de mon affection.

A mes amis.

".... La vie est réellement obscurité sauf là où il y a élan  
et tout élan est aveugle sauf là où il y a savoir  
et tout savoir est vain sauf là où il y a travail  
et tout travail est vide sauf là où il y a amour  
lorsque vous travaillez avec amour vous vous liez  
à vous-même les uns aux autres et à Dieu.... "

Khalil Jabrane (poète Libanais)

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion dirigé par Monsieur le Professeur M. LUCQUIN et au Laboratoire de Microscopie Electronique dirigé par Monsieur le Professeur L. PONSOLLE. Nous tenons à les remercier pour nous avoir accueilli et nous leur présentons toute notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.

Monsieur le Professeur J.L. BALLADORE de l'Université P. Sabatier de Toulouse, Monsieur J. LAHAYE, Directeur de recherche au CNRS Mulhouse et Monsieur H. CHARCOSSET, Directeur de recherche au CNRS de l'Institut de recherche sur la catalyse à Lyon ont bien voulu nous honorer de leur présence et siéger dans ce jury. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de nos remerciements respectueux.

Nous remercions également Monsieur L. DELFOSSE Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres Artois qui, en dirigeant ce travail, nous a constamment encouragé. Son aide et sa disponibilité nous ont été très particulièrement précieuses lors de la rédaction de ce mémoire, qu'il trouve ici le témoignage de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions Monsieur BONTE Maître de Conférences à l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille qui nous a permis d'utiliser le microscope à balayage et Monsieur CAZE Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie macromoléculaire qui a mis à notre disposition le porosimètre à mercure.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Mademoiselle C. BAILLET, Ingénieur de recherche et Monsieur J.P. JOLY, Maître de Conférences pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans ce travail.

Nous remercions très vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, et en particulier Mme C. CALONNE pour la dactylographie, Mme L. SAINLEGER pour l'impression, Mr B. LHOYEZ, Mr G. MAILLE, Mr M. GUILLON et Mr P. BARTIER pour les toutes les tâches techniques.

Que tous nos camarades du Laboratoire trouvent ici un témoignage de sympathie et de cordiale amitié.

## A — INTRODUCTION GENERALE

L'étude de la cinétique de réaction des solides pose de gros problèmes expérimentaux. En effet, s'il est relativement facile de mesurer l'évolution de la composition d'un mélange gazeux, il n'en est pas de même lorsqu'on veut suivre l'évolution de la texture et de la structure d'un solide en cours de réaction. Dans ce cas on doit, le plus souvent, opérer par séries discontinues de mesures qui, en tout état de cause, ne peuvent donner qu'une connaissance statistique globale du phénomène. Cependant, lorsqu'on veut proposer une modélisation de la réaction solide gaz, surtout à l'échelle microscopique, il est souhaitable de pouvoir suivre le comportement de la même région du solide tout au long de la réaction.

La microscopie électronique en atmosphère contrôlée est une méthode particulièrement adaptée à ce genre d'étude. Elle permet (dans beaucoup de cas) de placer un solide dans des conditions de réaction proches de la réalité et d'observer son évolution avec un pouvoir de résolution d'environ 100 à 200 nm. Une telle technique peut être appliquée avec succès dans des domaines tels que : les réactions de décomposition, la corrosion, la combustion et la catalyse hétérogène. Dans ce travail nous nous sommes attachés à en montrer l'intérêt dans l'étude de réactions de pyrolyse et de combustion de solides tels qu'un polymère artificiel (bakélite) et une macromolécule naturelle (charbon). Nous montrons, en utilisant également les mesures d'aires spécifiques et de porosité par la méthode B.E.T. qu'il est possible de modéliser l'évolution de la morphologie du solide au cours de la réaction et de mettre en évidence la variation de sa dimension fractale.

Dans la première partie, après l'exposé des différents modes de combustion, nous indiquons la nomenclature et la préparation des échantillons étudiés et nous décrivons les techniques utilisées. La deuxième partie est formée par l'exposé des résultats expérimentaux obtenus par : microscopie électronique, adsorption gazeuse et thermogravimétrie. Nous exposons ensuite la critique et l'exploitation des résultats pour l'établissement de la cinétique de combustion du solide et la modélisation de son évolution.

**PREMIERE PARTIE**

## CHAPITRE I

## GENERALITES - COMBUSTION DES SOLIDES

La combustion d'un solide s'effectue entre deux réactifs de phases différentes : le combustible solide et le comburant gazeux (dans notre cas l'oxygène) ; c'est donc une réaction hétérogène. Cependant le solide pouvant dégager des matières volatiles, plus ou moins vite suivant la température à laquelle il est porté (pyrolyse), une réaction en phase gazeuse est possible entre ces matières volatiles et l'oxygène, donnant lieu à une flamme qui se stabilise à une certaine distance de l'échantillon. Si l'oxygène arrive à diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon et si la température du milieu réactionnel est suffisante on assistera à une réaction hétérogène très exothermique, durant laquelle l'échantillon devient incandescent.

En résumé la combustion des solides peut avoir lieu suivant deux modes différents, par flamme de diffusion ou par une réaction hétérogène appelée "combustion par incandescence". La mise en évidence de ces deux régimes de combustion peut se faire à l'aide de la méthode d'autoinflammation (1).

Les phénomènes qui peuvent se produire au cours de la combustion, aussi bien pour les charbons que pour les polymères thermostables, sont répertoriés sur le diagramme de la figure 1 (diagramme d'autoinflammation), dans le plan paramétrique (température initiale du réacteur  $T_0$ , pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ ). Ce diagramme est caractéristique pour chaque échantillon et on l'établit à masse et granulométrie données. On constate qu'il est constitué de quatre zones notées :

(R.L) Réaction Lente

(Inc) Incandescence

(F<sub>1</sub>) autoinflammation des gaz de pyrolyse suivie de la combustion du résidu par incandescence

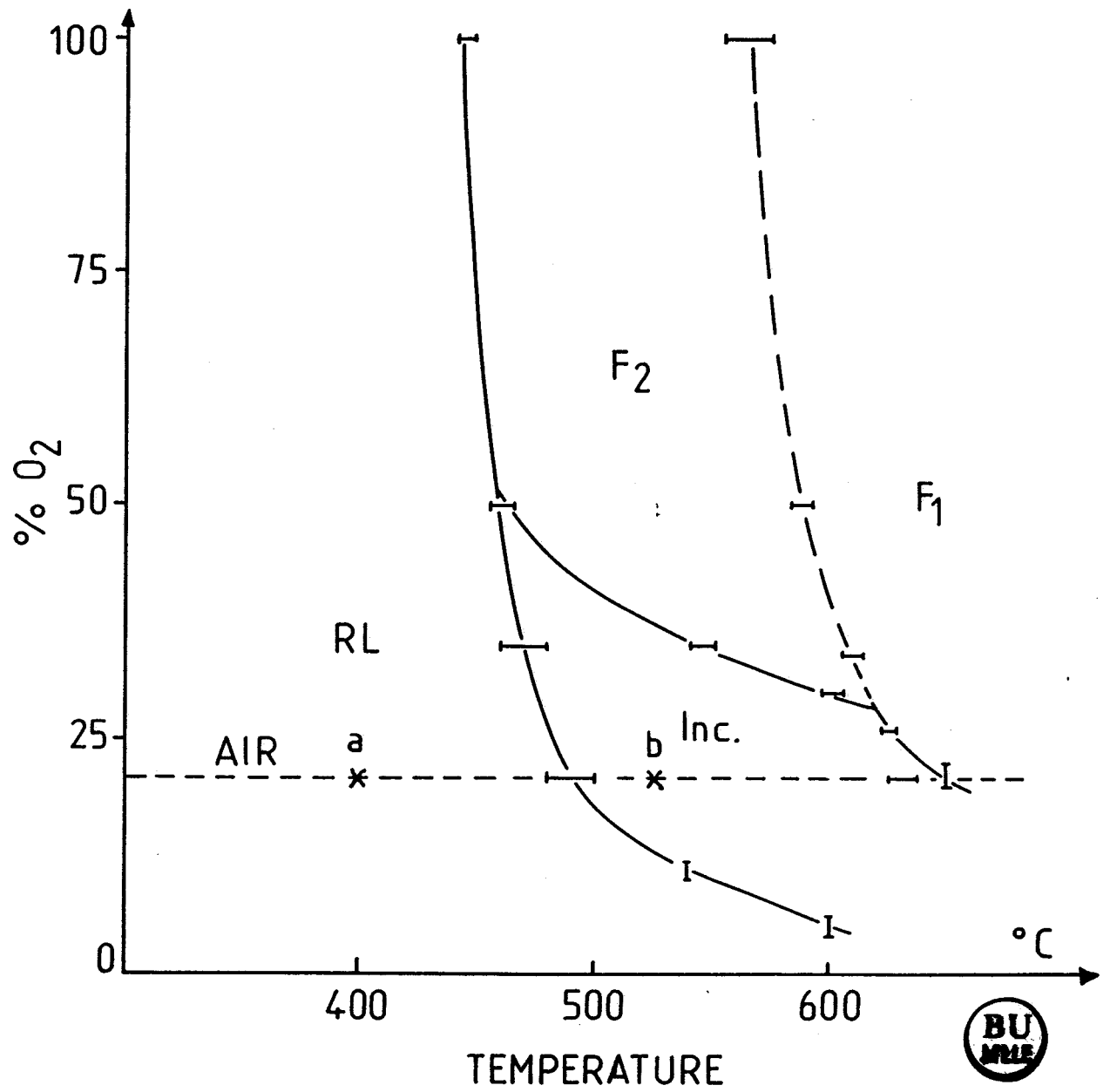


Figure 1 : Exemple de diagramme d'autoinflammation.



(F<sub>2</sub>) Inflammation des gaz de pyrolyse provoquée par l'incandescence de la matrice solide.

L'interprétation succincte de ce diagramme est la suivante :

A pression partielle d'oxygène et température faible, l'échantillon subit simplement une dégradation thermooxydante douce - point (a) - et on n'observe aucun phénomène intense, c'est la zone de la réaction lente (R.L). Lorsque (dans une certaine limite de température et de pression), à pression d'oxygène constante, on augmente la température. On traverse une limite critique au delà de laquelle le matériau devient incandescent - point (b) -. Cette incandescence est due à une réaction hétérogène très exothermique entre l'oxygène et la surface du solide. Ce phénomène se produit pour un ensemble de valeurs (T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>) formant des zones Inc, F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>. Dans la zone Inc, seule l'incandescence est observée. Cette région est limitée vers les hautes pressions d'oxygène par un domaine où la réaction d'incandescence est suffisamment intense pour provoquer l'inflammation des gaz de pyrolyse (F<sub>2</sub>). Enfin une dernière limite vers les hautes températures définit une zone (F<sub>1</sub>) où l'on observe l'autoinflammation des gaz de pyrolyse suivie de la combustion du résidu solide par incandescence. Les phénomènes annexes tels que l'inflammation des gaz (type F<sub>1</sub> ou F<sub>2</sub>) n'excluent donc pas l'existence de l'incandescence qui est présente partout, au delà de la limite critique. L'évolution de la température à la surface de l'échantillon est typique de chaque zone. Par exemple dans la zone Inc (figure 2) l'échantillon est porté brutalement à la température du four (dans notre exemple 346°C). On observe un premier maximum rapide aboutissant à un plateau qui correspond à l'incandescence, et enfin l'arrêt brutal de la réaction après la consommation du combustible.

Notre étude porte essentiellement sur le domaine de l'incandescence chimique et l'évolution du solide dans ces conditions. Ce phénomène présente en effet un grand intérêt tant du point de vue théorique que pratique. En effet le processus d'oxydation hétérogène du solide, dont fait partie l'incandescence chimique, est relativement lent et il introduit dans le phénomène global de la combustion un ensemble de mécanismes cinétiques spécifiques dont le couplage avec l'oxydation et l'inflammation des produits

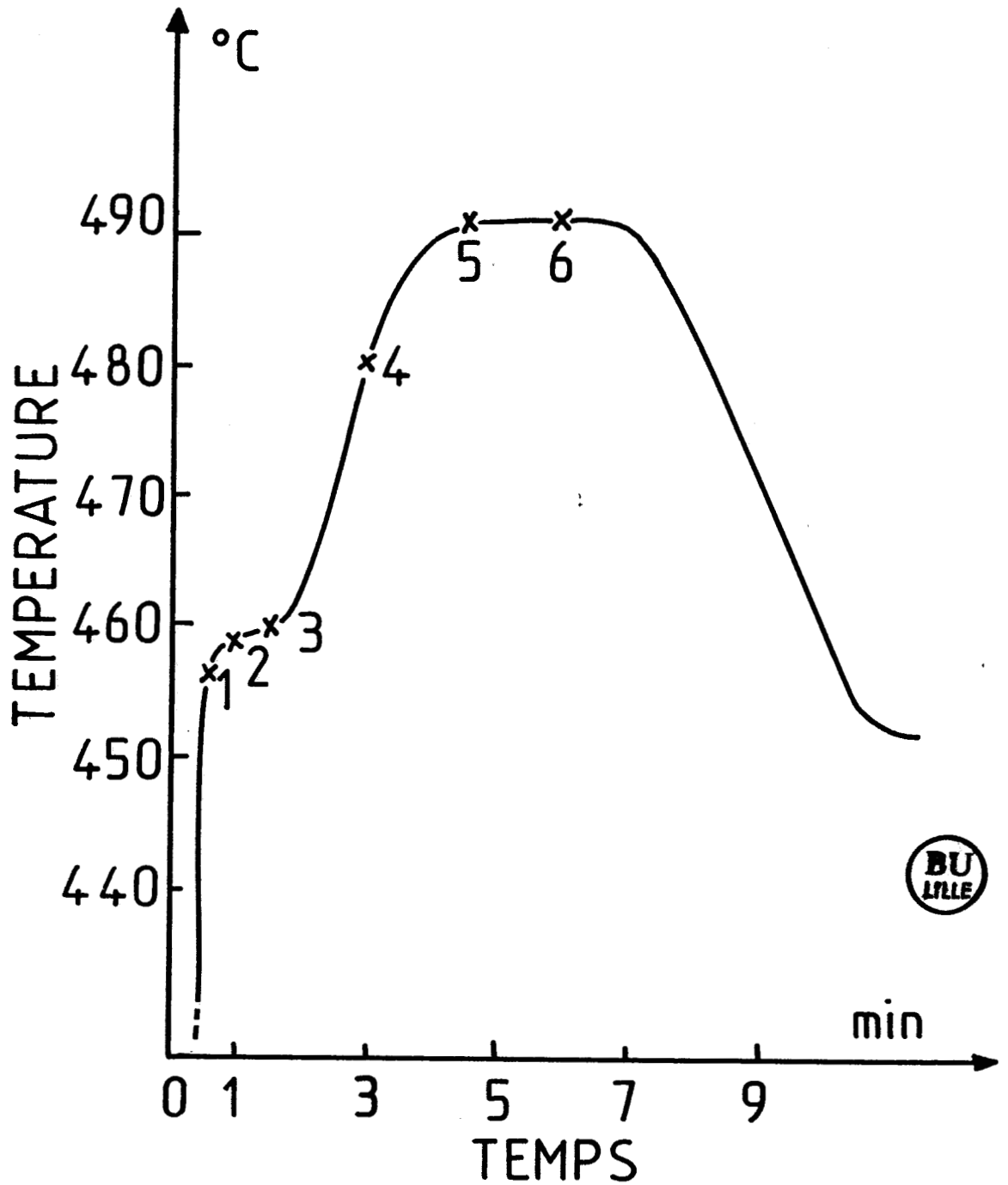


Figure 2 : Enregistrement thermique d'une incandescence caractéristique de la zone notée : Inc.

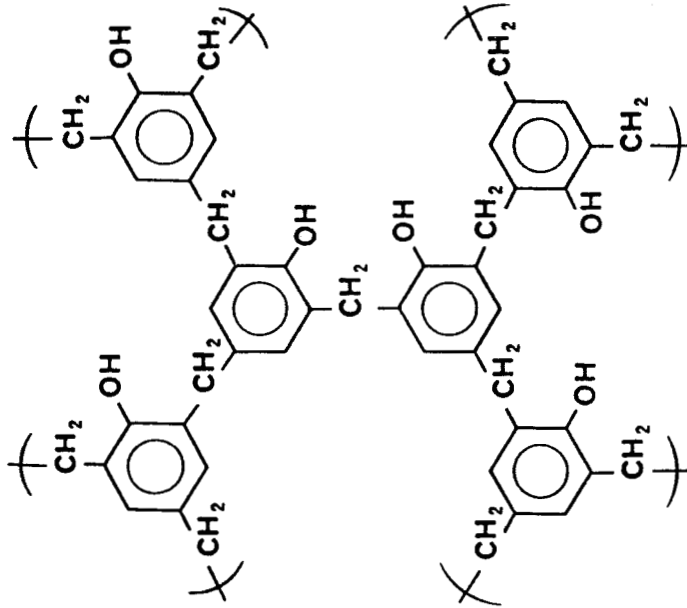
gazeux ne saurait être négligé. Le traitement quantitatif de ce processus est délicat à cause de la complexité de l'évolution de la texture du combustible au cours de la combustion. Une modélisation de cette réaction est donc nécessaire. Elle doit prendre en compte, en plus de l'évolution texturale du solide, les paramètres tels que la diffusion des gaz dans la couche limite superficielle et dans les pores du solide.

L'intérêt pratique d'une connaissance approfondie de ces mécanismes est également important. Certains polymères thermostables sont utilisés dans l'industrie et le bâtiment comme isolants thermiques et phoniques. Le comportement au feu, et en particulier le déplacement de la limite d'incandescence vers les hautes températures conditionnera leur utilisation.

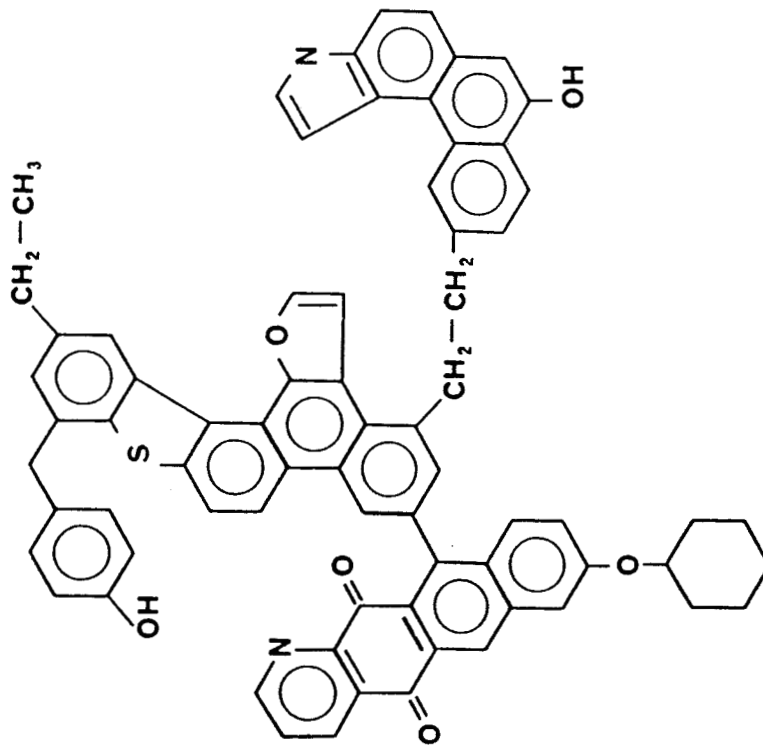
Le charbon pulvérisé est utilisé comme combustible industriel en tant que tel ou comme charge dans des fuels améliorés. Dans ce cas, on recherche à abaisser la limite critique d'incandescence. La connaissance des interactions entre les caractéristiques géométriques du solide et les paramètres cinétiques permettra une meilleure rentabilisation de ce combustible.

Le choix des matériaux que nous utiliserons dans ce travail est conditionné par le souci d'atteindre autant que possible ces deux objectifs. Nous utiliserons la mousse de polyphénolformaldehyde plus connue généralement sous le nom de bakélite, telle quelle, sous sa forme expansée ou compactée à la presse à pastiller. Ce compactage a pour but d'augmenter la densité du produit, afin de le rapprocher encore plus du charbon dont nous estimons qu'il peut servir de modèle. Si on examine en effet la formule générale d'un charbon publiée par exemple par G.G. DE SOETE (2), on remarque qu'il s'agit d'une macromolécule à caractère polyaromatique dont la ressemblance avec la bakélite est frappante, sans qu'il y ait bien sûr identité totale (absence de cycles hétéroatomiques de type pyranne et pyridine, absence de soufre) (figure 3).

Cette mousse est un polymère thermostable, c'est-à-dire qu'il ne se décompose qu'à température élevée. Ce comportement est surtout dû à de fortes énergies de liaison liées au caractère polyaromatique (résonance).



BAKELITE



CHARBON



Figure 3 : Formules générales de charbon et du poly(phénolformaldehyde).

Le second matériau qui sera utilisé est un charbon flambant gras (FREYMING). A certains égards il a été montré au laboratoire (3) que les charbons se comportent de manière analogue à celle des polymères thermostables du point de vue de l'autoinflammation. On montre en effet que les diagrammes d'autoinflammation sont du même type (existence d'une limite d'incandescence, d'une limite d'inflammation provoquée et d'autoinflammation des volatils (figure 4).

Nous nous intéressons à étudier le comportement et l'évolution de la texture de ces solides combustibles au cours de leur incandescence chimique, afin d'essayer de réunir des éléments qui serviront ultérieurement à établir un modèle cinétique d'attaque par l'oxygène de ces solides.

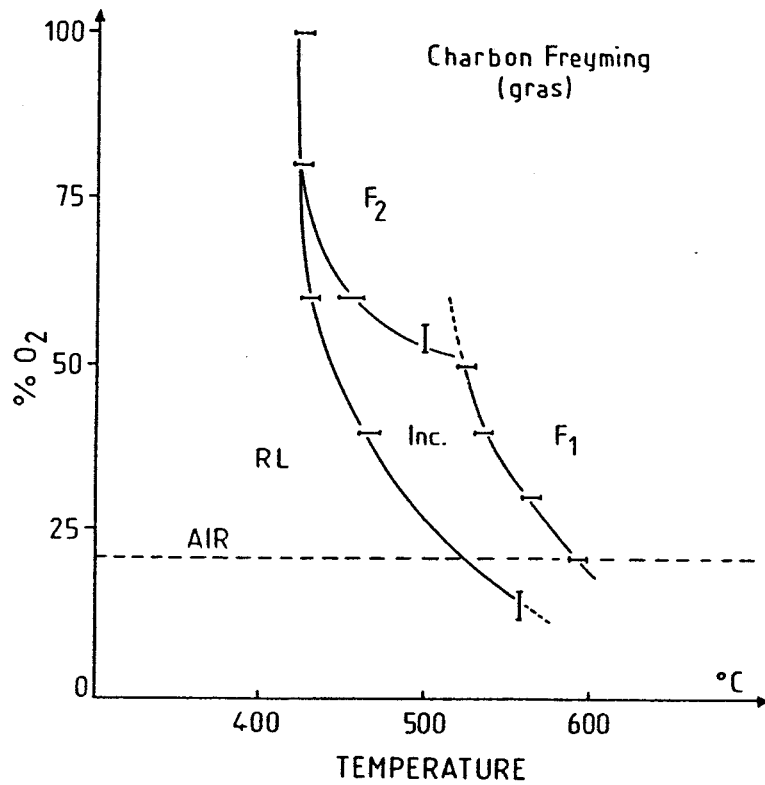
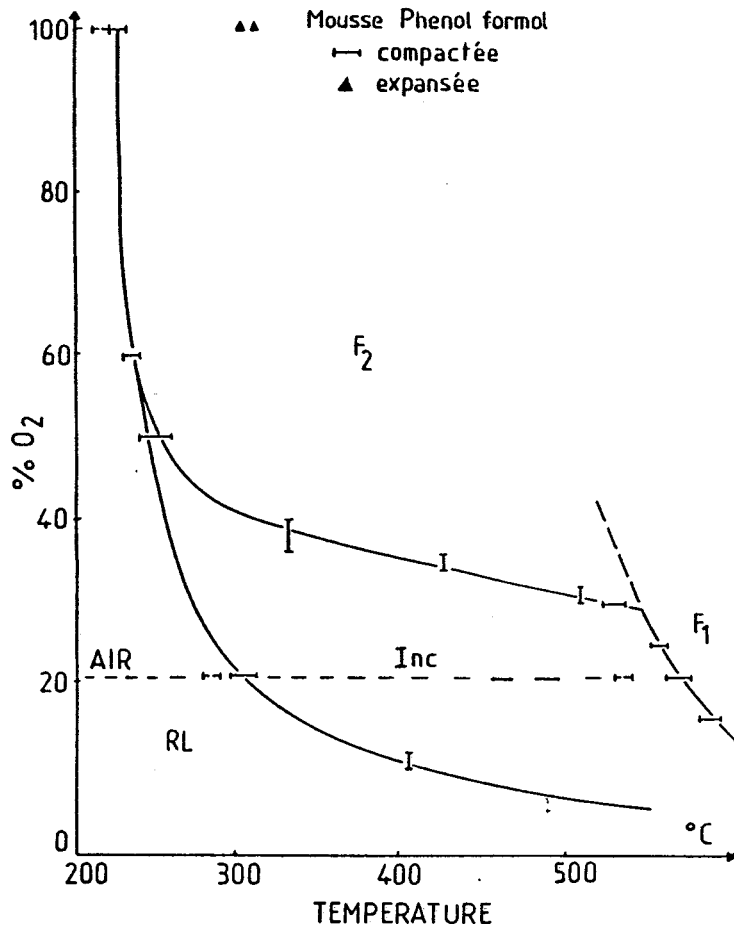


Figure 4 : Similitude entre un diagramme d'autoinflammation de charbon et de poly(phenolformaldehyde).

## CHAPITRE II

### METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

#### II.1 - Définition des échantillons

##### *II.1.1 - Mousse de poly(phenolformaldehyde)*

Il s'agit d'un polymère thermostable commercialisé sous le nom de Phenexpan, ayant de bonnes propriétés d'isolation thermique et de tenue au feu, de structure tridimensionnelle et de formule globale représentée sur la figure 3.

Pour la réalisation des expériences de combustion cette mousse phénolique a été utilisée telle quelle ou bien compactée à la presse à pastiller à une pression d'environ  $10^7$  Pa. Ceci entraîne des différences dans le comportement que nous examinerons plus loin.

##### *II.1.2 - (Semi)coke de charbon*

Cet échantillon a été obtenu à partir d'un charbon de Freyming qui est un charbon gras (CERCHAR : code 82.10.50). Le (semi)coke a été préparé au laboratoire sous les conditions suivantes : chauffage à  $45^\circ\text{C h}^{-1}$  sous un débit de  $3 \text{ l h}^{-1}$  d'azote dans un réacteur à lit fixe durant 11 h, jusqu'à une température maximale de  $525^\circ\text{C}$  et maintenu à cette dernière pendant 13 h.

Les analyses primaires et élémentaires du charbon initial (fournies par le CERCHAR) sont données dans le tableau I.

## Fiche Analytique - Documentation CERCHAR

## Charbon de Freyming (Flambant gras)

ANALYSE IMMEDIATE		ANALYSE ELEMENTAIRE/SEC		ANALYSE CHIMIQUE DES CENDRES SEC							
Humidité livraison	%		M03-002	Carbone	%	<b>78,1</b>	Cerchar	t°C de préparation	<b>815</b>		
Humidité pour analyses	%	<b>2,0</b>	ISO 331	Hydrogène	%	<b>4,75</b>	Cerchar	SiO <sub>2</sub> %	<b>39,3</b>	Na <sub>2</sub> O %	<b>0,31</b>
Cendres/sec	%	<b>6,1</b>	M03-003	Azote	%	<b>1,18</b>	M03-016	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	<b>18,4</b>	K <sub>2</sub> O %	<b>2,95</b>
MV/sec	%	<b>37,2</b>	ISO 562	Oxygène	%	<b>10,1</b>	ISO 1994	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	<b>25,6</b>	TiO <sub>2</sub> %	<b>0,88</b>
MV/pur	%	<b>39,6</b>	ISO 562	Soufre total	%	<b>0,93</b>	M03-038	Ca O %	<b>2,7</b>	SO <sub>3</sub> %	<b>1,98</b>
Rétention d'eau	%		M03-034	Soufre pyritique	%	<b>0,33</b>	M03-024	Mg O %	<b>5,6</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	<b>0,27</b>
POUVOIR CALORIFIQUE en J/g				Soufre sulfate	%	<b>0,03</b>	M03-024	PTS FUSIBILITE DES CENDRES (ISO 540)			
PCS/sec	J/g	<b>31800</b>	ISO 1928	CO <sub>2</sub> (carbonates)	%		Cerchar	Atmosphère	OXY	RED	
PCS/pur	J/g	<b>33865</b>	ISO 1928	Chlore	%	<b>0,27</b>	Cerchar	t°C déformation		<b>1160</b>	
PCI/sec	J/g	<b>30740</b>	ISO 1928	Floor	%		D 3761	t°C hémisphère		<b>1220</b>	
								t°C écoulement		<b>1400</b>	
PETROGRAPHIE ORGANIQUE								Matières minérales sur sec %		ISO 502	
Réflectance vitrine	R %	<b>0,78</b>									
Composition macérée en % volumique											
V	E	I	mat. min.								
<b>67</b>	<b>15</b>	<b>13</b>	<b>4</b>								



Tableau : 1



## II.2 - Appareillage

### II.2.1 - Appareil d'autoinflammation

Pour nos expériences de combustion nous avons utilisé un appareil dérivé de l'appareil décrit en (4). Ce montage est représenté schématiquement par la figure 4. Il est constitué par un réacteur en pyrex d'un volume de 100 cm<sup>3</sup> placé dans un four, possédant un bon profil axial de température, et réglé par un régulateur électronique à bande proportionnelle qui permet de maintenir une température choisie à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

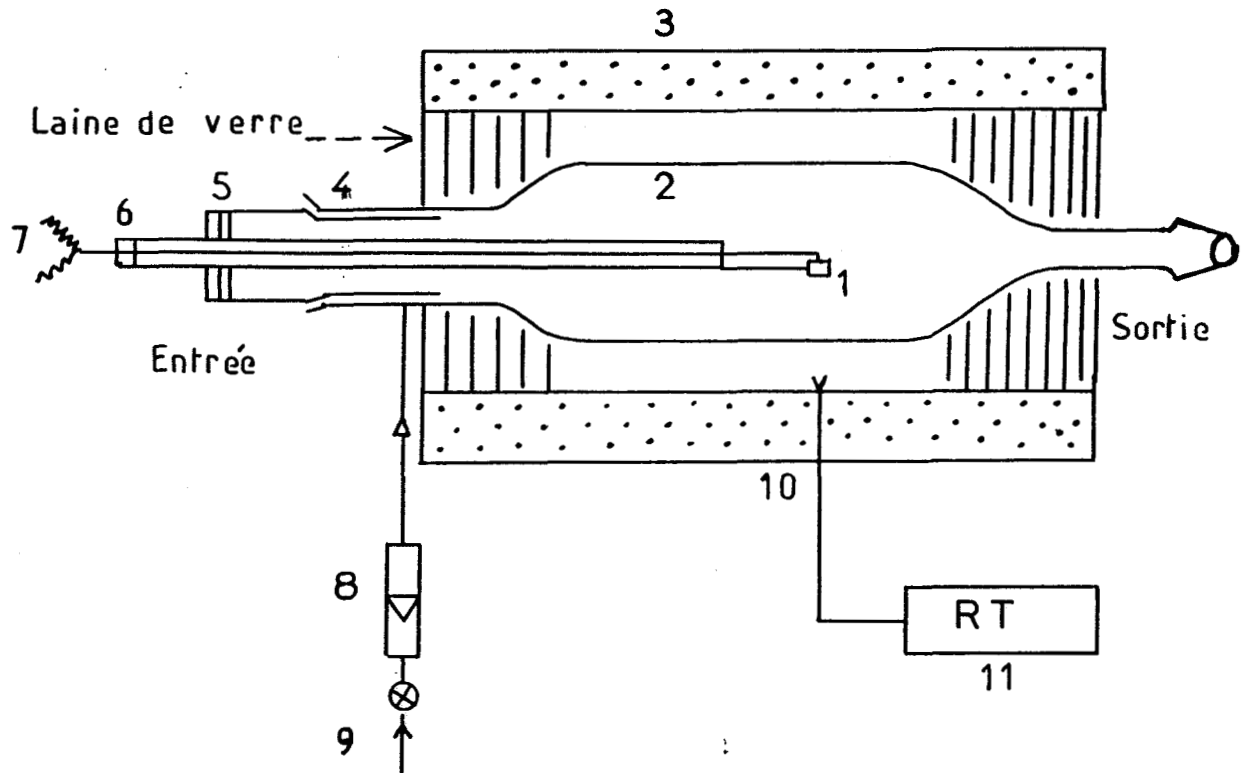
A ce réacteur est fixé un ajutage muni d'un joint torique étanche au travers duquel on fait coulisser une baguette de verre (porte échantillon). Un thermocouple chromel-alumel solidaire de ce dernier permet de suivre l'évolution thermique au voisinage immédiat du réactif solide. Le réactif gazeux dont le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre à flotteur est apporté à l'entrée du réacteur. La sortie de ce dernier est relié à un piège puis à un système d'évacuation.

#### *Mode opératoire*

Initialement la température du four est fixée de façon à se placer dans la zone d'incandescence pour le matériau choisi. On fait circuler le gaz réactif dans le réacteur à un débit de 10 l/h, (pour nos expériences nous avons utilisé l'air). L'échantillon de masse  $m_0$  est fixé au bout du porte échantillon au voisinage immédiat du thermocouple et introduit brusquement dans le réacteur (subissant ainsi un choc thermique). Nous avons donné précédemment sur la figure 2 un exemple d'enregistrement de la température en fonction du temps de séjour de l'échantillon dans le réacteur.

La masse initiale  $m_0$  de chaque échantillon a été choisie après une série de tests réalisés au laboratoire, de façon à répondre aux critères suivants :

. La reproductibilité des enregistrements thermiques en fonction du temps. Dans ce cas  $m_0$  doit être supérieure à 5 mg



- 1 Echantillon
- 2 Réacteur
- 3 Four
- 4 Rodage conique
- 5 Joint torique
- 6 Point d'araldite
- 7 Thermocouple
- 8 Débitmètre à flotteur
- 9 Arrivée du gaz réactif
- 10 Sonde pour régulation
- 11 Régulateur de température



Figure 5 : Appareil d'autoinflammation.

. La masse limite supérieure imposée : d'une part par le volume du solide qui peut être introduit dans le réacteur et d'autre part par sa capacité calorifique. En effet il doit atteindre très rapidement la température du four dans lequel il est plongé. Dans ce cas  $m_0$  doit être inférieure ou égale à 100 mg ; le temps de mise en température est de 30 s.

Notons que l'utilisation d'une masse faible ne permet pas de conclure à priori que l'on peut s'affranchir des phénomènes de diffusion qui apparaissent à coup sûr à l'intérieur du matériau si le volume de l'échantillon est très important. Nous avons utilisé dans le cas de la mousse de poly(phenolformaldehyde) des échantillons sous forme de parallélépipède de dimensions géométriques (x, y, z) :

. mousse normale : (1 cm, 2 cm, 1 cm) de masse  $m_0 = 30$  mg

. mousse compactée : (1 cm, 1,5 cm, 0,5 cm) de masse  $m_0 = 100$  mg.

Dans le cas des (semi)coques, on a utilisé des particules d'une granulométrie inférieure à 2 mm dans un lit fixe dont l'épaisseur (e) et la masse ( $m_0$ ) ne dépassent pas respectivement 6 mm et 80 mg.

La température initiale du four pour chaque matériau a été choisie de manière à être située dans la zone d'incandescence. On note que le fait de compacter la mousse de poly(phenolformaldehyde) déplace la limite critique d'incandescence vers les basses températures (diagramme d'autoinflammation figure 6. Ainsi la température du four a été fixée à la valeur de 346°C pour la mousse compactée et de 460°C pour la mousse expansée. Pour le semi(coke) la température est réglée à 520°C.

Pour obtenir des échantillons à différents degrés d'avancement de la réaction, le matériau est retiré très rapidement du réacteur et placé dans un pillulier, sous courant d'azote. On note la durée de son séjour au four et la masse du résidu ainsi obtenue. On détermine alors le degré d'avancement de la réaction que nous définissons de la manière suivante :

$$\xi = m_0 - m_r / m_0$$

avec :  $m_0$  = masse de l'échantillon initial

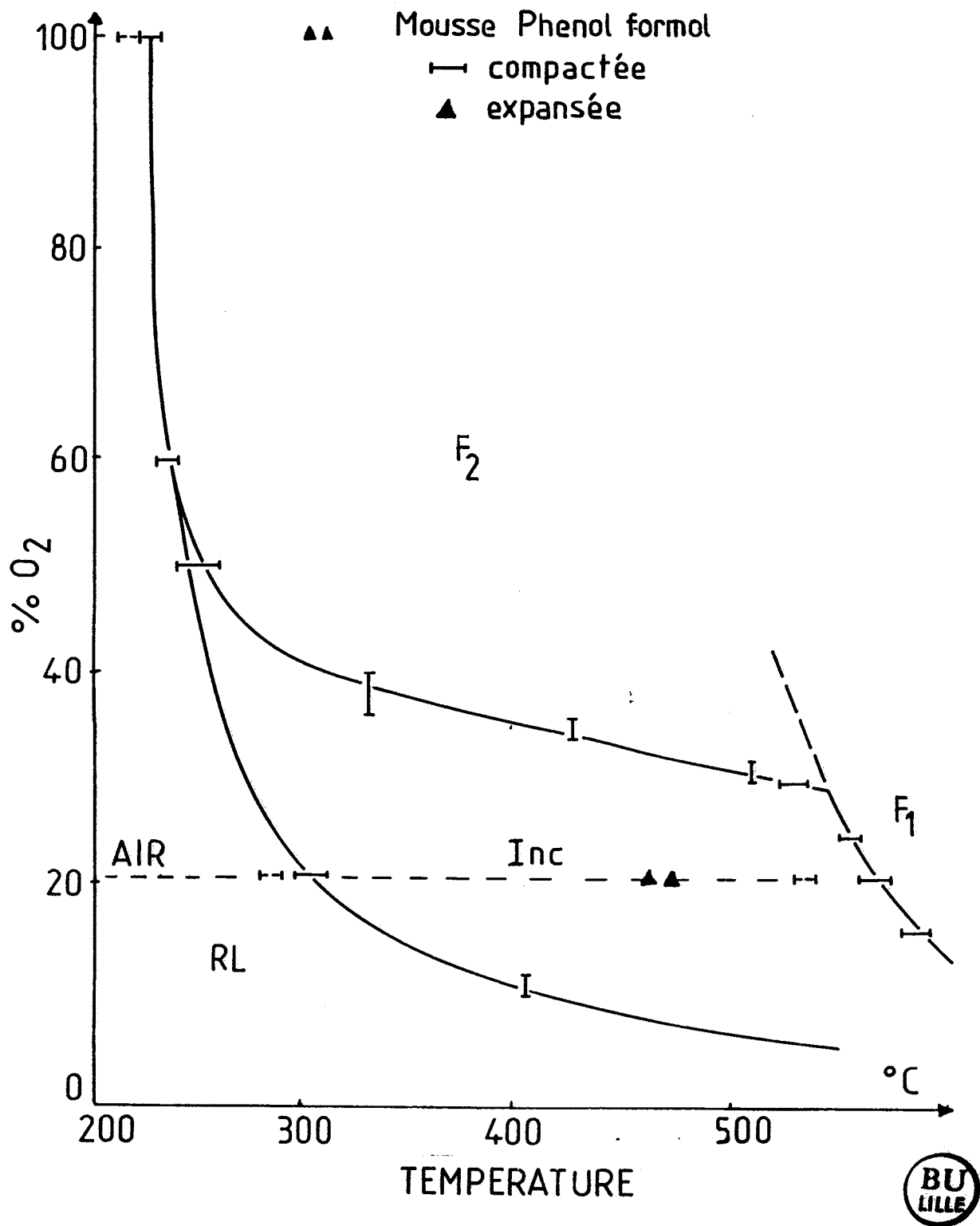


Figure 6 : Déplacement de la limite critique d'incandescence du poly(phenolformaldehyde) dans l'air vers les basses températures du fait du compactage.

$m_t$  : masse de l'échantillon ayant passé un temps  $t$  en réaction.

Dans les degrés d'avancement de réaction que nous indiquerons par la suite, nous n'avons pas tenu compte des taux de cendres, que nous avons déterminés par thermogravimétrie en procédant à des réactions totales dans les mêmes conditions citées précédemment pour chaque échantillon.

- . mousse de poly(phenolformaldehyde) : cendres = 4%
- . semi(coke) de charbon de Freyming : cendres = 11%.

### *Nomenclature*

Pour faciliter l'écriture des échantillons pris à différents stades de la réaction, nous adopterons par la suite la notation suivante :

- . mousse de poly(phenolformaldehyde) expansée : PPF
- . mousse de poly(phenolformaldehyde) compactée : PPF<sub>c</sub>
- . (semi)coke de charbon de Freyming : SCF<sub>r</sub>.

Les temps de réaction successifs sont indiqués par un indice (exemple : PPF<sub>0</sub>, PPF<sub>1</sub>, PPF<sub>2</sub>, ...) cet indice correspond à un avancement de réaction repéré sur l'enregistrement thermique et représenté sur la figure 2. Nous donnerons au chapitre II de la 2ème partie des tableaux indiquant les différents paramètres pris en compte pour chaque échantillon.

### *II.2.2 - Examen par microscopie électronique*

L'observation d'échantillons figés à différents stades de la réaction par incandescence a été réalisée par microscopie électronique à transmission et par microscopie à balayage. Les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

1°) Observation par Microscopie Electronique à transmission (M. E. T.) :

Dans le cas de l'observation de broyats, le matériau est écrasé de la façon la plus fine possible dans un liquide qui n'est pas solvant, ici le

méthanol. La suspension est ensuite dispersée par nébulisation ultra-sonique sur un film de carbone utilisé comme support et déposé sur une grille porte objet.

Dans le cas de coupes ultra-fines, les échantillons sont inclus dans l'araldite et ensuite coupés à l'ultra-microtome. Malgré les précautions prises lors de l'inclusion (dégazage des échantillons), nous n'avons pas pu obtenir de coupes satisfaisantes, les échantillons s'effritent et on observe au microscope (M.E.T.) que leurs emplacements dans l'araldite. Nous avons remplacé ce procédé par des observations au microscope électronique à balayage.

## 2°) Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) :

On a utilisé la texture des échantillons cités précédemment, ainsi que l'évolution de celle-ci au cours de la combustion par incandescence.

Comme nos échantillons sont des isolants, (et assez volumineux, dans le cas de la mousse de poly(phenolformaldehyde), on les a métallisés par évaporation d'or en atmosphère inerte (argon) ; cela permet d'éviter le phénomène de charges locales. Aucun autre traitement n'a été nécessaire pour cette étude.

## 3°) Observation directe de la réaction par Microscopie Electronique en Atmosphère Contrôlée (M.E.A.C.) :

Comme nous le montrerons par la suite, l'observation d'échantillons prélevés à un degré d'avancement donné est déjà source de nombreux renseignements. Mais il est possible de réaliser des réactions de combustion, sous le faisceau électronique en atmosphère contrôlée dans une chambre chauffante dans un large intervalle de température. Pour cela, nous avons utilisé le microscope électronique à transmission J.E.M.7 équipé d'une chambre de microréaction. La figure 7(a) représente le schéma de ce dispositif qui est constitué de trois parties principales :

- le système d'introduction de gaz
- la chambre de réaction

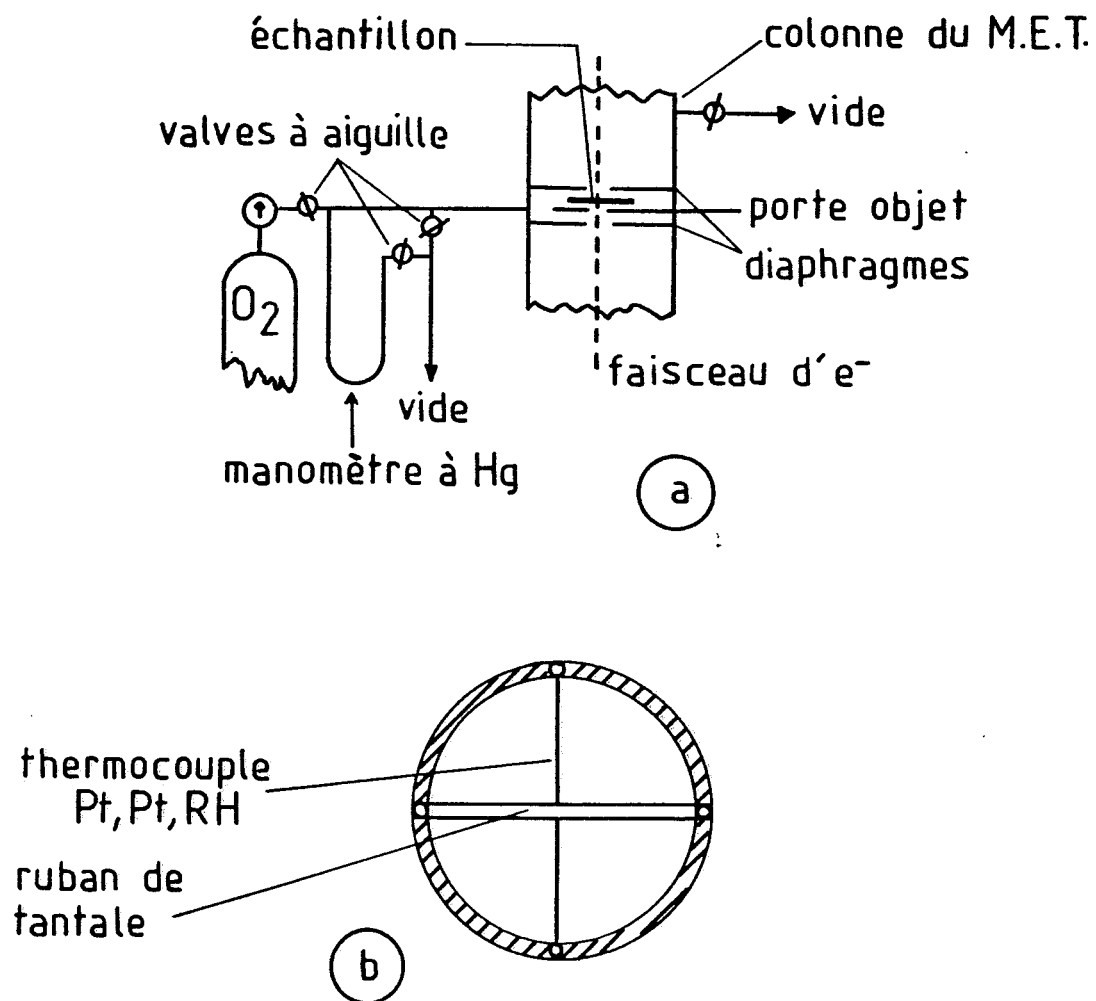


Figure 7 : a) Schéma général du montage  
b) Microréacteur



- le système d'évacuation de gaz.

Le système d'introduction de gaz contient des valves à aiguille de contrôle et un manomètre. Le gaz entre dans la chambre, passe sur l'échantillon et est évacué par un pompage rapide dans la chambre objet du microscope. Pour une tension d'accélération de 80 KV il est possible d'atteindre des pressions de 8 KPa sans trop perturber le faisceau électronique ni la procédure de focalisation. Le porte échantillon (figure 7b) est constitué d'un mince ruban de tantale sur lequel est soudé un thermocouple platine/Pt rhodié (10%). Le ruban est chauffé électriquement. A cause de sa faible capacité calorifique il atteint rapidement sa température d'équilibre qui peut être programmée linéairement ou maintenue constante. L'échantillon est déposé sur un film  $\text{SiO}_2$  d'environ 20 nm d'épaisseur dans une partie du ruban où un trou a été aménagé pour le passage du faisceau électronique. Les deux diaphragmes qui isolent la chambre de réaction de la colonne du microscope sont distants de 0,3 mm. Dans le cas d'une réaction se déroulant assez lentement il est possible d'enregistrer des séries de photographies directes à des intervalles de temps égaux. Si ce procédé donne la meilleure définition de l'image, il ne permet pas d'obtenir des mesures cinétiques précises et il n'est pas valable pour des phénomènes rapides ou des variations de vitesse en cours de réaction.

Pour une interprétation cinétique quantitative, nous avons trouvé préférable d'enregistrer par prise de vue cinématographique l'image sur l'écran fluorescent.

L'appareillage utilisé comprend :

- une caméra Paillard Bolex 16 mm équipée d'un entraînement électrique (OBJECTIF F/75 Yvar à soufflet)
- un intervallo-mètre Paillard-Wild avec variotimer.

Un tel montage permet de sélectionner à la fois le temps d'exposition et l'intervalle de temps entre deux images selon les conditions d'éclairement et de durée du phénomène. L'émulsion utilisée est EASTMAN colour Negatif 7294 (HIGH SPEED) 250 ASA.

Dans les conditions classiques d'éclairement, il est possible de réaliser des poses d'une seconde séparées par des intervalles de 0,29 s,



valables pour des grandissements directs compris entre 5000 et 20.000. Le film est dépouillé image par image sur un banc de montage cinématographique. Pour des particules sous forme sphérique, on effectue directement la mesure de diminution de taille tandis que pour des particules sous forme de plaquette, il est possible de mesurer, avec un microdensitomètre, la densité optique des images et ainsi accéder à la variation d'épaisseur des particules. Le temps de réaction  $t$  est relié au nombre d'images  $n$  par :  $t = n t_p + (n-1)t_r$

avec  $t_p$  : temps de pose d'une image

$t_r$  : durée séparant deux images (temps de l'intervalle entre deux images)

Dans nos conditions normales de travail (programme de montée en température  $20^\circ\text{C mn}^{-1}$ , pression 8 KPa) la durée moyenne des expériences varie entre 20 mn et 45 mn.

### *II.2.3 - Etude par adsorption de gaz*

#### 1°) Généralités

L'absorption d'un gaz par un solide est un processus spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide. Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettront de le classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique, soit dans celle de l'adsorption chimique (chimisorption).

A l'inverse de la chimisorption, l'adsorption physique constitue un processus qui ne met en jeu que des énergies de l'ordre de quelques Kilojoules par mole : il consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. En plus, ce processus n'est pas spécifique en ce sens qu'il est peu influencé par la nature de la surface et forme des couches multimoléculaires puisqu'une seconde, puis une troisième couche, etc... peuvent recouvrir la première.

C'est sur l'adsorption physique que ce sont basées les principales méthodes de mesure de la surface spécifique. Elles sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constante. La première de ces méthodes de mesure des aires spécifiques a été mise au point par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) (5). Nous l'utiliserons pour la détermination des aires spécifiques de nos échantillons en déterminant le nombre d'atomes d'adsorbat nécessaire à recouvrir d'une monocouche la surface de l'échantillon en appliquant la transformée linéaire B.E.T. :

$$P/(P_0 - P)m = P(C - 1)/P_0 C m_m + 1/C m_m$$

avec  $P$  = la pression à l'équilibre d'adsorption

$P_0$  = la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience

$m$  = la quantité adsorbée à l'équilibre (en mg) pour la pression  $P$

$m_m$  = la quantité de l'adsorbat (en mg) nécessaire à la constitution d'une monocouche adsorbée

$C$  = constante qui est une fonction de la température et du couple adsorbant/adsorbat.

Le tracé de la droite  $P/(P_0 - P)m = f(P/P_0)$  d'ordonnée à l'origine  $b$  et de pente  $a$  nous donne accès à la valeur de  $m_m = 1/a+b$  ; l'aire spécifique  $S$  est alors donnée par la relation :

$$S = 10^3/(a+b)M \cdot N/m_E \cdot \sigma \cdot 10^{-20}$$

$S$  en  $m^2 g^{-1}$  Si :

$M$  = masse molaire de l'adsorbat ( $g \text{ mole}^{-1}$ )

$N$  = nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )

$\sigma$  = encombrement de la molécule d'adsorbat condensé ( $\text{\AA}^2 = 10^{-20} m^2$ )

$m_E$  = masse d'adsorbant dégazé (g).

Nous tracerons aussi des isothermes complets d'adsorption-désorption d'azote, masse adsorbée en fonction de  $P/P_0$ , pour la détermination de la structure poreuse.

## 2°) Montage expérimental

Pour la détermination des isothermes d'adsorption nous avons utilisé un montage volumétrique statique dont le schéma de principe est donné sur la figure 8. Nous ne nous attarderons pas sur sa description, des montages similaires ayant été décrits en détail par plusieurs auteurs (6-9).

### a) principe de fonctionnement et étalonnage

L'échantillon à étudier (adsorbant) est mis en contact avec une masse connue de gaz (adsorbat)  $m_0$ . Une fraction  $m_a$  s'adsorbe sur le solide sous forme liquide. Si  $m_r$  est la masse du gaz restant, on a :

$$m_r = m_0 - m_a.$$

Les droites d'étalonnage de la burette thermostatée à  $(25,0 \pm 0,3)^\circ\text{C}$  donnent pour chaque volume la masse  $m_0$  en fonction de la pression. Cette dernière est indiquée par une jauge ou un manomètre.

Les différents volumes utilisables de la burette sont connus par des pesées préalables de mercure. La pression du gaz introduit initialement doit être choisie ou bien de manière à opérer dans le domaine de validité de la loi B.E.T. pour les mesures d'aires spécifiques ou bien de façon à permettre le tracé complet des isothermes d'adsorption en vue de l'étude de la porosité.

La masse  $m_r$  est déterminée par une méthode empirique de corrections thermiques (6). Pour cela on remplit la moitié du réservoir de l'ampoule avec des billes de verre non poreuses. On adapte celle-ci avec son robinet à l'appareil. On fait le vide et on mesure les pressions qu'exercent des masses différentes, contenues dans un volume constant, dans les deux cas suivants :

- 1°) la burette et l'ampoule sont maintenues à  $25^\circ\text{C}$
- 2°) l'ampoule est immergée dans un cryostat correspondant à l'adsorbat choisi. On opère ainsi pour tous les repères de la burette, avec un adsorbat donné, et on obtient un faisceau de droites donnant la pression corrigée en fonction de la pression d'équilibre d'adsorption  $P' = f(P)$ . Ainsi le calcul de la masse

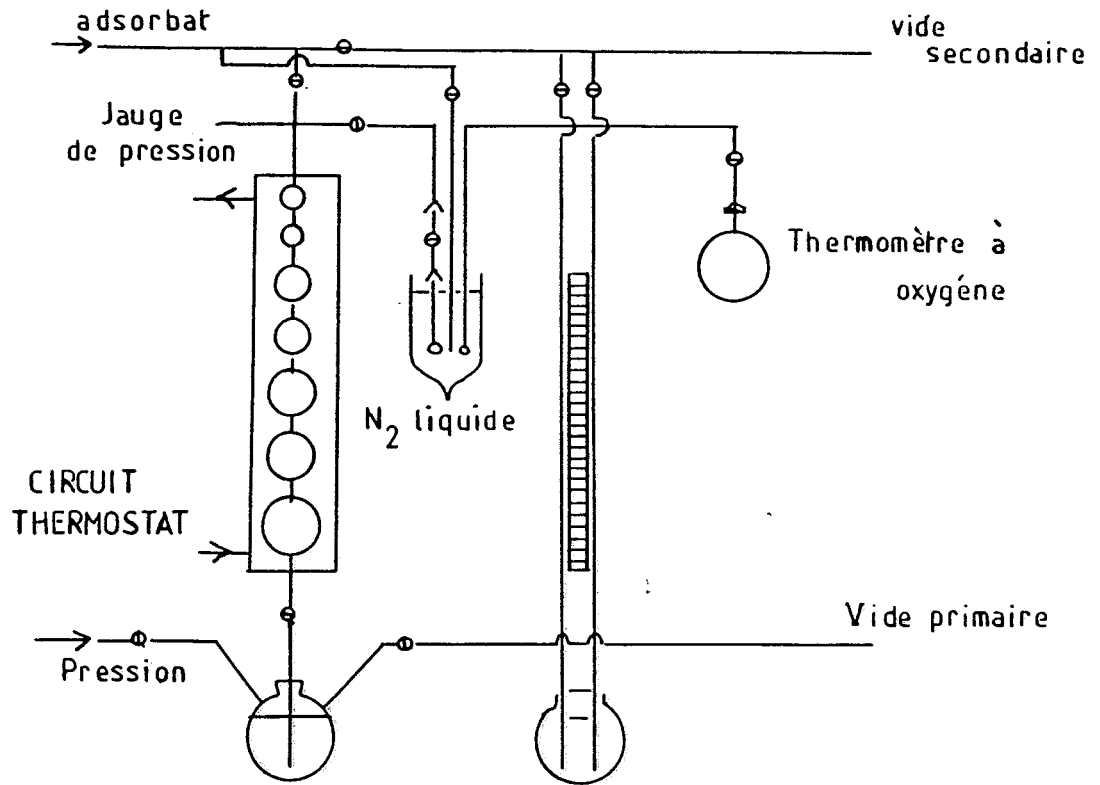


Figure 8 : Appareil d'adsorption gazeuse.  
Schéma de principe.

restante  $m_r$ , pour une pression  $P$  d'équilibre en cours de manipulation se fait à partir de la pression corrigée  $P'$  dans le volume  $V' = V_1 + X$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  avec  $V_1 =$  volume burette au niveau 1 plus canalisation

$X =$  volume ampoule.

*b) mode opératoire*

Le procédé est le même pour tous les échantillons. L'adsorbant est dégazé dans l'ampoule pendant 2 heures sous  $2.10^{-4}$  torr à  $100^\circ\text{C}$ . Nous pesons alors l'ensemble Ampoule-Echantillon et nous l'adaptions à l'appareil. Nous introduisons ensuite une quantité connue du gaz (adsorbat). L'ampoule plonge dans le cryostat correspondant à l'adsorbat choisi.

Dans le cas de l'azote comme adsorbat, le cryostat est constitué par un vase de Dewar rempli d'azote liquide. La température du bain est repérée par un thermomètre à oxygène et une circulation d'azote gaz dans le cryostat évite la condensation de l'oxygène de l'air.

Nous faisons varier la pression de l'adsorbat au-dessus de l'échantillon par paliers successifs correspondant aux niveaux de la burette. Généralement la pression d'équilibre n'est atteinte qu'au bout de trente minutes environ. Les différents adsorbats qu'on a utilisé sont :

- azote à la température de l'azote liquide
- argon à la température de l'azote liquide
- le dioxyde de carbone à une température de  $-78^\circ\text{C}$  (mélange carboglace acétone)
- le butane à  $0^\circ\text{C}$  (glace fondante).

Ces gaz sont produits par la Société l'"Air Liquide". Nous avons déterminé les aires B.E.T. volumétriques pour chaque échantillon par les adsorbats cités précédemment. Nous avons tracé aussi les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les différents échantillons. Les résultats seront donnés et discutés au chapitre II de la deuxième partie.

### *II.2.4 - Etude par thermogravimétrie*

La thermogravimétrie vraie est une méthode d'étude qui associe la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec la variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps. Lorsque la température de ces substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas particulier limite de la thermogravimétrie dite thermogravimétrie isotherme.

#### *Appareil (figure 9)*

Nous avons utilisé pour nos expériences un analyseur thermogravimétrique 951 de Du Pont de Nemours qui possède un système de mesure horizontal, et présente ainsi plusieurs avantages par rapport aux appareils à fours verticaux. Dans cet appareil, toutes les mesures thermogravimétriques se font en dynamique. Le courant gazeux étant parallèle à la nacelle porte échantillon il y a donc très peu d'interaction entre le gaz et le plateau de la balance. Enfin, les courants de convection dus à l'échauffement des gaz dans le réacteur sont beaucoup moins importants dans ce type d'appareillage, la plus grande dimension du réacteur se trouvant dans ce cas dans le sens horizontal et non plus vertical.

Un autre avantage de cet appareil réside dans l'analyseur thermique électronique 990 qui permet l'enregistrement simultané du signal de la perte de masse en mg en fonction de la température ou du temps (courbe TG) et la dérivée du signal en mg/mn (courbe TGD).

#### *Mode opératoire*

Le protocole expérimental est le suivant : le fléau est d'abord équilibré en faisant coïncider le zéro électrique de la balance avec la ligne de base de l'enregistreur. Ce réglage se fait alors que l'équipage mobile est positionné hors du réacteur et protégé par un becher. Le gaz nécessaire à l'expérience est ensuite envoyé par l'intermédiaire d'un ajutage d'entrée parallèlement au fléau ; son débit est maintenu constant et mesuré à l'aide d'un débitmètre à flotteur. L'échantillon dont la masse doit être inférieure à

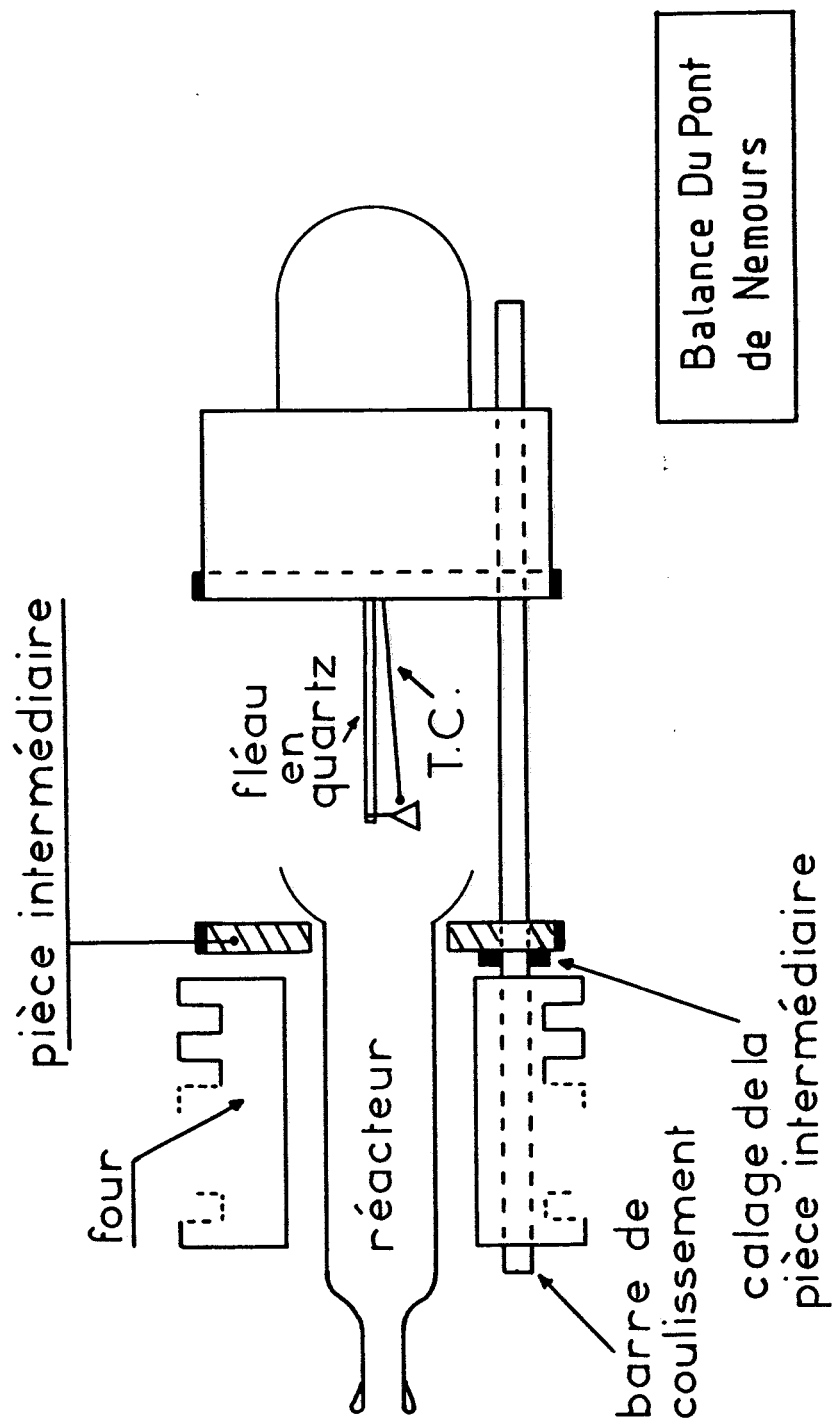


Figure 9 : Thermobalance du Pont de Nemours 951



100 mg est placé sur la nacelle afin d'être pesé. La procédure précédente reste la même pour une expérience de thermogravimétrie vraie ou pour une isotherme. Le réacteur étant laissé dans le four dans les deux cas. La seule différence est que pour la première technique on introduit la balance dans le four à température ambiante ; le stylet de l'enregistreur est amené à 100% de masse et nous mettons en marche le chauffage après avoir choisi la gamme et la vitesse de programmation de la température ; tandis que pour la deuxième, la température choisie pour cette expérience est affichée sur la console de commande et maintenue électroniquement, le stylet de l'enregistreur est amené à 100% de masse avant le début de l'expérience et le déplacement du chariot est programmé pour être une fonction linéaire du temps, la balance est alors introduite très rapidement dans le réacteur et celui-ci est refixé grâce à son écrou pour permettre au gaz choisi de circuler laminairement autour de l'échantillon.



**DEUXIEME PARTIE**

## CHAPITRE I

## MORPHOLOGIE ET TEXTURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

## INTRODUCTION

Bien que des techniques macroscopiques donnent des informations intéressantes concernant la combustion des charbons et des coques, elles peuvent être complétées par des observations de provenance microscopique. A partir de grands nombres d'expériences déjà existantes dans la littérature, il est possible de choisir deux types de techniques : la première voie consiste à sortir les particules du milieu réactionnel avec arrêt de la réaction puis de les observer au microscope optique ou électronique (10) (11). La seconde voie consiste à l'observation directe de particules en combustion. Elle a été utilisée par holographie avec image d'holocamera (12) ou par image d'ombre (shadowgraphy) (13). Toutes les expériences concernent généralement une grande population de particules. Récemment l'observation de particule seule en chute libre dans un four vertical a été réalisée, la cinématographie et la pyrométrie à deux couleurs ont été utilisées (14).

Les températures explorées sont généralement de l'ordre de 1000°C et moins (15). Dans le présent travail nous décrirons d'une part, des observations faites sur des échantillons piégés à différents stades de la combustion par incandescence et d'autre part, nous décrirons des résultats concernant des observations directes de combustion de particules isolées dans le microscope électronique. Dans ce dernier cas nous avons adopté une technique déjà utilisée pour des catalyseurs dans d'autres réactions (16-19). La température explorée est basse, de l'ordre de 400°C ; il a été montré que la combustion du coke commence dans cette gamme de température (3).

## I.1 - Observation d'échantillons prélevés à différents stades de l'incandescence chimique.

Les micrographies obtenues en microscopie électronique à transmission ou à balayage permettent de constater des différences structurales entre diverses étapes de la dégradation.

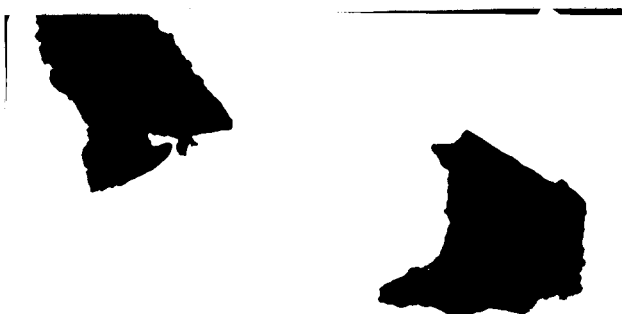
Les deux principales techniques d'observation de solides massifs sont la réalisation de broyats et de coupes ultra fines. La première méthode, d'application très facile, permet d'obtenir une vue statistique de la préparation et de connaître les divers composants du solide mais ne permet pas de connaître sa texture dans son ensemble. Les coupes ultra fines donnent une meilleure idée de l'architecture du solide et des détails de texture. Cette méthode est en fait mieux adaptée aux objets biologiques et, dans notre cas, malgré de nombreux essais d'inclusion et de coupes, ne donne pas de résultats satisfaisants. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré utiliser les techniques de microscopie à balayage.

### 1°) Mousse de poly(phenolformaldehyde) expansée

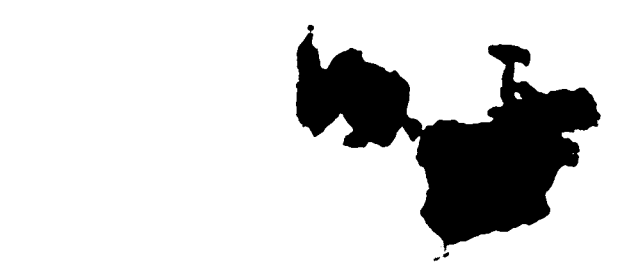
Le changement de texture pour cet échantillon n'est décelé que sur les bords des amas observés au microscope électronique à transmission. Ces bords deviennent transparents et pointus avec une certaine porosité, surtout en fin d'incandescence (planche I).

On remarque sur les images de scanning, les différents stades de la dégradation. L'attaque semble être à caractère homogène.

Il n'est en effet pas possible de distinguer (à la résolution du microscope utilisé) des sites d'attaque préférentiels. Les zones de moindre épaisseur disparaissent d'abord (cloisons des bulles). A un stade avancé il ne reste qu'un squelette correspondant aux jointures entre bulles de la structure expansée (photo d planche II).



$\overline{1 \mu}$   
a) PPF<sub>0</sub>,  $\xi = 0\%$



$\overline{1 \mu}$   
b) PPF<sub>3</sub>,  $\xi = 33\%$



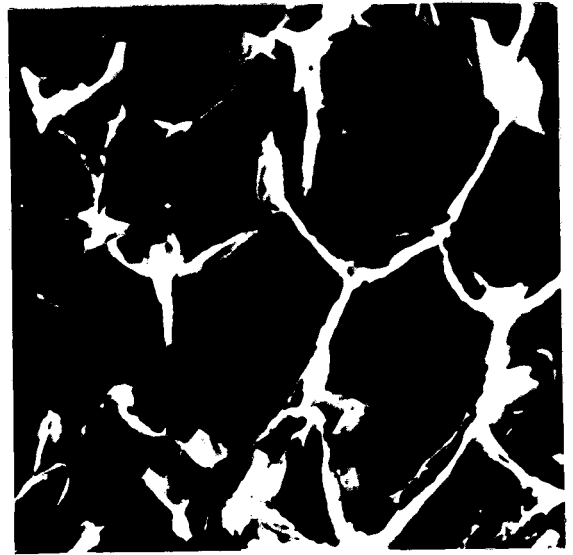
$\overline{1 \mu}$   
c) PPF<sub>4</sub>,  $\xi = 51\%$



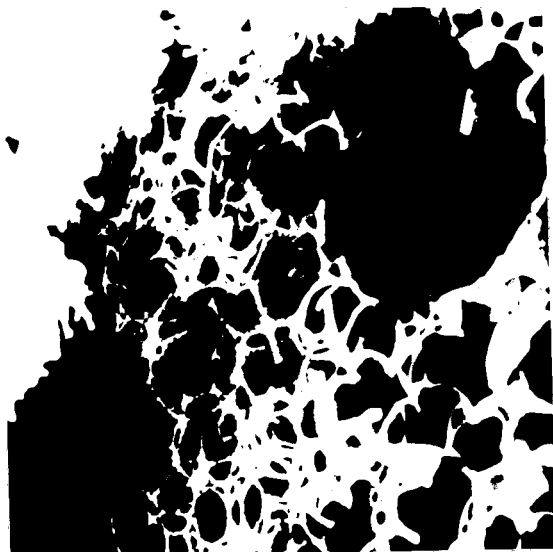
PLANCHE I : Poly(phénolformaldehyde) expansé (PPF)  
(M.E.T. HT = 80 KV)



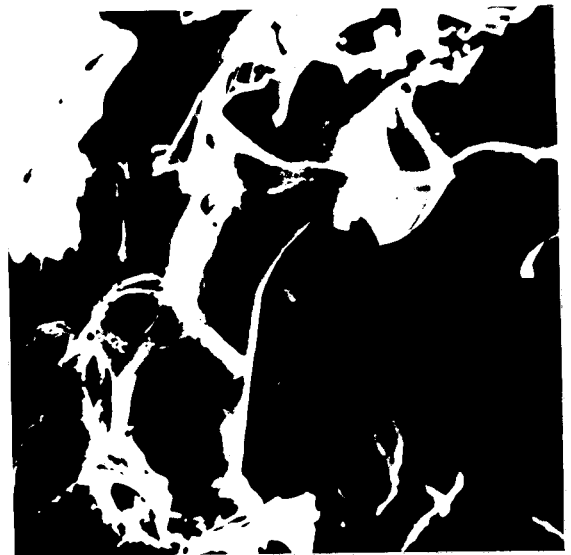
a) PPF<sub>0</sub>,  $\xi = 0\%$



b) PPF<sub>3</sub>,  $\xi = 33\%$



c) PPF<sub>4</sub>,  $\xi = 51\%$



d) PPF<sub>5</sub>,  $\xi = 61\%$



PLANCHE II : poly(phenolformaldehyde) expansé  
(M.E.B. HT = 25 KV)

## 2°) Mousse de poly(phenolformaldehyde) compactée

Sur les images obtenues par le microscope électronique à transmission, on s'aperçoit aussi, dans ce cas, de l'évolution de la texture. A un stade avancé de l'incandescence l'attaque est de plus en plus profonde, on constate l'apparition d'un aspect granuleux caractéristique des cendres (planche III).

Sur les photos de Scanning de l'échantillon au début et en cours d'incandescence, on reconnaît les cavités normales de la mousse qui a été écrasée sous l'action de la presse, mais sur ces cavités il y a apparition de zones d'attaques circulaires de plus en plus nombreuses et profondes (dont le diamètre pour les grandes est de l'ordre de 8 à 10 $\mu$ m et pour les petites varie de 2 à 4 $\mu$ m). A un degré plus avancé de la dégradation et en fin d'incandescence on commence à ne plus retrouver l'image de la mousse initiale (planche IV).

L'évolution de la texture du solide compacté semble donc assez différente de celle de la structure expansée en ce sens qu'on y décèle des sites d'attaque préférentiels autour desquels se développent des zones érosives circulaires de taille assez importante.

Il semble cependant que cette différence ne soit que macroscopique. Si on utilise en effet un plus fort grossissement avec la structure expansée, on peut aussi mettre en évidence sur les nervures restantes après un certain temps de réaction, des zones érosives identiques mais à un stade de développement moins avancé (planche Va).

D'autre part, la même étude réalisée sous atmosphère d'azote ne permet de mettre en évidence aucun changement textural des deux types d'échantillon (planche Vb,c) ce qui montre bien que les structures observées sont dues à l'action de l'oxygène.



1  $\mu$

a) PPF<sub>CO</sub>,  $\xi = 0\%$



1  $\mu$

b) PPF<sub>C3</sub>,  $\xi = 29\%$



1  $\mu$

c) PPF<sub>C4</sub>,  $\xi = 35\%$

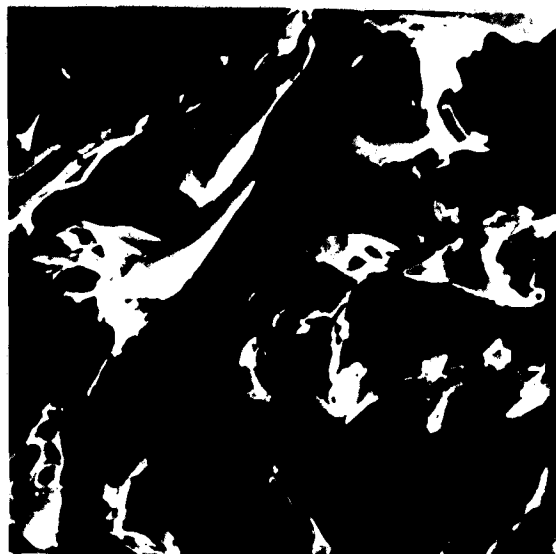


PLANCHE III: poly(phenolformaldehyde) compacté (PPF<sub>C</sub>)

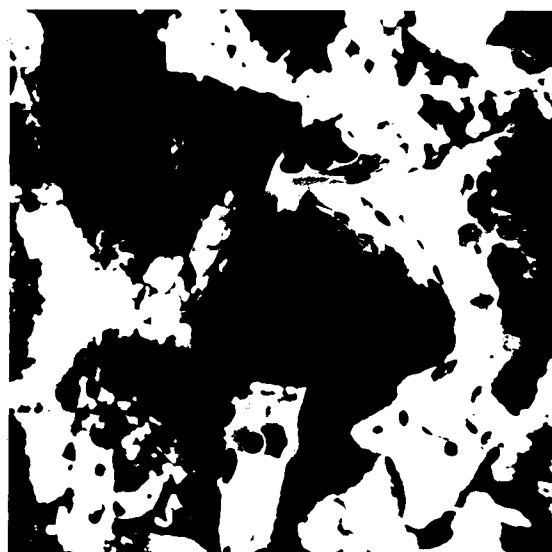
(M.E.T. HT = 80 KV)



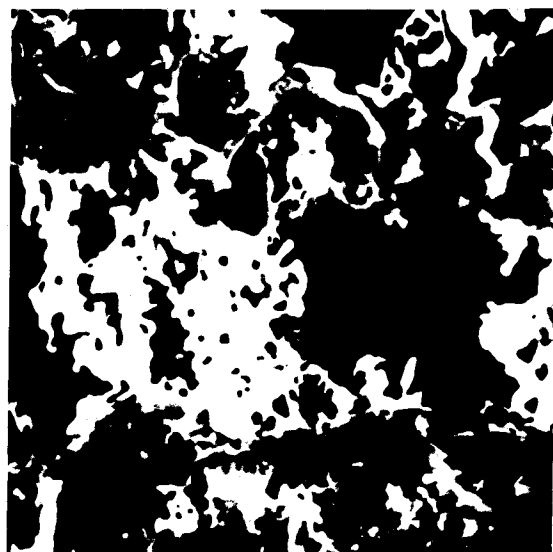
10  $\mu$   
a) PPF<sub>C0</sub>,  $\xi = 0\%$



10  $\mu$   
b) PPF<sub>C3</sub>,  $\xi = 29\%$



10  $\mu$   
c) PPF<sub>C4</sub>,  $\xi = 35\%$



10  $\mu$   
d) PPF<sub>C5</sub>,  $\xi = 54\%$



PLANCHE IV : poly(phenolformaldehyde) compacté (PPF<sub>C</sub>)  
(M.E.B. HT = 25 KV)





10 μ

a) PPF<sub>3</sub>, ξ = 33%



10 μ

b) PPF<sub>c</sub>, traité sous azote

T = 346°C, 20 min



100 μ

c) PPF, traité sous azote

T = 460°C, 20 min



### 3°) Charbon de Freyming

L'examen de charbon Freyming dans les conditions d'incandescence a donné les résultats présentés sur la planche VI. Il s'agit d'observations en M.E.B. uniquement. Bien que l'évolution décelée y soit moins nette à cause vraisemblablement de la plus faible réactivité du charbon, on y distingue aussi l'apparition de zones érosives, mais en moins grand nombre que dans le cas de la mousse de poly(phenolformaldehyde) compactée. L'attaque semblerait donc ici plus homogène, du moins aux grossissements utilisés.

La pyrolyse sous azote dans des conditions similaires de température et de pression ne laisse apparaître aucune modification de texture décelable à cette échelle.

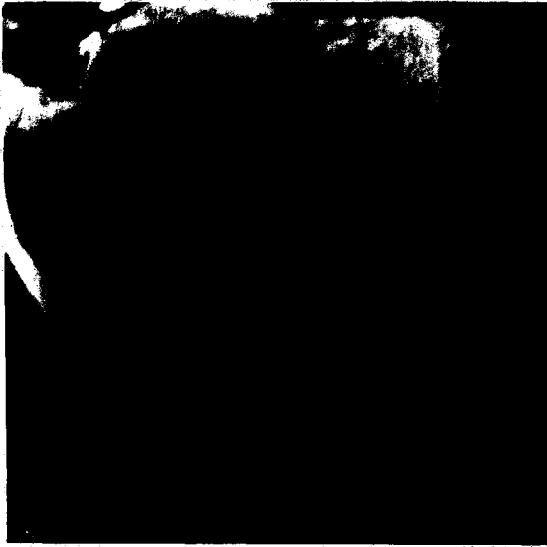
### DISCUSSION ET CONCLUSION

Comme nous avons pu le constater, les observations préliminaires, par microscopie, permettent d'avoir une idée de l'évolution de la texture des matériaux étudiés au cours de leur combustion par incandescence.

L'évaluation quantitative de celle-ci est possible en utilisant des différentes techniques parmi lesquelles nous citons :

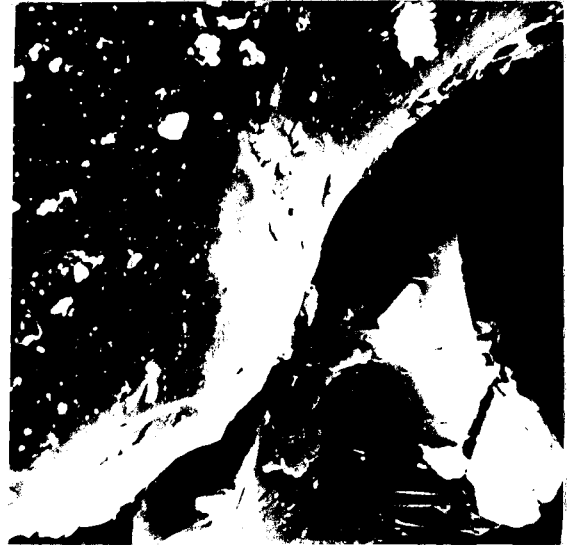
- \* l'analyse stéréologique de micrographies électroniques
- \* la porosimétrie à mercure
- \* l'adsorption de gaz.

La stéréologie permet à partir d'images dans le plan (dimension 2), obtenues par microscopie, de remonter à la forme réelle de l'objet étudié (dimension 3) (20). Ces observations sont faites sur des coupes classées successivement dans l'ordre où elles ont été réalisées dans le matériau. Les renseignements sur les détails de la texture qui peuvent être recueillis, par ces procédés, dépendront de l'épaisseur des coupes, du pouvoir de résolution du microscope et du grandissement. Cette méthode permet d'estimer statistiquement l'aire de l'étendue de la porosité fermée existante dans le matériau en plus de celle qui est ouverte. Elle est limitée à certains



5 μ

a)  $\xi = 0\%$



5 μ

b)  $\xi = 45\%$

oxydation

T = 400°C, 40% d'O<sub>2</sub>



10 μ

c) t = 0



10 μ

d) t = 2 min

pyrolyse  
T = 400°C sous N<sub>2</sub>



PLANCHE VI : charbon de Freymining

(M.E.B. HT = 25 KV)

domaines de porosité (rayon de pore supérieur à 15nm) cela dépend du microscope utilisé. Etant donné les difficultés rencontrées à la réalisation des coupes ultra fines, les observations directes faites par microscopie à balayage sont suffisantes dans un premier stade et nous n'avons pas utilisé la stéréologie. Par utilisation de la porosimétrie à mercure, nous obtenons la distribution des pores (figure 10) pour l'échantillon de poly(phenolformaldehyde) compactée (PPF<sub>c</sub>), initial et à différents stades de l'incandescence. Nous constatons une grande différence de distribution poreuse des différentes étapes, surtout pour des pores de rayons inférieurs à 15 nm. Le porosimètre à mercure utilisé (Carlo Erba 800) ne permet pas d'atteindre des rayons inférieurs à 10 nm. Cette méthode ne rend pas compte de la porosité fermée et dans le cas où le matériau possède une texture de bulles fermées compressibles, cela gêne considérablement dans l'interprétation des mesures (exemple la mousse expansée de poly(phenolformaldehyde : PPF). Pour la détermination de la structure poreuse ( $r_p < 30\text{nm}$ ) et des aires spécifiques des différents échantillons nous utiliserons l'adsorption de gaz (chap. II 2ème partie).

## 1.2 - Observation directe de particules solides en combustion (Microscopie électronique en atmosphère contrôlée)

1°) Enregistrement typique de combustion de particules isolées de combustibles solides

La planche VII montre une séquence de photographies extraites du film dans le cas de la mousse de poly(phenolformaldéhyde) ayant subi préalablement une réaction lente sous air à 346°C pendant 30s. Malgré une légère baisse du contraste due à la présence d'oxygène, il est facile de suivre la diminution de taille des particules. La vitesse de chauffage du ruban de tantale est de 20 K/min et la pression d'oxygène est de 8 KPa.

Dans les figures 11a,b on a tracé les variations de la dimension caractéristique de la particule relative à la valeur initiale ( $r/r_0$ ) en fonction du temps. Elles sont établies pour des particules de différents rayons  $r_0$ . Ces courbes sont toutes similaires et sont constituées de deux parties. Une dans laquelle le rayon moyen décroît lentement et presque

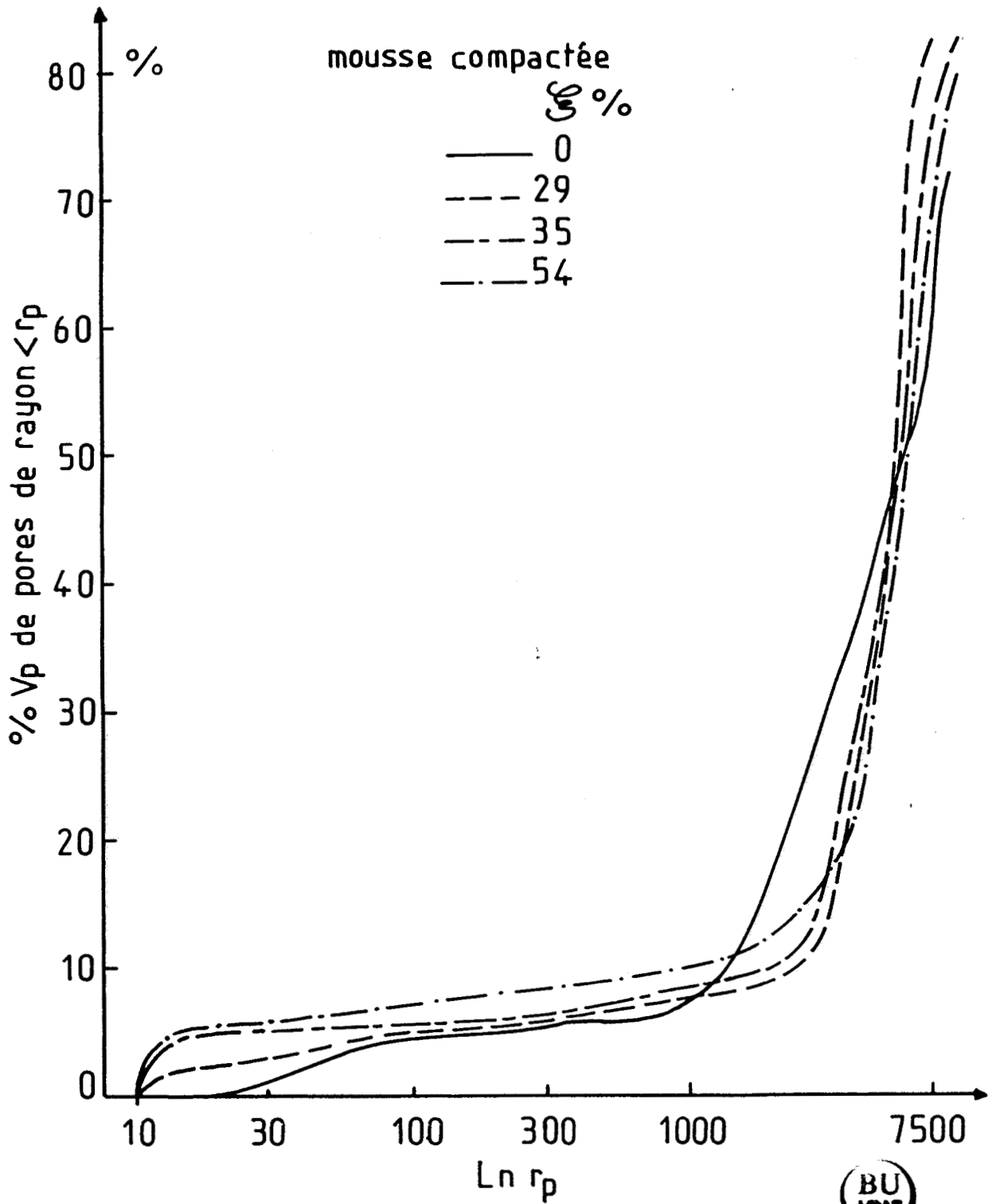


Figure 10 : Distribution poreuse du poly(phenolformaldehyde) à différentes étapes de la réaction (par porosimétrie à mercure).



a) PPF<sub>CO</sub>, T = 293 K



b) T = 633 K



c) T = 693 K



d) Cendres, T = 713 K



PLANCHE VII : poly(phenolformaldehyde) compacté.

Chambre chauffante (M.E.A.C.)  $\frac{dT}{dt} = 20 \text{ K/min}$ , 8 KPa d'O<sub>2</sub>  
(M.E.T. HT = 80 KV)

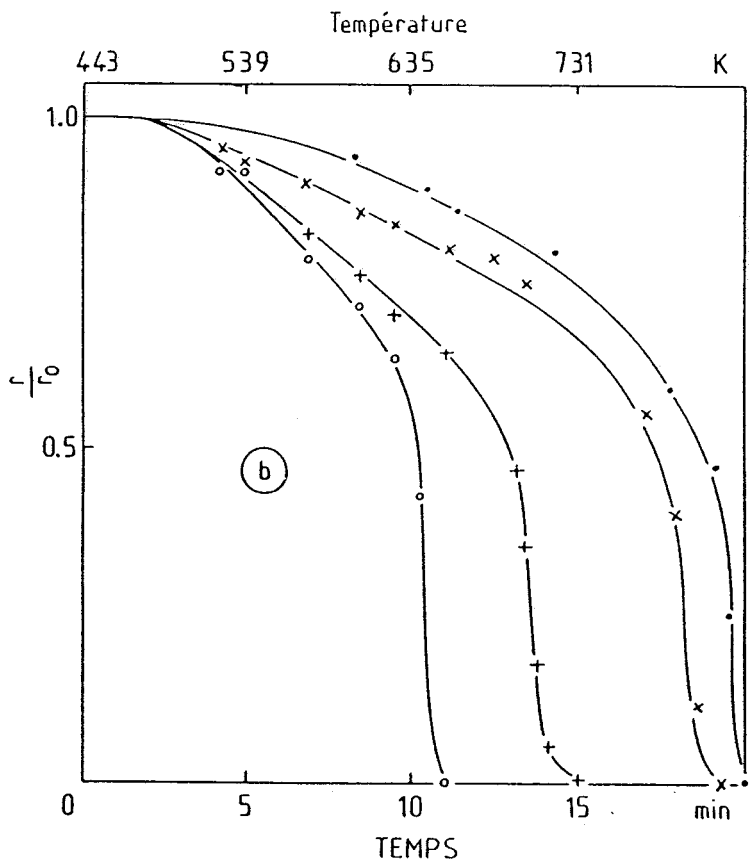
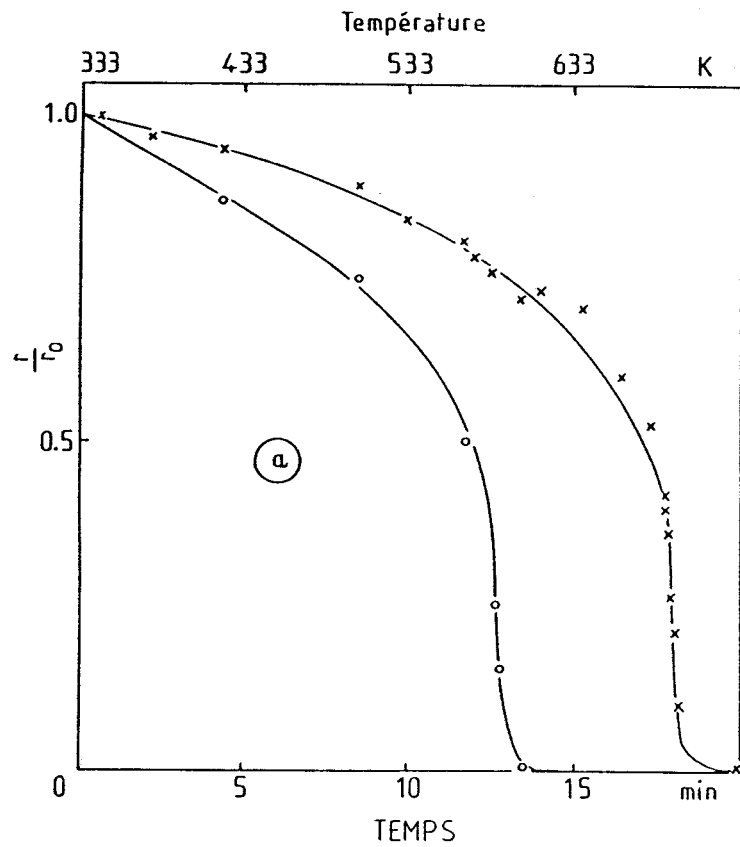


Figure 11 : Courbe de variation de taille en fonction du temps de réaction.

a) mousse de poly(phenolformaldehyde)  $P_{O_2} = 8 \text{ kPa}$

b) (semi)coke de charbon de Freyming  $P_{O_2} = 8 \text{ kPa}$

linéairement juste après le début de la réaction et une autre dans laquelle on a une décroissance du rayon avec une accélération accentuée jusqu'à consommation complète de la particule. La remarque la plus importante est que ce sont les petites particules qui disparaissent les premières. Nous avons testé que cette dépendance de  $r/r_0$  du temps est la même pour n'importe quelle direction suivant laquelle on effectue la mesure (avec une incertitude de mesure sur  $r$  de  $\Delta r = 0,08\mu\text{m}$ ). Au grandissement total près, (microscope x projecteur du film) qui est de l'ordre de  $6,2 \times 10^4$ , aucun effet d'anisotropie n'a été détecté. Pour le (semi)coke de Freyming le phénomène est pratiquement similaire comme on peut le constater figure 11b.

## 2°) Exploitation des courbes de diminution de taille

### Energie d'activation

Si nous supposons que la densité d'une particule n'évolue pas dans un large domaine durant la réaction (modèle de sphère rétrécissante (17)), nous définissons le degré d'avancement de la réaction comme la quantité suivante :  $\xi = m_0 - m/m_0$  où  $m_0$  et  $m$  sont respectivement la masse initiale et la masse à l'instant  $t$  de la particule.  $t$  est le temps de réaction.

Nous supposons que les particules peuvent être modélisées par des sphères ou des cubes (ce qui est justifié car les mesures ont été effectuées sur des particules assimilables à de telles formes géométriques). Nous avons cependant observé des particules sous forme de disques (plaquettes). Dans ce cas, en accord avec le modèle de B. DELMON (21), on constate une augmentation de la transparence de l'objet liée à la diminution d'épaisseur, alors que la dimension transversale varie bien moins rapidement. Dans le premier cas, on a :

$$\xi = 1 - (r/r_0)^3$$

Il est possible, à partir des courbes 11a,b, d'obtenir les graphes de la fonction  $\xi = f(t)$  à partir desquels (et pour des temps supérieurs à 4mn où l'avancement de la réaction devient appréciable) nous pouvons déduire la vitesse de réaction en fonction du temps. Puisque le temps est linéairement corrélé avec la température, nous pouvons tirer la fonction  $d\xi/dt = f(T)$ .



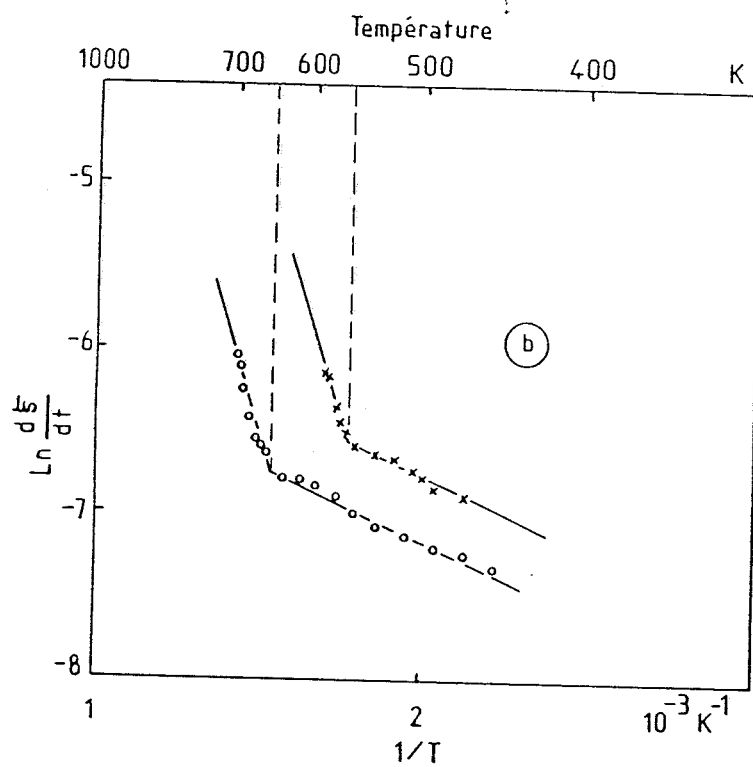
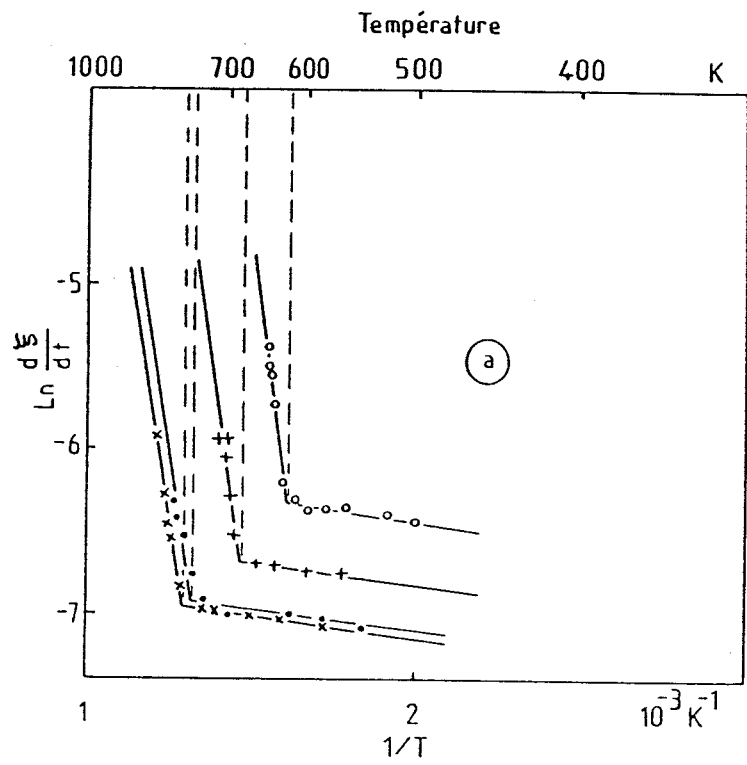
Puisque la pression d'oxygène est maintenue constante, nous obtenons figure 12 le diagramme d'Arrhénius :  $\ln(d\xi/dt) = f(1/T)$  à partir duquel nous déterminons les énergies d'activation. Cette façon de procéder n'est qu'une approche globale et ne fait aucune hypothèse quant à l'expression de vitesse de réaction.

Sur la figure 12a, on a établi la courbe  $\ln(d\xi/dt) = f(1/T)$  pour quatre particules du (semi)coke de Freyming ayant un diamètre moyen compris entre  $0,69\mu\text{m}$  et  $6,20\mu\text{m}$  et se trouvant dans le même champ d'observation. La figure 12b montre le résultat obtenu pour deux particules de poly(phenolformaldehyde) qui ont un diamètre de  $5,40$  et  $1,10\mu\text{m}$  observées également dans les mêmes conditions. Ces courbes mettent en évidence l'existence de deux étapes dans le déroulement de la réaction. La première est pratiquement non activée (exception faite pour la mousse). La seconde est activée et nous trouvons une énergie d'activation  $E$  de  $60,6 \text{ KJ.mole}^{-1}$  pour le (semi)coke et de  $58,2 \text{ KJ.mole}^{-1}$  pour la mousse. Ces valeurs sont similaires à d'autres résultats publiés dans la littérature (10) (3). Elles semblent assez faibles, mais elles sont seulement globales et ne peuvent pas être reliées directement à l'acte chimique à la surface. A partir de ces diagrammes on constate clairement que le changement de régime cinétique survient à une température  $T_c$  bien définie qui est d'autant plus élevée que le rayon initial  $r_0$  de la particule est plus grand. Nous supposons que dans les conditions macroscopiques,  $T_c$  représente la température à laquelle la particule devient incandescente. Elle correspond en effet à un changement brutal du régime qui de cinétique devient diffusionnel. Elle est appelée température critique d'incandescence (3) ou température d'ignition de la surface. Si nous traçons  $T_c$  en fonction de  $r_0$  nous obtenons la courbe donnée figure 13a,  $T_c$  croît avec  $r_0$  mais tend vers une limite quand  $r_0$  devient grand.

## DISCUSSION

Nous allons faire les hypothèses suivantes :

. Dans cette expérience particulière, la particule échange de la chaleur avec l'extérieur par transfert radiatif de façon prépondérante.



BU  
LIRE

Figure 12 : Diagrammes d'Arrhénius

a) (semi)coke de charbon de Freyming

b) mousse de poly(phenolformaldehyde).

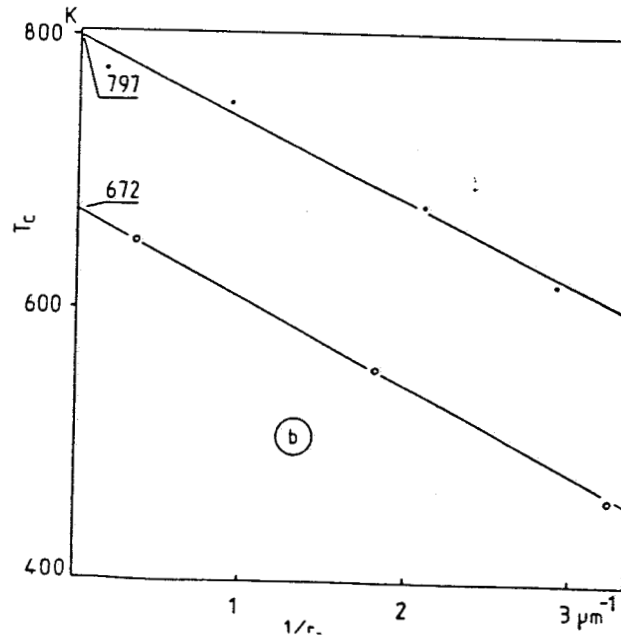
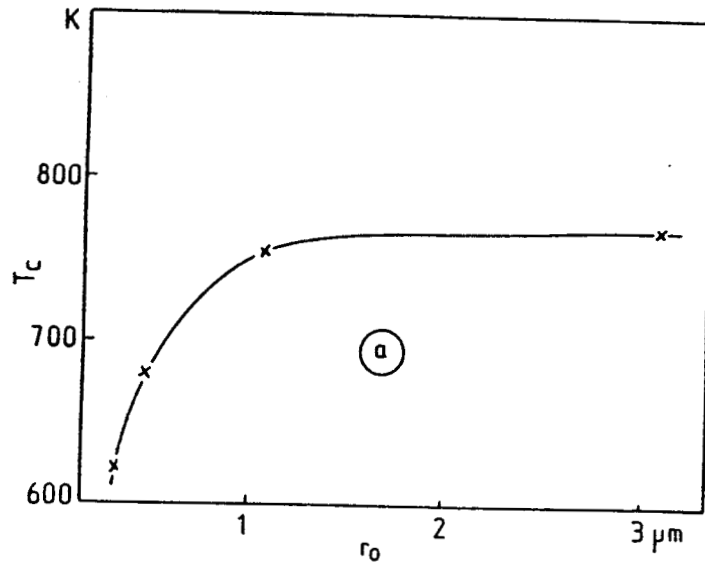


Figure 13 : Température  $T_c$  correspondant au changement de régime chimique

a)  $T_c$  en fonction du rayon initial  $r_0$  des particules

b)  $T_c$  en fonction de l'inverse de  $r_0$  :

• (semi)coke de charbon de Freyming  
 ○ mousse de poly(phenolformaldehyde).

. La réaction se fait dans une pelure d'épaisseur  $h$ , mais la chaleur est transmise à l'ensemble de la particule qui a un coefficient de transfert de chaleur élevé.

Soit  $m$  la masse de la particule,  $C$  sa capacité calorifique et  $\delta q$  la chaleur fournie à l'échantillon pendant un intervalle de temps infinitésimal. On a :

$$\delta q = C m dT \quad (1)$$

$\delta q$  comprend deux termes, un terme chimique (réaction) et un terme radiatif, ce dernier est lui-même composé d'une partie positive (chauffage par le support) et une partie négative (perte de chaleur par la surface externe de la particule). Le terme radiatif est proportionnel à  $r^2$ , au temps et à la puissance quatrième de la température donc :

$$(2) \delta q = dH + 4\pi r^2 T_s^4 \sigma_s dt - 4\pi r^2 T^4 \sigma_p dt$$

Si la réaction est supposée être d'ordre un par rapport au taux de recouvrement de la surface par l'oxygène chemisorbée alors :

$$(3) dH = \Delta m \mathcal{H} A \theta \exp(-E/RT) dt$$

avec  $H$  l'enthalpie de la réaction exothermique dans la particule et son enthalpie massique.

$\Delta m$  : masse de la pelure

$A$  : facteur préexponentiel

$\theta$  : taux de recouvrement par  $O_2$

$E$  : énergie d'activation

$\sigma_s$  : cte de stefan pour le support

$\sigma_p$  : cte de stefan pour la particule.

Des équations (1), (2) et (3) on tire :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta m}{m} \frac{\mathcal{H}}{C} A \theta e^{-E/RT} + \frac{4\pi\sigma_s}{C} \frac{T_s^4 r^2}{m} - \frac{4\pi\sigma_p}{C} \frac{r^2}{m} T^4 \quad (4)$$

D'autre part on peut exprimer  $m$  en fonction de  $r$  :

Si  $\rho$  est la masse volumique de la particule supposée constante, on a

$$m = \rho V$$

$$\Delta m = \rho \Delta V$$

$V$  = volume de la particule supposée sphérique

$\Delta V$  = volume de la pelure d'épaisseur  $h$

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{[r^3 - (r-h)^3]}{r^3} = \left[1 - \left(\frac{r-h}{r}\right)^3\right] = \left[1 - \left(1 - \frac{h}{r}\right)^3\right]$$

Supposons que l'épaisseur attaquée soit très inférieure au rayon de la particule  $h \ll r$  alors  $h/r \ll 1$  et on a en posant  $\epsilon = h/r$

$$(1 - (1 - \epsilon)^3) = 1 - 1 + 3\epsilon = 3\epsilon$$

d'où  $\Delta m/m \simeq 3h/r$  or :

$$\frac{r^2}{m} = \frac{r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} = \frac{3}{4 \pi r \rho}$$

et en remplaçant dans (4) on obtient :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3h}{r} \frac{\mathcal{H}}{c} A \theta e^{-E/RT} + \frac{3 \sigma_S T_o^4}{\rho c} \cdot \frac{1}{r} - \frac{3 \sigma_p T^4}{\rho c} \cdot \frac{1}{r} \quad (5)$$

Il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique exacte de l'équation (5) dans le cas général. Mais nous pouvons essayer de donner une approche approximative de la solution au début de réaction où la chaleur dégagée par celle-ci est encore faible (figure 14) et  $r$  est peu différent de  $r_o$  (figure 11). L'équation (5) devient :

$$dT/dt = a - b T^4 \quad (6)$$

$$\text{avec : } a = \frac{1}{r_o} \left( \frac{3h}{c} A \theta e^{-E/RT} + \frac{3 \sigma_S T_o^4}{\rho c} \right)$$

$$\text{et } b = \frac{1}{r_o} \frac{3 \sigma_p}{\rho c}$$

A partir des valeurs moyennes de ces paramètres données dans la littérature, évaluons le rapport  $a/b$  :

$$\frac{a}{b} = \frac{h \rho \mathcal{H} \theta A \exp(-E/RT)}{\sigma_p} + \frac{\sigma_S}{\sigma_p} \cdot T_o^4$$

$$\mathcal{H} = 3.10^7 \text{ J.Kg}^{-1}$$

$$A = 10^3 \text{ S}^{-1}$$

$$E = 60 \text{ Kj/mole}$$

$$\sigma = 10^{-7} \text{ watt/m}^2 \times \text{K}^4$$

$$\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

$a/b$  sera toujours supérieur à  $T^4$ .

et en prenant

$$h = 10^{-7} \text{ m}, \theta = 1$$

$$T_o = T = 500 \text{ K}$$

on a l'ordre de grandeur de

$$a/b \quad 10^{12} \text{ K}^4$$

L'équation (6) nous donne :

$$dt = dT / (a - b T^4)$$

$$dt = \frac{1}{2\sqrt{a}} \left( \frac{dT}{\sqrt{a} - \sqrt{b} T^2} + \frac{dT}{\sqrt{a} + \sqrt{b} T^2} \right) \quad (7)$$

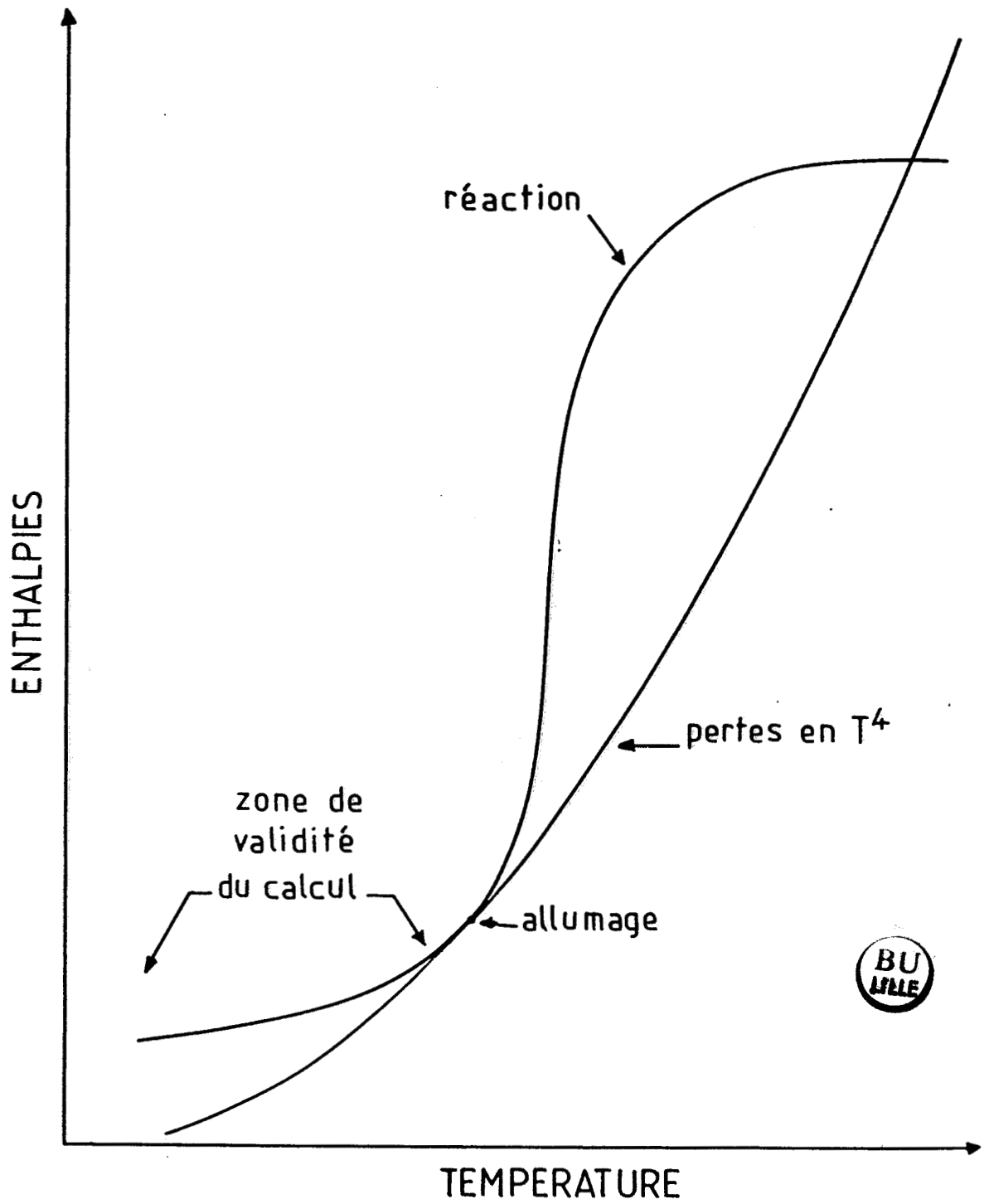


Figure 14 : Zone de validité du calcul pour déterminer l'expression de la température des particules au début de réaction.

Comme  $T^2 < (a/b)^{1/2}$ , l'intégrale de (7) est :

$$t = \frac{1}{2\sqrt{ab}} \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} \left[ \operatorname{Argth} T \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} + \operatorname{Argtg} T \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} \right] + \text{cte}$$

toujours avec la condition  $(a/b)^{1/2} T^2 < 1$ . Les termes entre crochets peuvent être développés en série de Mc Laurin et on a :

$$t = \frac{1}{2\sqrt{ab}} \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} \left[ \begin{array}{l} T \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} + \frac{1}{3} T^3 \left(\frac{b}{a}\right)^{3/4} + \frac{1}{5} T^5 \left(\frac{b}{a}\right)^{5/4} + \dots \\ + T \left(\frac{b}{a}\right)^{1/4} - \frac{1}{3} T^3 \left(\frac{b}{a}\right)^{3/4} + \frac{1}{5} T^5 \left(\frac{b}{a}\right)^{5/4} - \dots \end{array} \right] + \text{cte}$$

$$t = \left(\frac{1}{a}\right) T + \frac{1}{5} \left(\frac{b}{a^2}\right) T^5 + \dots + \text{Cte} \quad (8)$$

Le second terme de ce développement est approximativement de l'ordre de 0,03s qu'on peut négliger devant le 1er terme qui est de l'ordre de 0,26s. Les termes d'ordre supérieurs décroissent continuellement :

( $b/a = 10^{-12}$ ,  $T = 500$  K).

Alors  $t = T/a + \text{Cte}$  pour  $t = 0 \Rightarrow T = T_0$  et  $T = T_0 + at$  (9).

$a$  étant proportionnel à  $1/r_0$ , il s'en suit que juste avant l'allumage la température des particules est en gros d'autant plus élevée que leur rayon est petit. A une température donnée  $T_0$  du ruban, les petites particules atteindront leur température critique d'incandescence avant les grandes et leur  $T_c$ , mesuré comme  $T_0$  apparaîtront petites.

Il est raisonnable de considérer que  $T_c$  sera aussi proportionnelle à l'inverse de  $r_0$ . Sur la figure 13b :  $T_c$  est tracée en fonction de  $1/r_0$ . Nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation de 0,98. Et en extrapolant cette droite pour des valeurs infinies de  $r_0$ , nous obtenons deux valeurs particulières de  $T_c$  pour le coke de Freyming et la mousse de poly(phenolformaldehyde) respectivement 797 et 672K, qui coïncident à une erreur maximale de 15K, avec les valeurs expérimentales obtenues, comme nous le verrons au paragraphe suivant, par thermogravimétrie en utilisant un lit de particules du coke ou de la mousse ayant une granulométrie de l'ordre de 1mm (figure 15).

### I.3 - Comparaison avec la thermogravimétrie

Pour réaliser nos expériences de combustion avec un lit de particules de granulométrie environ 1mm, nous avons utilisé l'appareil décrit précédemment (II.2.4, 1ère partie).

Comme nous ne pouvons pas travailler sous vide ou à pression inférieure à l'atmosphère avec cet appareil, et pour nous rapprocher des conditions opératoires utilisées pour les réactions au sein du microscope électronique ; nous avons réalisé ces expériences avec un débit de 15 l/h d'un mélange azote-oxygène, à pression atmosphérique, telle que la pression partielle d'oxygène est de 8 KPa et à une vitesse de chauffage de 20 K/minute. Les thermogrammes obtenus sont donnés figure 15b pour la mousse de poly(phenolformaldehyde) et figure 15a pour le (semi)coke du charbon de Freyming.

Nous pensons que pour travailler à des pressions inférieures à l'atmosphère, un appareil de thermogravimétrie adéquat serait nécessaire et possédant aussi une grande sensibilité pour permettre l'étude de la combustion de particules isolées. Des travaux sont entrepris au laboratoire pour la réalisation d'un montage permettant de travailler, dans un large domaine de pression et de température. Cette dernière étant indiquée par un pyromètre optique visant des particules solides pulvérisées sur un ruban chauffant.



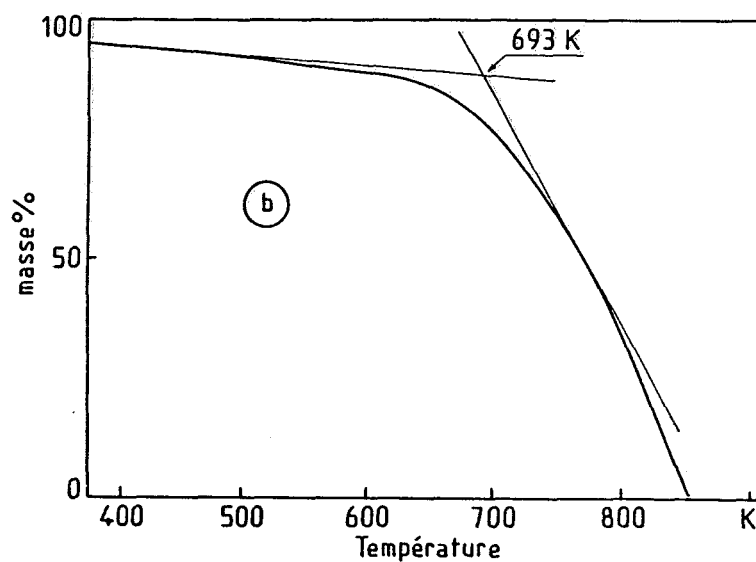
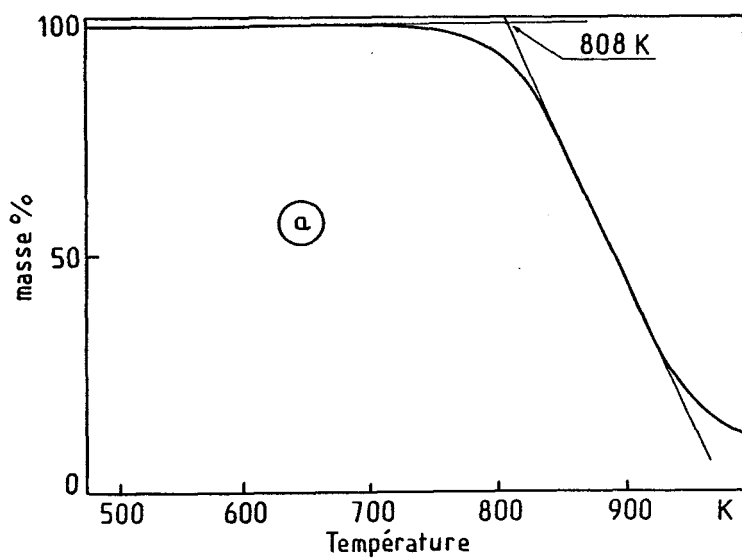


Figure 15 : Thermogrammes  $\frac{dT}{dt} = 20 \text{ K/min}$ , 15 l/h,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$

à pression atmosphérique :  $p_{\text{O}_2} = 8 \text{ KPa}$

a) (semi)coke de charbon de Freyming

b) poly(phenolformaldehyde) **Compacté**

## CHAPITRE II

## EVOLUTION DE LA TEXTURE AU COURS DE LA COMBUSTION PAR INCANDESCENCE

## INTRODUCTION

Il n'est pas dans notre intention de donner un inventaire complet des publications sur les réactions entre phase gazeuse et phase solide, ni sur leur modélisation.

Elles sont extrêmement nombreuses et chaque année leur développement est plus grand. Mais nous essayerons, tout au long de ce bref exposé bibliographique, d'expliciter les raisons qui ont poussé certains auteurs à développer des modèles qui s'approchent de plus en plus de ce qui se passe en réalité. Les anciens modèles furent développés indépendamment par WALKER et all. (22) pour les gazéifications et AUSMAN et WASTSON (23) pour la régénération de catalyseurs et LACY et all. (24) pour l'absorption de  $SO_2$  par  $MnO_2$ . Dans ces modèles et leurs extensions récentes - ISCHIDA et WEN (25), KITO et all. (26), WEN (27) - la réaction hétérogène procède à travers le solide, mais à des vitesses dépendantes de la position radiale du point réactif et de la diffusivité effective des composants fluides dans la matrice solide. Ces modèles peuvent être classés en deux groupes :

## 1°) Modèle de réactions homogènes

Dans ce cas le solide est considéré assez perméable aux gaz (réactifs et produits), c'est-à-dire que la diffusivité de chaque composant fluide à travers le solide est grande, en plus le solide réactif (ou très réactif) est considéré être distribué d'une façon homogène dans la phase

solide (ou dans la partie peu réactive). Donc il est raisonnable de considérer que la réaction entre les réactifs fluide et solide se déroule d'une façon homogène dans la phase solide.

## 2\*) Modèle de rétrécissement vers le centre

Lorsque la structure poreuse du solide est très fine telle que le solide est imperméable aux fluides réactifs (c'est-à-dire que la résistance diffusionnelle dans le solide est supposée très grande) des réactions débutent à la surface externe de ce solide ou à l'interface entre le solide non encore attaqué et la couche poreuse du produit solide. Nous nous trouvons aussi dans le cas de ce modèle lorsque la réaction chimique est très rapide et la diffusion des réactifs fluides est assez lente.

Le modèle de rétrécissement (de la particule) vers le centre de YAGI et KUNII (28) a été étendu aux systèmes non isothermes par HILLS (29), SHEN et SMITH (30) et WEN et WEI (31). ISHIDA et WEN (32) ont construit un modèle général dans lequel on retrouve les modèles homogènes et de rétrécissement vers le centre comme cas particuliers.

La majorité de ces modèles a été appliquée avec succès à des variétés de systèmes de réactions, COSTA et SMITH (1971) (33), MENDOZA et all. (1970) (34), SCRTIVNER et MANNING (1970) (35). Ils suffisent si la densité ou la conversion de la phase solide sont connues en fonction du temps. Tous ces modèles sont macroscopiques et sont incapables de décrire le changement de la structure poreuse ou de la surface du solide durant la réaction sauf à l'aide des expressions empiriques. WEN en 1968 (27), par exemple, utilise une relation empirique reliant la diffusivité effective au taux de conversion. Une extension de la théorie récente est nécessaire si la description de l'évolution de la texture et des propriétés des pores est désirée surtout pour des réactions où on observe un grand changement de la diffusivité effective intragranulaire. De nombreuses recherches ont associé la chimie et la mécanique des fluides à la combustion ou à la gazéification des combustibles solides poreux et elles sont résumées dans des revues d'articles par WALKER (22), MULCAHY (36) et SMITH (37). On note que le processus de gazéification ou de combustion (dépendant de l'environnement gazeux et de la

structure poreuse de la particule) peut être contrôlé par la diffusion ou limité par le régime chimique. La diffusion elle-même peut être dominée soit par la diffusion de Knudsen dans les pores, soit par la diffusion moléculaire dans les pores ou dans la couche limite autour de la particule solide. De plus, la constante de vitesse de réaction hétérogène est soit limitée par le processus d'adsorption soit par celui de la désorption. Comme on le constate, aux complications introduites par les différents processus limitatifs s'ajoute le manque d'une description complète de la structure poreuse. En idéalisant la situation, les processus de transport ont été modélisés : THIELE (38) considère que la diffusion et l'acte chimique se déroulent dans un seul pore cylindrique très long représentant la porosité totale. WHEELER (39) applique la solution de THIELE à un ensemble de pores cylindriques identiques et parallèles.

Les modèles de THIELE et de WHEELER restent valables seulement dans un cas extrême puisqu'ils n'introduisent pas une distribution de pores proche de la réalité où une description de branchement et d'interpénétration de pores. En tenant compte de considérations microscopiques de changement de diamètres de pores dans le temps PETERSEN (40) obtient un modèle pour la vitesse du changement de rayon moyen d'un pore cylindrique et l'étend à tout un champ d'intersection de pores. HASHIMOTO et SILVESTON (41) ont construit à partir d'approches microscopiques, un modèle macroscopique qui prévoit des propriétés mesurables du solide : la surface de l'étendue poreuse, le rayon moyen des pores, le rayon de la particule, en fonction du temps ou du degré d'avancement de la réaction. Cependant leur approche est une technique d'intégration enveloppant plusieurs paramètres empiriques ajustables. Une description quantitative de la fonction de distribution des pores, leur branchement et leur interprétation, n'est pas traitée et ils n'ont tenu compte des détails de ces phénomènes que par l'intermédiaire de ces paramètres.

Des théories qui éliminent ces paramètres ajustables sont proposées par SIMONS et FINSON (42), SIMONS (42) GRAVALAS (42) et BHATIA et PERLMUTTER (45). Les modèles de pores (ayant une distribution au hasard) de GRAVALAS et PERLMUTTER sont similaires à celui de SIMONS sur les points suivants :

- a) les pores sont orientés au hasard dans l'espace
- b) une distribution arbitraire de taille des pores est introduite
- c) influence de l'intersection des pores dans la réduction de la surface et de l'activité du solide avec le taux d'avancement de la réaction.

Mais une différence primaire est que seul le modèle de SIMONS (46) ne permet pas l'extension des pores fins du centre vers la surface externe de la particule. Les petits pores (micropores) se branchent successivement sur d'autres plus grands pour atteindre la surface. Ainsi la forme réelle d'un pore est un arbre et c'est son tronc qui intersecte la surface externe de la particule.

Plusieurs articles récents de SIMONS et all. donnent plus de détails sur ce modèle et sa vérification ou sa confrontation avec les données expérimentales (47 - 52). Dans le but d'obtenir des détails sur l'évolution de la texture des matériaux utilisés au cours de leur combustion par incandescence, nous compléterons les observations faites en microscopie en utilisant l'adsorption de gaz. A partir des résultats obtenus nous discuterons au paragraphe II.3 les possibilités d'application d'un modèle pouvant décrire l'évolution de la structure poreuse en cours de réaction.

## II.1 - Adsorption d'azote

### II.1.1 - Exposé des résultats

Nous nous sommes intéressés à étudier les modifications de la texture des différents échantillons aux cours de leur combustion par incandescence et ceci par adsorption d'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus sont répertoriés sur les tableaux suivants : (chaque valeur représente la moyenne d'au moins 3 essais avec un plus grand écart de l'ordre de 5%).

- Tableau 2 : Mousse de poly(phenolformaldehyde) expansée, notée PPF

Echantillon	t(s)	T°C	ξ %	aire B.E.T. volumétrique m <sup>2</sup> /g
PPF <sub>0</sub>	0	20	0	* 3,3.10 <sup>-2</sup>
PPF <sub>1</sub>	30	450	19,6	100
PPF <sub>2</sub>	50	470	22	200
PPF <sub>3</sub>	90	490	33	500
PPF <sub>4</sub>	126	510	51	750
PPF <sub>5</sub>	170	520	61	1000

\* surface géométrique estimée (n'est pas mesurée par adsorption d'azote).

Tableau 3 : Mousse de poly(phenolformaldehyde) compactée, notée PPF<sub>c</sub>

Echantillon	t(s)	T°C	ξ %	aire B.E.T. volumétrique m <sup>2</sup> /g
PPF <sub>c0</sub>	0	20	0	* 0,37
PPF <sub>c1</sub>	30	316	11,5	* 0,37
PPF <sub>c2</sub>	50	344	16,3	30
PPF <sub>c3</sub>	90	460	29	320
PPF <sub>c4</sub>	180	480	35	400
PPF <sub>c5</sub>	270	490	54	550
PPF <sub>c6</sub>	350	490	60	550

\* ces valeurs (ne sont pas mesurées par adsorption d'azote) sont déterminées à partir de la porosimétrie à mercure et évaluées à partir de micrographies obtenues par scanning.

Tableau 4 : (semi)coke de Freyming, noté ScFr

Echantillon	t(s)	T°C	$\xi$ %	aire B.E.T. volumétrique m <sup>2</sup> /g
ScFr <sub>0</sub>	0	20	0	45
ScFr <sub>1</sub>	84	556	25	190
ScFr <sub>2</sub>	180	570	40	260

Ces tableaux donnent les valeurs des aires spécifiques développées par des échantillons à des taux d'avancement progressifs de la réaction. t représente le temps de séjour de l'échantillon dans le four et T la température donnée par un thermocouple situé en son voisinage. Nous rappelons que les expériences de combustion par incandescence ont été réalisées sous air à un débit de 10 l/h, le four étant porté à une température initiale de :

460°C pour la mousse expansée, de  
346°C pour la mousse compactée, et de  
520°C pour le (semi)coke de Freyming.

Lors de son introduction dans le four, l'échantillon ne devient incandescent que lorsque la température donnée par le thermocouple devient légèrement supérieure à la température initiale du four. L'évolution de l'air spécifique des deux mousses expansée et compactée (PPF et PPF<sub>c</sub>) est donnée par les courbes figure 16 en fonction du temps de réaction et par les courbes figure 17 en fonction de la température (enregistrée au voisinage de l'échantillon). Celle du (semi)coke du charbon de Freyming est donnée d'une part par la courbe figure 18 en fonction du temps t de réaction et d'autre part par la figure 19 en fonction de la température. Nous constatons pour les 3 matériaux étudiés une forte élévation des aires spécifiques en cours d'incandescence chimique traduisant une évolution de la structure poreuse, du fait même de la réaction. Afin de préciser cette évolution dans le détail, nous avons tracé également des isothermes complètes d'adsorption-désorption d'azote. En analysant la branche de désorption par la méthode B.J.H.(53), on détermine quelle portion du volume poreux on doit attribuer à des pores de

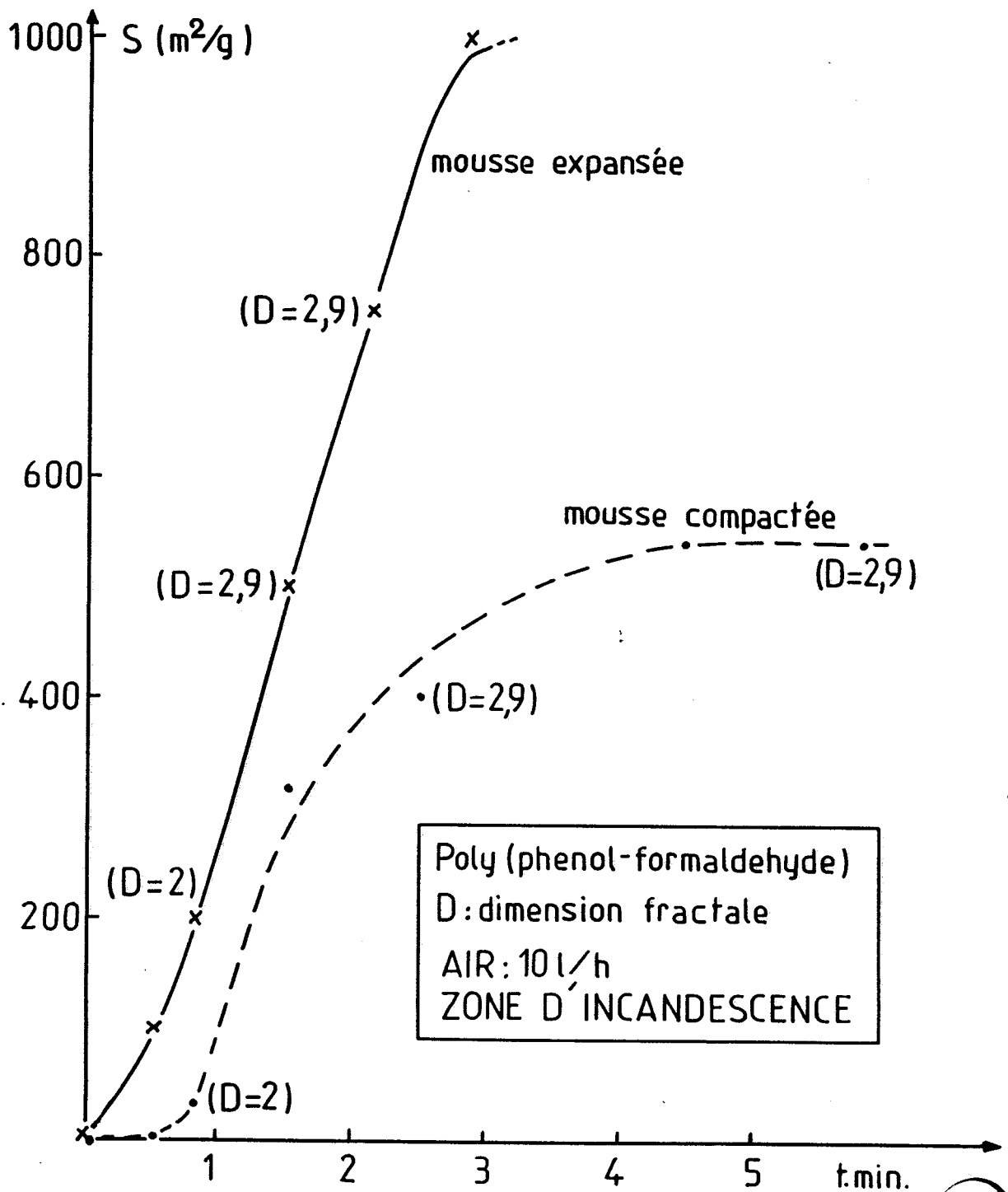


Figure 16 : Variation de l'aire spécifique en fonction du temps de réaction.  
- poly(phenolformaldehyde).



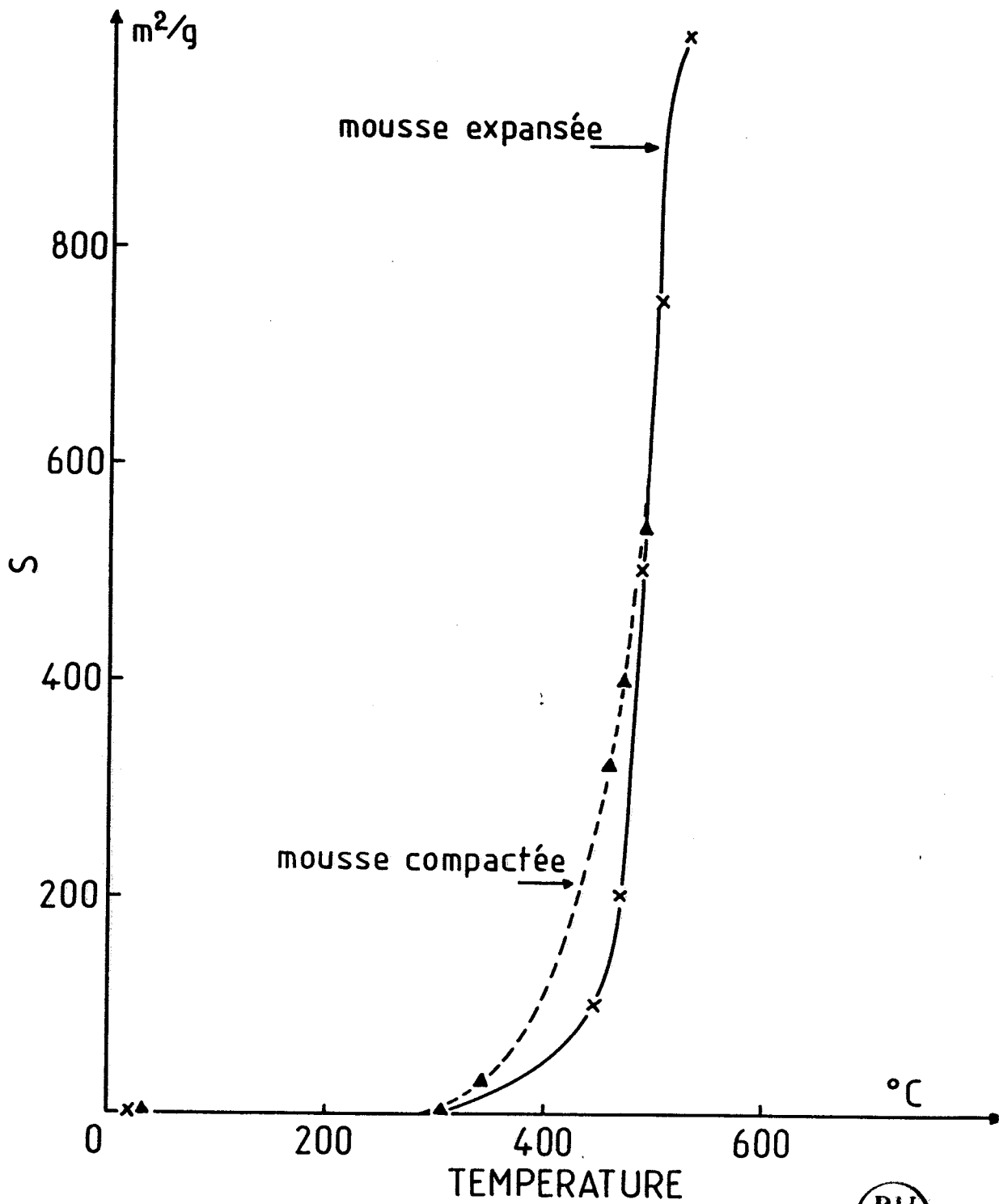


Figure 17 : Variation de l'aire spécifique en fonction de la température.

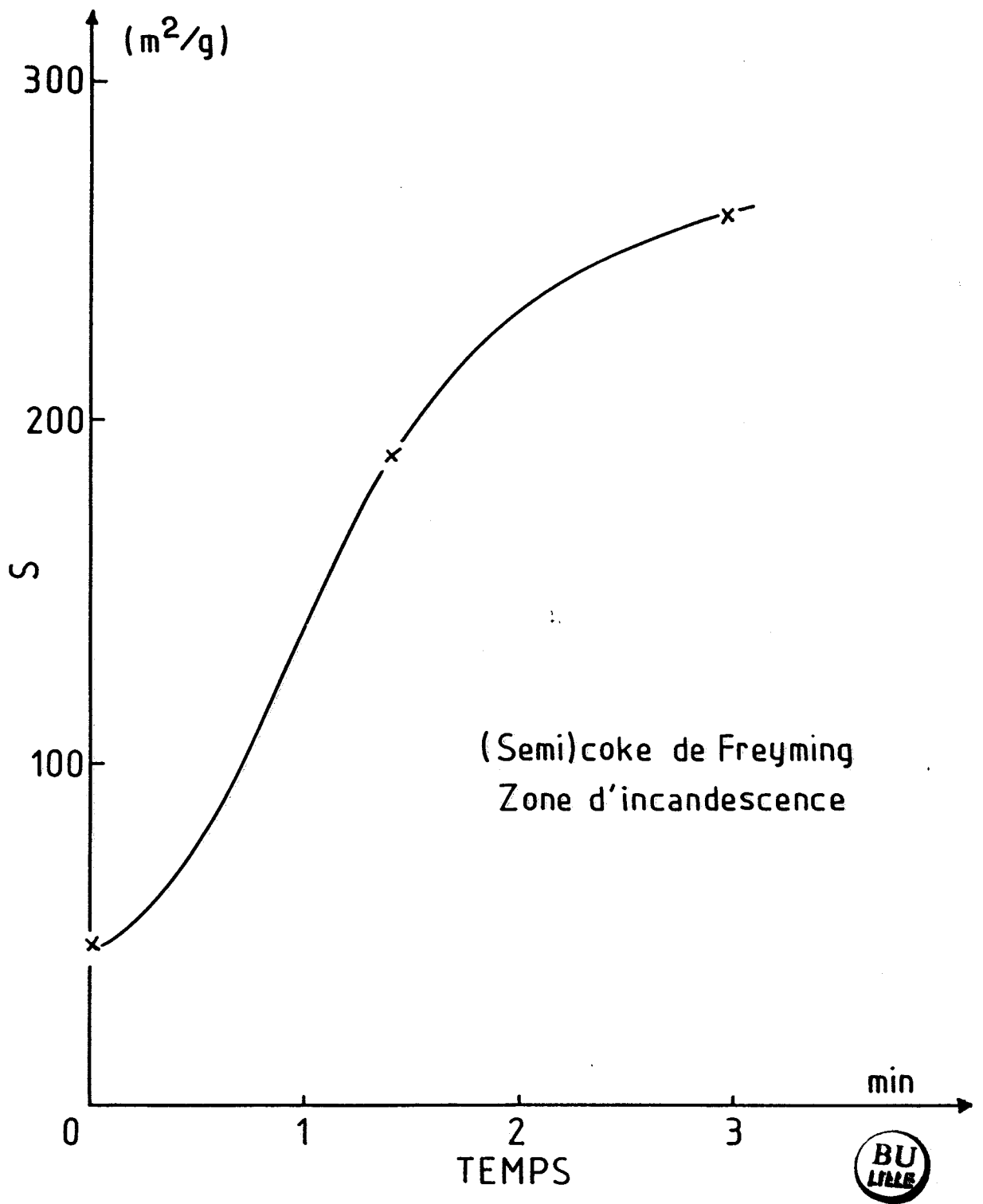


Figure 18 : Variation de l'aire spécifique en fonction du temps de réaction.  
- (semi)coke de Freyming.

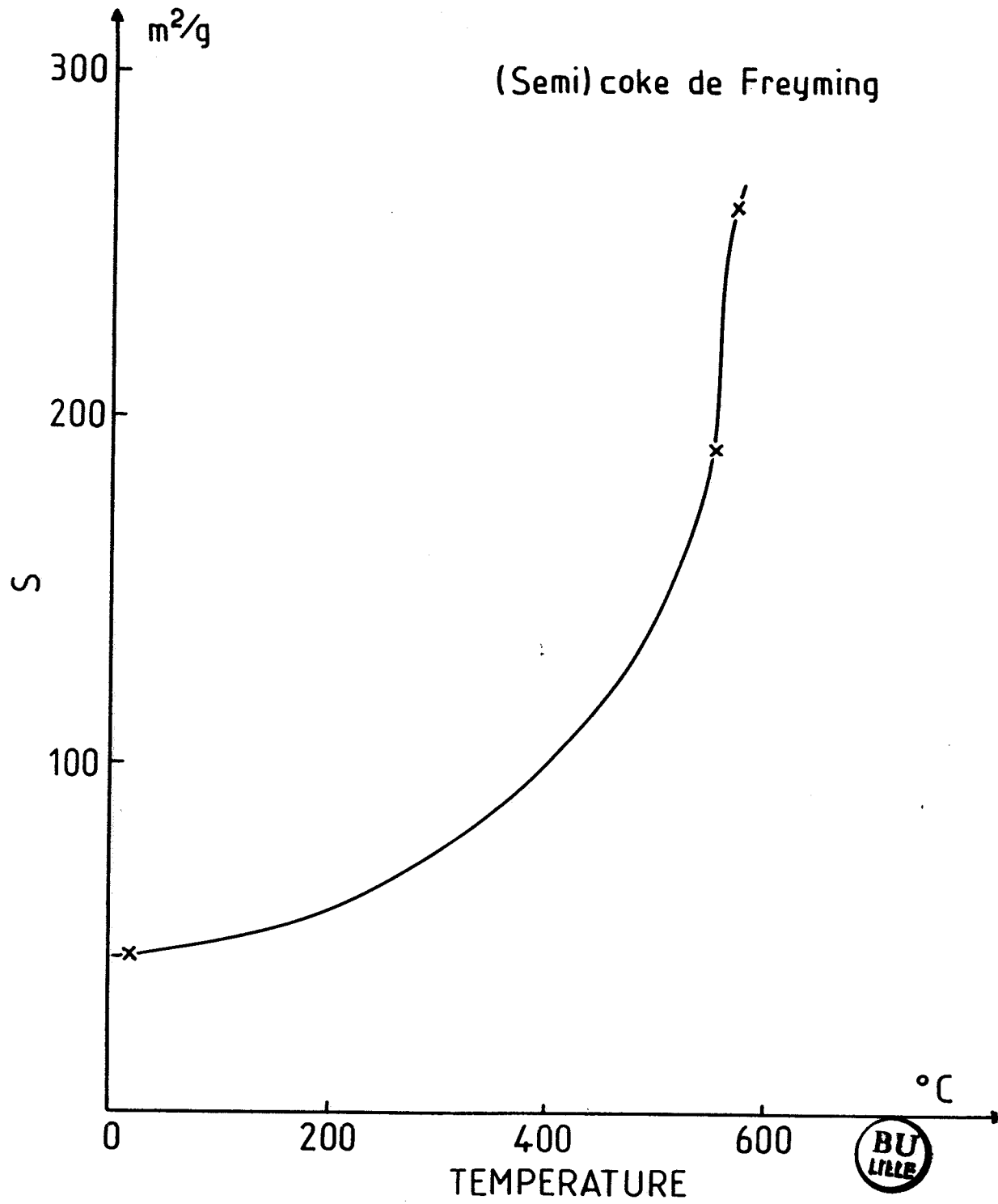


Figure 19 : Variation de l'aire spécifique en fonction de la température.  
- (semi) coke de Freymin.

dimensions données. Le calcul est effectué sur machine par un programme en langage basic traduit du programme en Algol (54). Les courbes de répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores obtenus sont données successivement sur les figures 20, 21 et 22, pour la mousse expansée (PPF), la mousse compactée (PPF<sub>c</sub>) et le (semi)coke de Freyming.

### *II.1.2 - Discussion sur l'évolution de la structure poreuse*

#### *Comparaison des surfaces cumulées et des surfaces B.E.T.*

##### *a) Validité des méthodes B.J.H. et B.E.T. dans le cas de solides poreux*

La porosité d'un solide est décrite par l'existence de pores définis par deux modèles géométriques :

- pores cylindriques de rayon  $r$
- feuillets en plans parallèles d'épaisseur  $2e$

Dans le spectre des valeurs de  $r$  (ou de  $e$ ) on distingue 3 domaines

:

- \* les macropores pour  $r > 30$  nm
- \* les mésopores pour  $1,2 < r < 30$  nm
- \* les micropores pour  $r < 1,2$  nm

La présence d'une telle structure poreuse se traduit, lors de l'adsorption physique de gaz, par une condensation de l'adsorbat dans les pores à l'adsorption et un retard à la vaporisation (hystérésis) lors de la désorption. Ce dernier phénomène est observé lorsqu'il y a présence de la mésoporosité.

L'exploitation de la courbe complète d'adsorption-désorption par les méthodes classiques (53) permet d'obtenir la répartition des tailles de pores pour un échantillon donné.

En principe, le calcul de la surface cumulée des pores devrait conduire à la surface mesurée par la méthode B.E.T.. En fait, dans le cas de

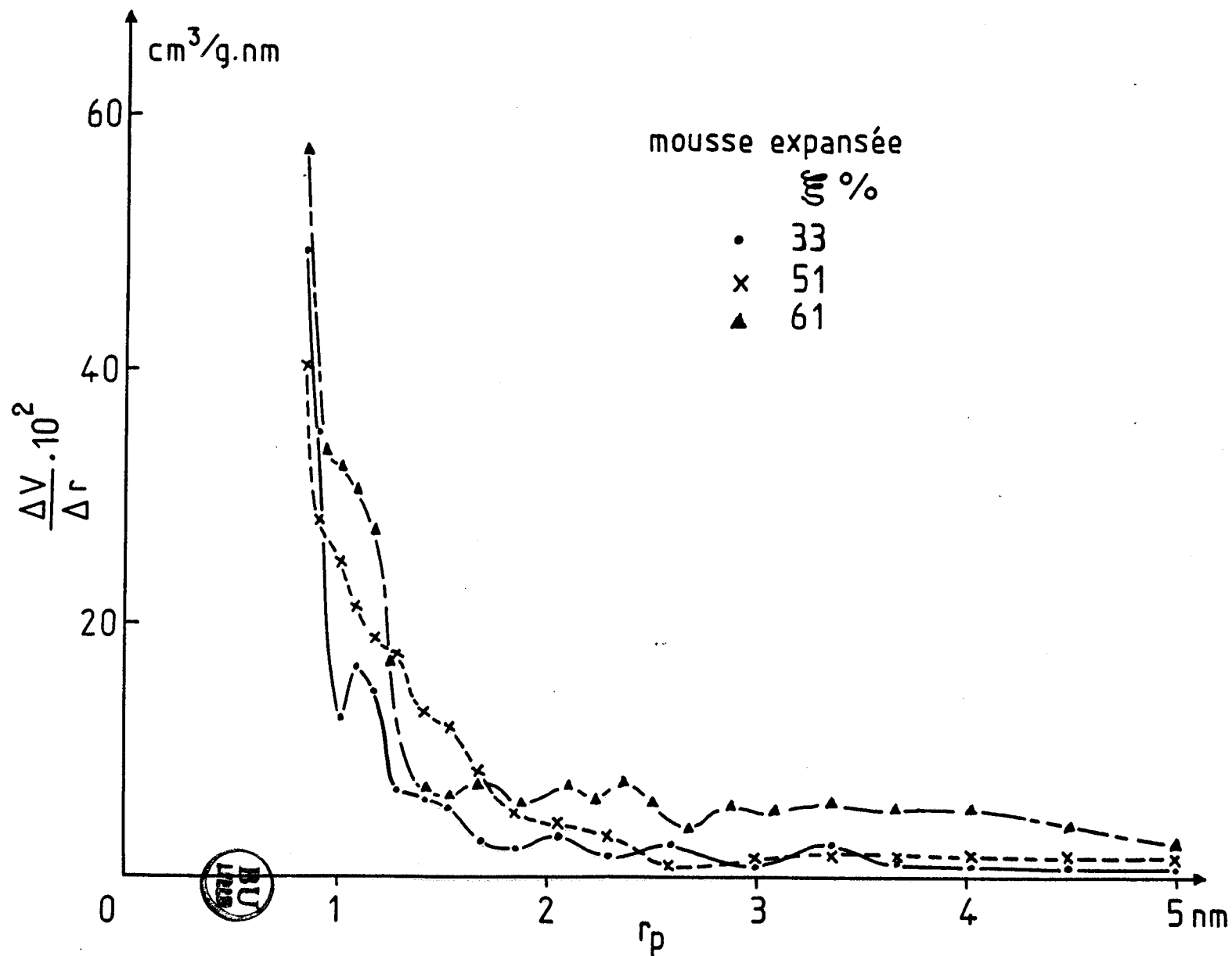


Figure 20 : Répartition poreuse du poly(phenolformaldehyde) expansé à différentes étapes de réaction (déterminée à partir de la branche de désorption d'azote par la méthode B.J.H.)

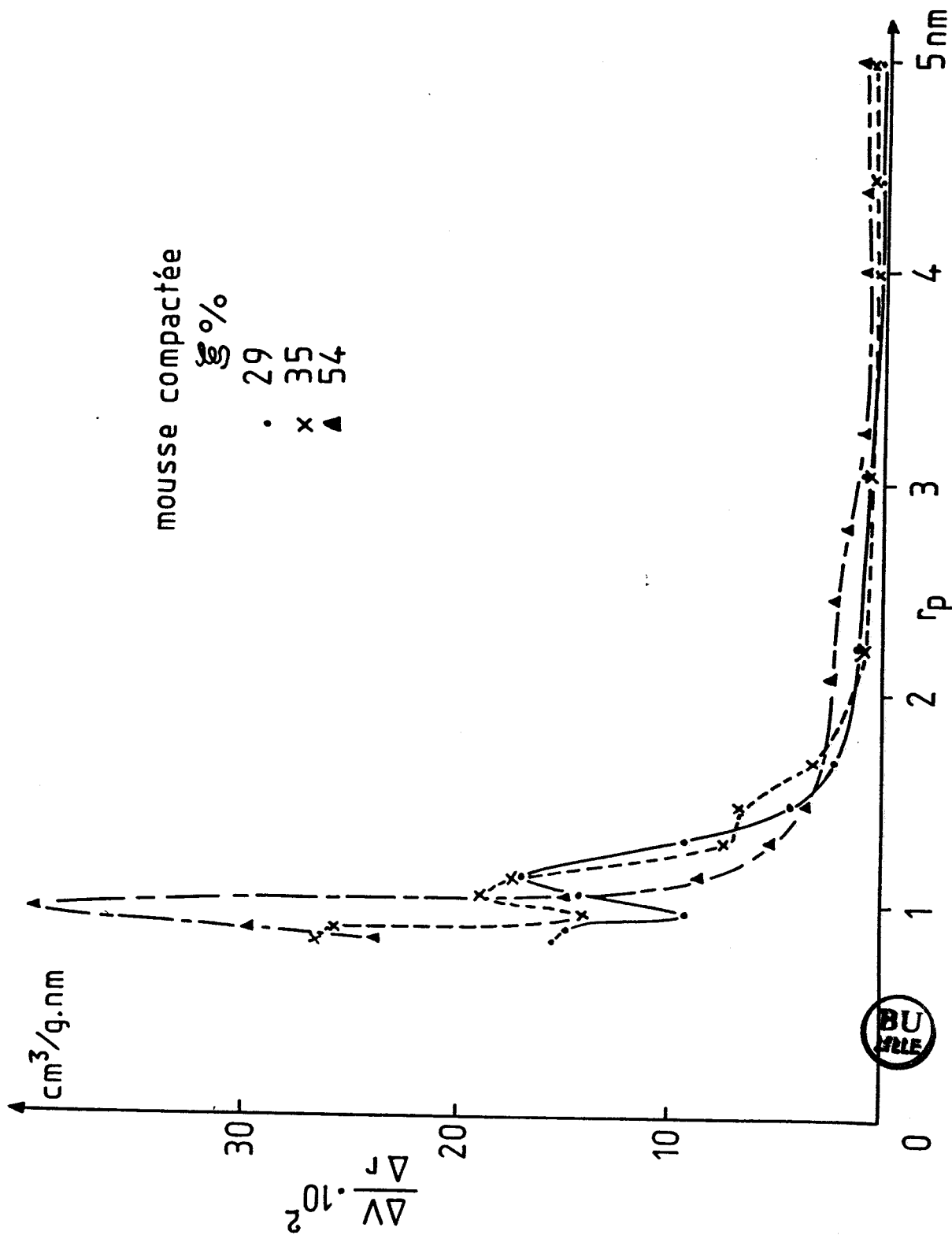


Figure 21 : Répartition du volume poreux du poly(phenolformaldehyde) compacté à différents stades de la réaction (obtenue par la méthode B.J.H. à partir d'adsorption d'azote).

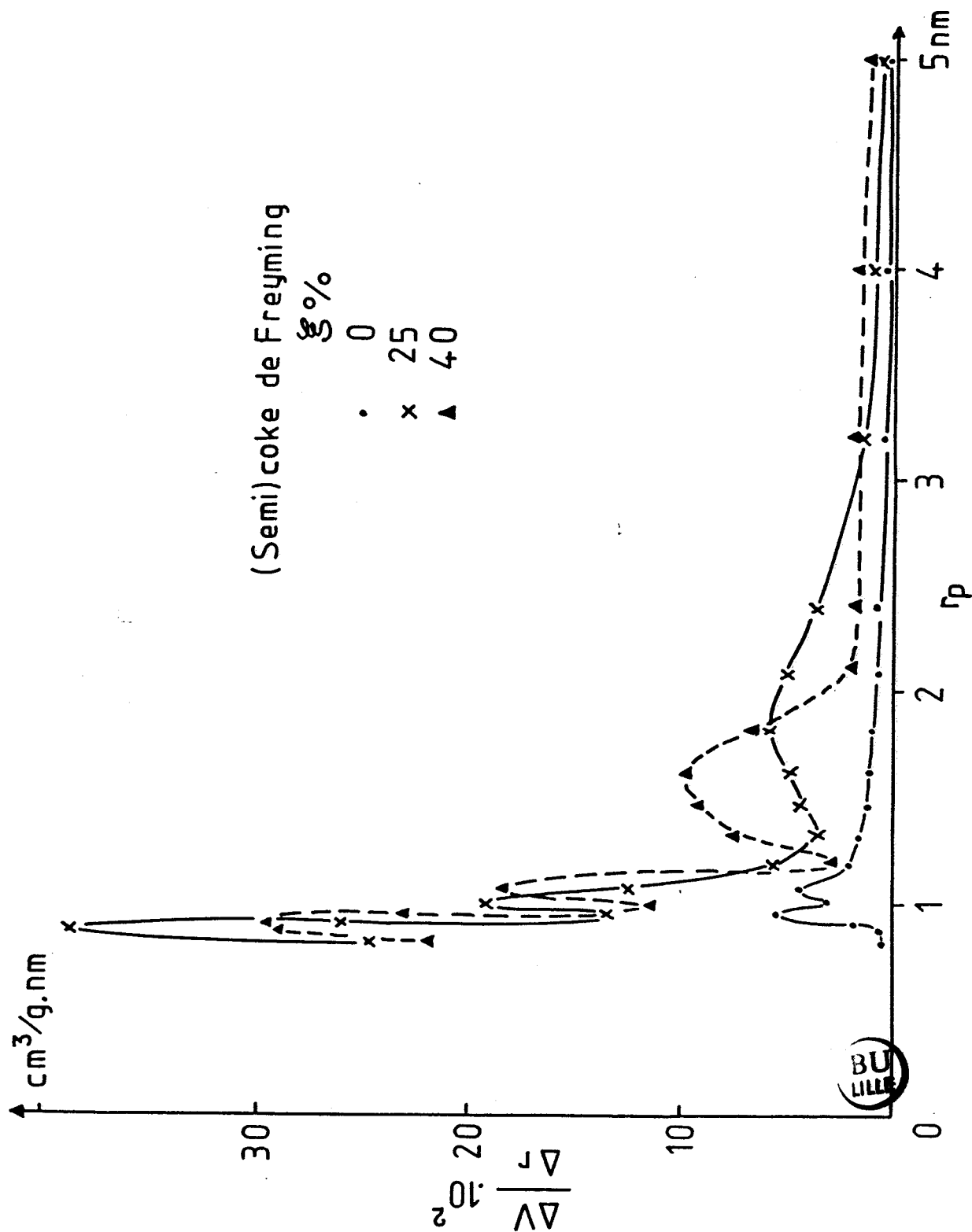


Figure 22 : Répartition du volume poreux du (semi)coke Freyming à différents stades de la réaction (obtenue par adsorption-désorption d'azote).



solide microporeux, il y a un écart entre les deux valeurs, la surface cumulée étant inférieure à la surface B.E.T..

DUBININ (55) et SPENCER (56) montrent que ceci vient du fait que les micropores se remplissent avant la formation d'une monocouche complète ce qui rend très contestable l'application de l'équation B.E.T.. DUBININ (57) a proposé de substituer à la notion d'adsorption par couches successives, celle d'adsorption volumétrique et de remplissage en volume de micropore. Les théories d'adsorption et les méthodes de détermination des paramètres géométriques fondées sur l'adsorption en couches multimoléculaires ne correspondent pas à une réalité physique et ne conduisent pas à la connaissance sûre des propriétés des micropores. Elles ont au plus une valeur formelle. Le mécanisme de remplissage volumétrique conduit à surestimer la valeur de la monocouche et par conséquent (si on utilise le domaine classique) les aires B.E.T. sont largement supérieures à la valeur réelle. Pour nos expériences, nous avons pris selon (7) un intervalle de pressions relatives plus réduit ( $0,03 < P/P_0 < 0,20$ ) que dans le cas général ( $0,03 < P/P_0 < 0,35$ ).

Dans le cas de solides microporeux, DUBININ et RADUSKEVITCH (58) proposent d'utiliser comme adsorbat  $\text{CO}_2$  à 298 K, avec la relation :

$$\log \omega = \log \omega_0 + k (\log P_0/P)^2$$

$\omega_0$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) = volume spécifique microporeux du solide

$\omega$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) = volume spécifique adsorbé à l'équilibre pour la pression P

k = constante, fonction de la température et du couple adsorbant-adsorbat

Le domaine de validité se situe dans la zone  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  pour les pressions relatives. Les pressions de  $\text{CO}_2$  utilisées varient de 0,66 à 26,66 KPa pour une pression de vapeur saturante de 6433,33 KPa à 298 K.

Si m représente la masse de  $\text{CO}_2$  adsorbée à l'équilibre pour la pression P, la droite d'équation :

$$\text{Log } m_A = f \left[ \left( \text{Log } \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

d'ordonnée à l'origine i et de pente k (figure 23) permet de calculer le volume spécifique microporeux  $\omega_0$  par :



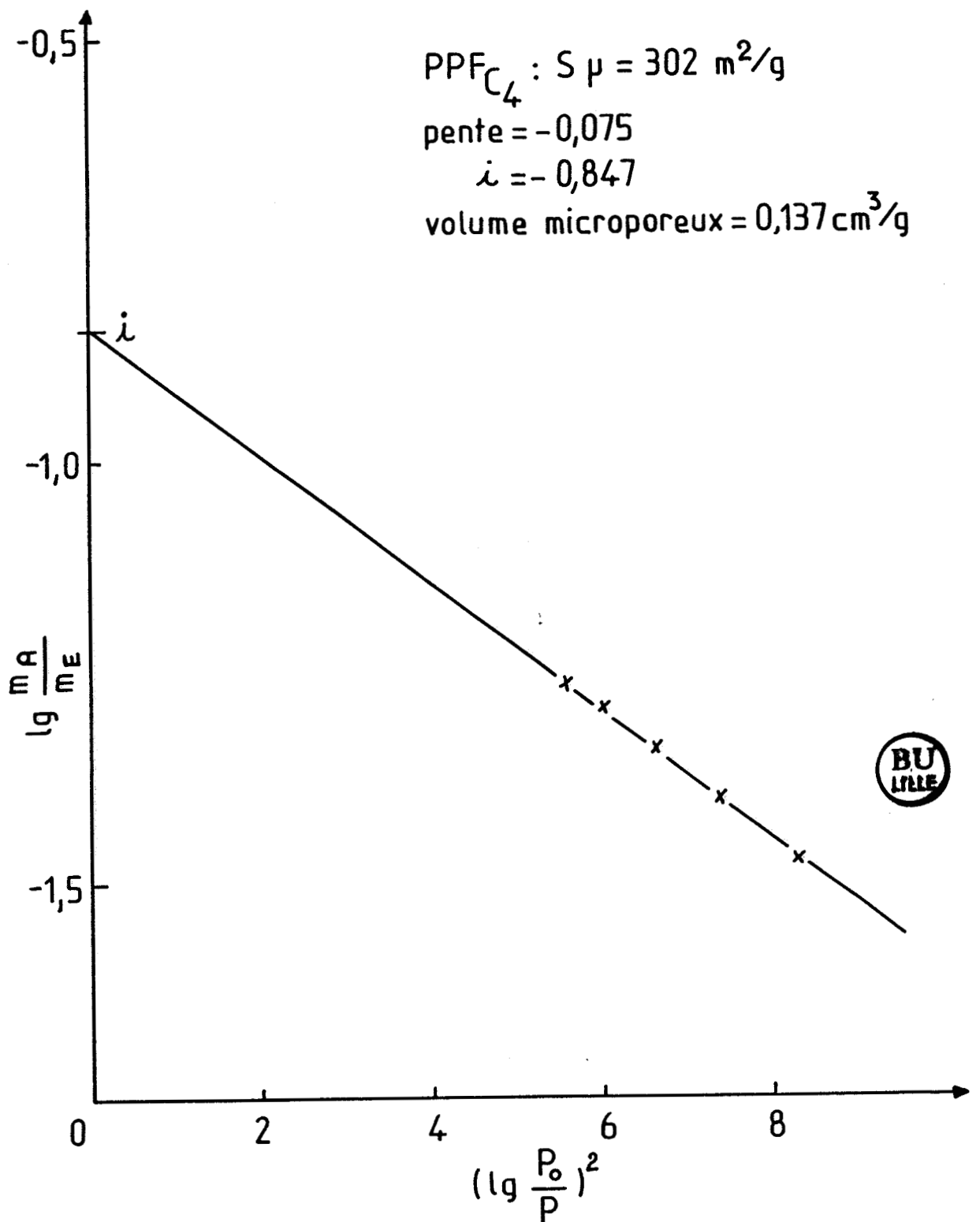


Figure 23 : . tracé de l'équation de Dubinin-Raduskevitch pour la détermination du volume microporeux ( $PPF_{C_4} : \xi = 35\%$ )

·  $i$  = ordonnée à l'origine.

$$\omega_o = 10^4 / \rho m_o$$

avec

$m_o$  (g) = masse du solide dégazé

$\rho$  (g cm<sup>-3</sup>) = masse volumique du CO<sub>2</sub> adsorbé

( $\rho = 1,032$  g cm<sup>-3</sup>)

Pour chercher à faire correspondre au volume microporeux déterminé à partir de l'équation de DUBININ-RADUSTEWITCH, une aire microporeuse, WALKER (59) propose le traitement suivant :

les pores sont formés selon le modèle géométrique des feuillets de longueur  $l$ , de hauteur  $h$  et d'épaisseur  $2e$ . La surface est égale à  $S_\mu = 2hl$  et le volume  $V = 2ehl$ . Dans ce cas on a une relation simple avec la surface et le volume :

$$V/S_\mu = e$$

L'équation de D-R nous permet de déterminer les valeurs de  $\omega_o$  et de  $k$ .

Dans le cas des cokes et (semi)cokes et matériaux analogues, pour l'adsorption de CO<sub>2</sub> à 298K, WALKER propose les relations empiriques suivantes :

$$S_\mu = 2,021 \omega_o T \sqrt{|k|} \quad (S_\mu : m^2 \cdot g^{-1})$$

$$2e = 1978 \sqrt{|k|} / T \quad (\omega_o : cm^3 \cdot g^{-1})$$

#### b) Discussion des résultats obtenus

##### 1°) Mousse de poly(phénolformaldehyde)

La mousse expansée ayant une structure réticulée à l'état initial (ce qui est confirmé par microscopie à balayage) ne présente (avant réaction) que sa surface géométrique dont la valeur est donnée au tableau 2. Au fur et à mesure que la réaction avance, cette structure s'attaque plus ou moins profondément et au début d'incandescence (échantillon PPF<sub>3</sub>) cette évolution donne une aire spécifique notable. A ce stade, la répartition du volume poreux (figure 20) présente deux pics dans le domaine des micropores, l'un à un rayon  $r_p = 1,1nm$  (11 Å) qui moins important que le précédent mais s'étale vers les rayons supérieurs à 1, 2 nm. A une étape plus avancée de

l'incandescence (PPF<sub>4</sub> et PPF<sub>5</sub>), le pic à 0,86nm persiste et on observe une augmentation de la contribution au volume poreux de tous les pores dont les rayons r<sub>p</sub> sont supérieurs à 1 nm.

La mousse compactée est obtenue à partir de la mousse expansée après passage de celle-ci à la presse à pastiller (environ 10<sup>7</sup> Pa). La structure réticulée est complètement ouverte sous l'action de la pression. Mais la surface spécifique de cette mousse compactée reste inférieure à 1 m<sup>2</sup>/g et n'est pas mesurable à l'aide de l'adsorption d'azote. Une étude en porosimétrie à mercure révèle que le rayon moyen des pores est de 70.000 nm avec un volume poreux total de 1,3 cm<sup>3</sup>/g, ce qui nous donne, en considérant que ces pores sont cylindriques, une surface spécifique de l'ordre de 0,37 m<sup>2</sup>/g pour la mousse compactée initiale (PCCF<sub>c3</sub>). A partir des photos obtenues par microscopie à balayage et en assimilant cette mousse à un ensemble de disques de rayon r et d'épaisseur e, on effectue un calcul approximatif de la surface spécifique de la manière suivante :

$$S = \frac{\text{surf. latérale} + \text{surf. de base}}{\text{masse}} = S = \frac{2\pi r e + 2\pi r^2}{\rho \cdot V} = \frac{2\pi(e+r)}{\rho \cdot r \cdot e}$$

avec  $\rho$  = densité vraie du solide mesurée par pycnométrie au benzène. On trouve g/cm<sup>3</sup> que  $\rho$  vaut alors 1,39 g/cm<sup>3</sup>.

L'examen des échantillons par microscopie à balayage nous permet d'attribuer des dimensions moyennes aux particules :

$$\text{épaisseur } e = 0,5 \cdot 10^3 \text{ cm}$$

$$\text{rayon } r = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}$$

La surface calculée est de 0,35 = 0,02 m<sup>2</sup>/g. C'est la valeur que nous retiendrons pour les échantillons PPF<sub>c3</sub> et PPF<sub>c1</sub> (tableau 3).

Comme pour la mousse expansée, lorsque l'échantillon de la mousse compactée entre en réaction, sa surface spécifique augmente. Cette évolution est moins brutale que dans le cas précédent, mais elle traduit aussi le fait que la structure poreuse du solide change au cours de l'incandescence. Au début de celle-ci (échantillon PPF<sub>c3</sub>), la répartition du volume donnée figure 21 présente deux pics vers les micropores l'un à un rayon poreux r<sub>p</sub> = 0,85nm et l'autre vers un rayon r<sub>p</sub> = 11,4 Å (ou 1,14 nm). En pleine incandescence, on

constate un glissement du pic à 1,14 nm vers des valeurs largement plus faibles et une plus grande contribution des mésopores de rayons de 1,8 à 2,0 nm.

#### Aire B.E.T. et aire cumulée

Le calcul de l'aire cumulée, d'après les isothermes d'adsorption-désorption d'azote par la méthode B.J.H. montre un écart d'environ 50% avec la valeur B.E.T..

L'application de la méthode proposée par WALKER, pour nos échantillons, donne les résultats suivants :

Echantillons	Surface microporeuse	Rayon moyen des pores
PPF <sub>c3</sub>	$S_{\mu} = 285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	0,85nm
PPF <sub>c4</sub>	$S_{\mu} = 302 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	0,90nm
PPF <sub>c5</sub>	$S_{\mu} = 415 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	1,03nm

Si on ajoute à cette surface microporeuse la surface obtenue par la méthode B.J.H. pour des rayons de pores supérieurs à 1,20 nm, on retrouve aux incertitudes de mesure près (évaluées à 5%) les valeurs données par la méthode B.E.T..

Tableau 5

Echantillon	$S_{\mu}$	$S_{cum}$	$S_{\tau}$	$S_{B.E.T.}$
PPF <sub>c3</sub>	285	60	345	320
PPF <sub>c4</sub>	302	79	381	400
PPF <sub>c5</sub>	315	81	493	550

$$S_{\mu} + S_{cum} = S_{B.E.T.}$$

On constate un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées.

Cette vérification est justifiée en supposant que l'adsorption du dioxyde de carbone à 298 K à pression réduite ne concerne que des pores de rayons inférieurs à 1,2 nm. Nous notons qu'une vérification rigoureuse peut être faite à l'aide de l'adsorption de  $CO_2$  à 298 K dans les conditions d'application ( $0,03 < P/P_0 < 0,3$ ) de l'équation B.E.T.. Ceci nécessite malheureusement un montage que nous ne possédons pas travaillant en haute pression. Dans ces conditions cet adsorbat à 298 K est considéré s'adsorber en couche monomoléculaire avant de remplir en volume les micropores (60).

## 2°) Essai d'étude du (semi)coke du charbon de Freyming

Ce (semi)coke est obtenu par pyrolyse sous azote d'un charbon de Freyming contenant environ 36% de matières volatiles et d'aire spécifique 14  $m^2/g$  (B.E.T. :  $N_2$ ). Il est caractérisé par une aire spécifique de 45  $m^2/g$ . Lors de l'incandescence on constate une évolution de cette aire spécifique (mesurée par adsorption d'azote) (figure 18) correspondant à une évolution de la structure poreuse donnée (figure 22). Dans ce cas les surfaces cumulées, obtenues par le calcul B.J.H. ne diffèrent pratiquement pas des surfaces spécifiques B.E.T.. Cependant, dans ces solides on admet généralement la présence de pores - ou de rétrécissements entre pores - de rayon inférieur à 0,4 nm. Ces pores interdisent la diffusion des molécules d'azote et ainsi une partie non négligeable de la surface totale est inaccessible à l'adsorbat (à 77 K).

Dans le domaine de pression de la méthode B.E.T. le dioxyde de carbone à 195 et 298 K y diffuse et donne ainsi des surfaces spécifiques plus grandes que celles obtenues par l'azote (61). Cette technique est nécessaire pour une meilleure connaissance de la texture de ces matériaux. Mais dans notre cas, nous estimons que les résultats donnés par adsorption d'azote sont suffisants pour aborder la modélisation de l'évolution de la texture du solide en cours de réactions. Car la résistance diffusionnelle peut être supposée très grande dans des pores de rayon inférieur à 0,4nm et on peut aussi

supposer que la réaction est limitée à la surface développée par des pores de rayon plus grand que 0,4nm.

## II.2 - Adsorption de gaz de différents diamètres moléculaires

### A) Rappels sur les objets fractals

#### 1°) Définition

La notion d'objet fractal a été introduite en 1975 par Benoit MANDELBROT (62). Pour approcher cette notion considérons la mesure de la longueur d'une côte très accidentée comme celle de la Bretagne. Pour effectuer cette mesure, nous allons reporter le long de la côte notre étalon de longueur et compter le nombre de fois que cette opération est possible. Ce nombre est alors appelé contenu de la ligne brisée représentant la côte. En général, le contenu n'est pas stable quand on change d'étalon de mesure. Pour fixer les idées, supposons que nous effectuions notre mesure une première fois avec un étalon de 1 km, nous obtiendrons une première valeur. Choisissons maintenant un décamètre comme étalon, nous allons pouvoir prendre en compte cette fois ci des détails plus petits que tout à l'heure sur lesquels nous étions passés sans les "voir". Le contenu va donc augmenter. A la limite, si notre étalon de mesure continue de diminuer, la longueur de la côte va tendre vers l'infini. Cette particularité n'est pas propre à la géographie. On la retrouve à chaque fois qu'il s'agit de mesurer quelque chose d'irrégulier. Les surfaces des catalyseurs entrent dans la catégorie des objets fractals. Il en est de même des solides tels que les résidus carbonneux de la combustion. Un objet fractal est caractérisé par un nombre appelé dimension fractale. Au contraire, de la dimension euclidienne, elle peut ne pas être un nombre entier. Les dimensions euclidiennes représentent uniquement les limites inférieure et supérieure de la dimension fractale.

#### 2°) Courbe de Von-Koch.

Les objets naturels poreux tels que les cokes, les surfaces de catalyseurs, sont trop compliqués pour que l'on puisse en s'appuyant sur ces exemples donner les notions élémentaires nécessaires à la compréhension de la

géométrie fractale. On peut construire des êtres géométriques simples qui présentent toutes les propriétés dont nous venons de parler.

La courbe de Von Koch (62) s'obtient de la manière suivante. Partons d'un triangle équilatéral de longueur unité, divisons chaque côté en 3 et construisons au niveau du segment médian de chacun de ces côtés un nouveau triangle équilatéral de côté  $1/3$ . Le processus peut se répéter indéfiniment. La figure 24 représente l'objet obtenu quand on va jusqu'à l'ordre 3.

Cette courbe présente une propriété importante. Elle reste identique à elle-même si nous la regardons avec un grossissement quelconque. Chaque détail, à une échelle inférieure, reproduit le motif observable à l'échelle supérieure. On dit que l'objet possède une homotétie interne.

Pour caractériser la dimension de cette courbe, nous allons faire la remarque suivante. Si on transforme une droite par une homotétie dont le centre lui appartient, on retrouve cette même droite. Quel que soit l'entier  $K$  un segment de droite  $0 < x < X$  peut être pavé exactement par  $N = K$  parties qui sont des segments de la forme :

$$(k-1)X/K < x < kX/K \quad \text{ou } k \text{ va de } 1 \text{ à } K$$

Chaque partie se déduira de l'ensemble par une homotétie de rapport  $1/N$ .

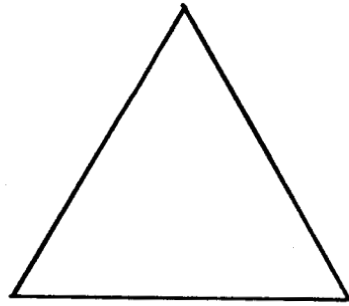
Passons dans un plan. (dimension euclidienne égale à 2). quel que soit  $K$ , l'ensemble constitué par le rectangle  $0 < x < X ; 0 < y < Y$  peut être exactement pavé par  $N = K^2$  parties de la forme :

$$(k-1)X/K < x < kX/K \text{ et } (h-1)Y/K < y < hY/K$$

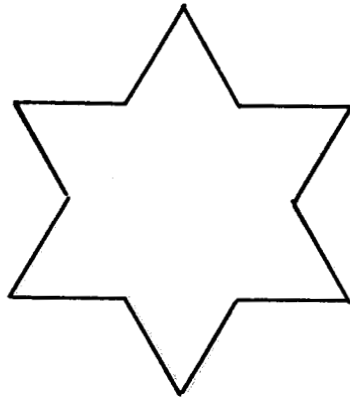
où  $k$  et  $h$  vont de 1 à  $K$ . Chaque partie se déduit maintenant de l'ensemble par une homotétie de rapport  $1/K$  soit  $1/N^{1/2}$ . On peut continuer dans un espace à 3 dimensions et il n'y a aucune difficulté théorique à imaginer un espace de dimension fractionnaire tel qu'une partie de cet espace se déduise du tout par une homotétie de rapport  $1/N^{1/D} = r_{(N)}$ .  $D$  s'appellera la dimension fractale. Par conséquent on aura :

$$\text{Lg } r_{(N)} = \text{Lg}(1/N^{1/D}) = - \text{Lg } N/D$$

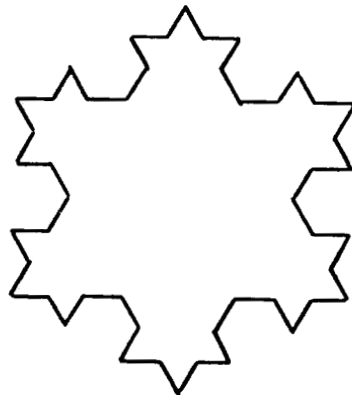
$$\text{soit } D = - \frac{\text{Lg } N}{\text{Lg } r_{(N)}} = \frac{\text{Lg } N}{\text{Lg } \frac{1}{r_{(N)}}}$$



a) 1er approximant



b) 2ème approximant



c) 3ème approximant



Figure 24 : Courbe de VON KOCH



Ainsi la dimension de la courbe de Von Koch est de :

$$D = \text{Lg } 4 / \text{Lg } 3 = 1,262$$

3°) Objets fractals dans l'espace Euclidien  $n=3$ .

Structure fractale générée au hasard. Eponge de SIERPINSKI.

En utilisant un principe analogue à celui qui sert à générer le flocon de Von Koch, on peut à partir d'un cube par exemple engendrer une structure très curieuse appelée éponge de Sierpinski-Menger. Partant du cube initial on divise ses faces en 9 carrés déterminant ainsi 27 cubes élémentaires. On évide ensuite le cube central n°27. On recommence cette opération sur les 26 cubes élémentaires restants, ayant maintenant pour arête  $a/3$  et ainsi de suite. A la limite on obtient un objet dont chaque face extérieure a une aire nulle tandis que le périmètre total des trous est infini. Par contre, la "porosité" engendrée dans cet objet est énorme. Sa dimension est évidemment :

$$D = \text{Lg } 26 / \text{Lg } 3 = 2,96$$

Ce qui semble dire que la surface engendrée est tellement repliée sur elle-même qu'elle remplit pratiquement tout l'espace.

Un tel objet est évidemment trop abstrait et possède des propriétés trop limitées pour pouvoir servir de modèle ayant une structure comparable aux catalyseurs ou aux charbons en combustion. Cependant on peut montrer qu'au lieu de générer des objets fractals à partir d'un noyau (ici le cube) et d'un algorithme bien défini comme dans la recette précédemment citée, il est possible d'atteindre une structure fractale par introduction de la notion de hasard. On peut par exemple construire un objet imaginaire en suivant à l'aide d'un ordinateur les positions successives d'un point assigné à se déplacer de manière aléatoire. Seules seront prescrites certaines conditions restrictives telles que : absence de points doubles, pas de bouclages, etc...). Cette manière d'opérer est beaucoup plus favorable à l'interprétation des phénomènes physiques. En effet, dans les problèmes qui nous intéressent, l'attaque d'un solide par l'oxygène se fait sans conteste au hasard, mais ce hasard est tout

de même soumis à des lois microscopiques restrictives (le mécanisme de la réaction) qui jouent le rôle des conditions restrictives appliquées artificiellement à l'aide du programme d'ordinateur sur le déplacement aléatoire du point dans l'espace.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que l'on ait publié jusqu'à présent d'assez nombreux articles décrivant la structure fractale d'un certain nombre de solides issus de réactions chimiques. C'est ainsi que AVNIR et PFEIFER (63-68) traitent l'irrégularité d'une surface comme une propriété intrinsèque de celle-ci au lieu d'une perturbation ou d'une déviation à partir du plan. Ils se servent pour cela de la dimension fractale et en déduisent certaines lois concernant la répartition des pores et le nombre de molécules adsorbées en monocouche en fonction de leur diamètre et tentent ainsi d'introduire ce concept en cinétique catalytique (69).

**B) Application à des échantillons piégés à différents stades de la combustion par incandescence.**

#### 1°) Résultats et détermination de D.

Sur des échantillons, de mousse de poly(phenolformaldehyde) compactée et expansée, nous avons procédé à l'adsorption de gaz suivants :

N <sub>2</sub>	à T = - 196°C	d'encombrement	$\sigma_{N_2}$	= 0,162 nm <sup>2</sup>
Ar	à T = - 196°C		$\sigma_{Ar}$	= 0,152 nm <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	à T = - 78°C		$\sigma_{CO_2}$	= 0,207 nm <sup>2</sup>
butane	à T = 0°C		$\sigma_{C_4H_{10}}$	= 0,421 nm <sup>2</sup>

Nous obtenons les résultats suivants :

Tableau 6 : Mousse compactée (PPF<sub>c</sub>)

				Aire B.E.T. volumétrique m <sup>2</sup> /g			
t	T°C	%	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	butane	
PPF <sub>c2</sub>	50	344	16,3	32	30	32	30
PPF <sub>c4</sub>	180	480	35	417	400	409	270
PPF <sub>c6</sub>	350	490	60	559	550	436	342

Tableau 7 : Mousse expansée (PPF)

				Aire B.E.T. volumétrique m <sup>2</sup> /g			
t	T°C	%	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	butane	
PPF <sub>2</sub>	50	470	22	211	200	205	199
PPF <sub>3</sub>	90	490	33	599	500	450	353
PPF <sub>4</sub>	126	510	51	790	750	649	472

A partir de l'isotherme d'adsorption, nous obtenons la masse de la monocouche du gaz adsorbé et ainsi le nombre de moles adsorbées :

$$n = m_m / m_E \cdot 1/M \cdot 10^{-6} \text{ (}\mu\text{mole/g)}$$

avec :

$m_m$  = masse de la monocouche (mg)

$m_E$  = masse de l'échantillon dégazé (mg)

$M$  = masse moléculaire du gaz adsorbé (g)

Si :

$r$  est le rayon de la molécule adsorbé et  $\sigma$  son encombrement (avec  $\sigma \propto r^2$ )

soit  $D$  : dimension fractale.

PFEIFER et al (63) montrent que  $n$  doit être proportionnel à  $r^{-D}$  :

$$n \propto r^{-D}$$

Comme  $\sigma \propto r^{+2}$  alors  $n \propto (\sigma^{1/2})^{-D} = \sigma^{-D/2}$

On a :

$$n = k \cdot \sigma^{-D/2} \text{ avec } k = \text{Cte}$$

Si nous traçons  $\text{Log } n$  en fonction de  $\text{Log } \sigma$  on obtient une droite de pente  $p$  qui est égale à  $-D/2$  ainsi on a :  $D = -2p$ .

Nous avons tracé ces droites pour les différents échantillons donnés Tableaux 6 et 7, dont un exemple est illustré par la figure 25.

*Remarque :*

. L'aire spécifique  $S$  est telle que  $S = n\sigma$

Comme  $n \propto \sigma^{-D/2}$  alors

$$S \propto \sigma^{-D/2} \cdot \sigma \implies S \propto \sigma^{1-D/2}$$

. Ce sont les différentes aires spécifiques obtenues pour chaque échantillon qui sont données aux tableaux 6 et 7.

Nous avons mentionné la dimension fractale obtenue pour chacun des échantillons sur les courbes (figure 16). Nous constatons un changement brusque de la dimension fractale qui passe de  $D = 2$ , pour un échantillon avant incandescence, à une valeur de  $D = 2,9$  en cours d'incandescence.

## 2°) Discussion

Le fait de trouver une dimension fractale voisine de 3 pour un échantillon brûlant par incandescence montre l'état de division extrême auquel arrive le matériau. Cette valeur n'est pas invraisemblable. Des valeurs de  $D$  ont été publiées, par exemple d'après PFEIFER et al (65) (66) qui font état de  $D$  allant jusqu'à 3 pour certains charbons actifs. D'autre part il est intéressant de voir à quel point les théories fractales de la porosité peuvent se recouper avec d'autres d'origine statistique.

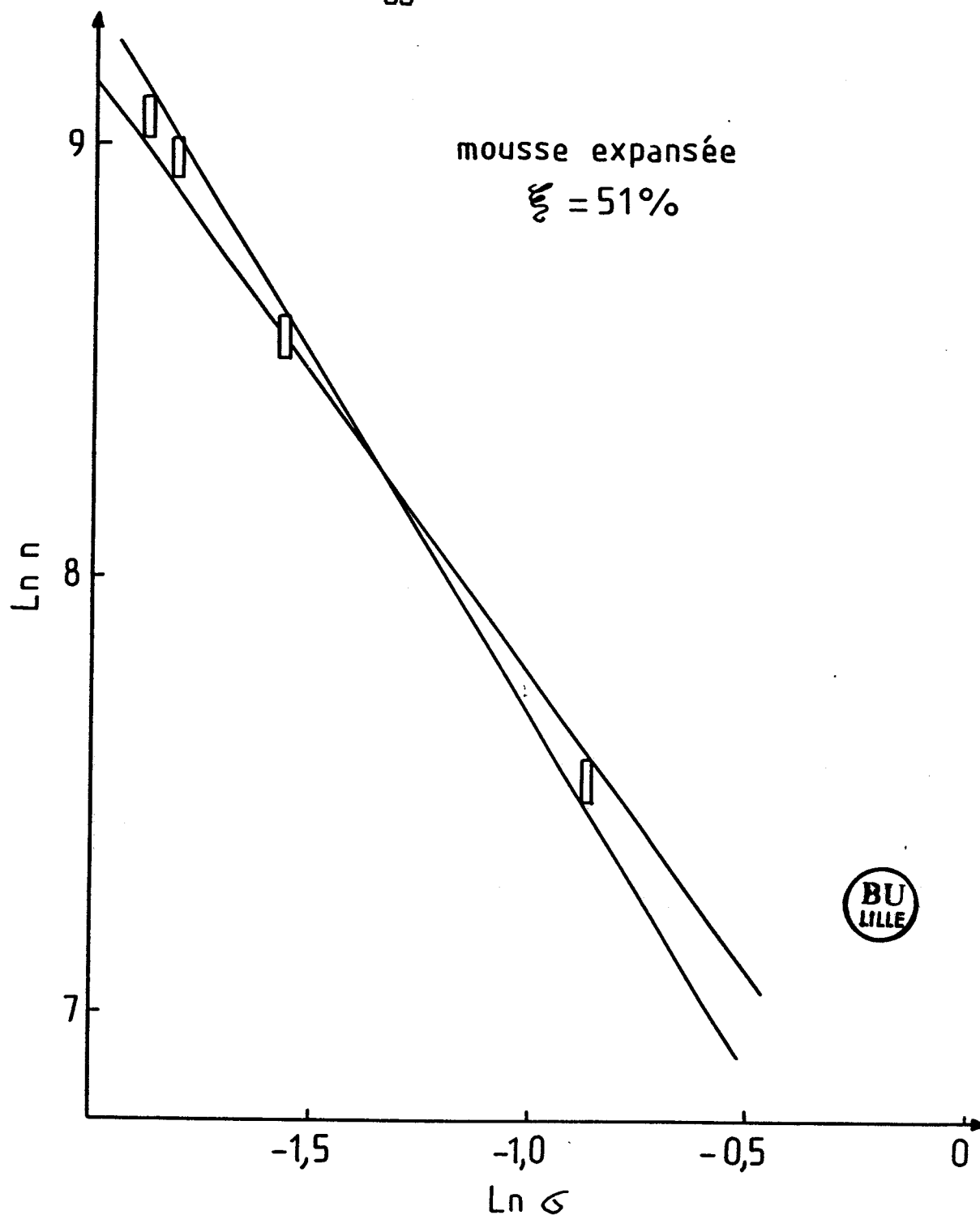


Figure 25 : Détermination de la dimension fractale  $D$ .

.  $\sigma$  : encombrement de la molécule adsorbée ( $\text{nm}^2$ )

.  $n$  : nombre de molécules adsorbées ( $\mu\text{mol/g}$ )  
par gramme d'échantillon

.  $D = |p_1 + p_2| = |-1,54 - 1,37| = 2,91$

.  $\Delta D = 2|p_1 - p_2| = 0,17$

avec  $p_1$  et  $p_2$  pentes des droites  $\text{Ln}(n) = f(\text{Ln } \sigma)$

Rappelons les principaux résultats obtenus par SIMONS (42). Soit une particule de volume  $V$  pour laquelle on a défini ou trouvé une fonction de répartition de pores  $f(\rho_p)$  dans laquelle  $\rho_p$  est le rayon d'un pore.

Le nombre de pores ayant des rayons compris entre  $\rho_p$  et  $\rho_p + d\rho_p$  sera :

$$n_p = V f(\rho_p) d\rho_p \quad (1)$$

Si  $V'_p$  est le volume poreux total, on a :

$$V'_p = \int_{\rho_{\max}}^{\rho_{\min}} \pi \rho_p^2 l_p V f(\rho_p) d\rho_p \quad (2)$$

expression dans laquelle  $l_p$  est la longueur du pore de rayon  $\rho_p$ . Dans le cas où la distribution est homogène et isotrope, en considérant un modèle où les pores se développent de façon arborescente à partir d'un pore initial, et où les interactions entre pores (coalescence, intersection, branchements) sont traitées comme des sortes de "collisions", ce qui détermine leur longueur moyenne, de la même manière que le libre parcours moyen est défini dans la théorie cinétique des gaz, on peut montrer que (42)

$$l_p f(\rho_p) \propto 1/\rho_p^3 \quad (3)$$

Il s'en suit que :

$$dV'_p/d\rho_p \propto \pi \rho_p^2 l_p V f(\rho_p) \propto 1/\rho_p \quad (4)$$

Dans le cas de la théorie fractale de PFEIFER, soit  $V_p$  le volume cumulé des pores ayant un rayon supérieur à une valeur donnée  $\rho_p$ . Le nombre de pores dont le rayon est situé entre  $\rho_p$  et  $\rho_p + d\rho_p$  est :

$$n_p = - dV_p/d\rho_p \propto \pi \rho_p^2 l_p^{-1} d\rho_p \quad (5)$$

( $V_p$  augmente quand  $\rho_p$  diminue d'où le signe (-)).

Soit  $r$  le rayon d'une molécule d'adsorbat. Un pore de rayon  $\rho_p > r$  peut accepter jusqu'à :

$$n = 2\pi\rho_p l_p / \pi r^2 \text{ molécules (sauf pour } r = \rho_p) \quad (6)$$

donc le nombre total de molécules adsorbées sera :

$$n \propto \int_r^{\infty} - dV_p/d\rho_p \rho_p^2 l_p^{-1} \rho_p l_p / r^2 d\rho_p \quad (7)$$

par ailleurs, on montre que (63) :

$$n \propto r^{-D} \quad (8)$$

or la démarche pour mesurer  $D$  consiste à paver la surface avec des molécules de rayon  $r$  de plus en plus petit donc  $r \rightarrow 0$ . Les équations (7) et (8) doivent donc coïncider à la limite pour  $\rho_p$  et  $r$  qui tendent simultanément vers 0 soit aussi pour  $r \rightarrow \rho_p$ . La condition nécessaire et suffisante pour que cela soit est donc que :

$$- dV/d\rho_p \propto \rho_p^{2-D} \quad (9)$$

En effet on a alors dans (7) :

$$n \propto \int_r^\infty \rho_p^{2-D} \rho_p^{-2} l p^{-1} \rho_p l p / r^2 d\rho_p$$

$$n \propto \int_r^\infty \rho_p^{-D+1} 1/r^2 d\rho_p$$

Si  $r \Rightarrow \rho_p \Rightarrow 0$

$$n \propto \int_r^\infty \rho_p^{-D+1} d\rho_p$$

$$n \propto r^{-D}$$

Le signe (-) dans l'équation (5) vient du fait que  $V$  est le volume cumulatif des pores ayant un rayon supérieur à une valeur donnée  $r_p$  c'est-à-dire que le comptage se fait en sommant les volumes poreux en commençant des pores de rayon maximum vers les pores de rayon inférieur, tandis que le volume poreux  $v'_p$  dans l'équation (2) est donné en sommant à partir des pores de rayon minimal à des pores de rayon supérieur. Nous constatons qu'il s'agit de la même distribution des pores dans les deux cas et on a :

$$- dV_p/d\rho_p = dV'_p/d\rho_p$$

Remarquons que pour lever cette ambiguïté, il aurait suffi de définir  $V_p$  dans l'équation (2) de la manière suivante :

$$V_p = \int_{r_{\max}}^{r_{\min}} (\pi \rho_p^2) l p V f(\rho_p) d\rho_p$$

ainsi l'équation (4) devient :

$$- dV_p/d\rho_p \propto 1/\rho_p$$

L'équation (9) dans le cas où  $D = 3$  devient :

$$- dV/d\rho_p \propto 1/\rho_p$$

Elle est alors identique à celle de SIMONS. Nous pensons qu'en déduisant une dimension fractale pour un matériau poreux par application de la théorie proposée par PFEIFER et ses collaborateurs, la relation (9) pourra être utilisée pour définir une fonction de distribution des pores au lieu d'utiliser la fonction de distribution des pores déduite par SIMONS (42) à partir de considérations statistiques et vérifiée empiriquement. Cette distribution de pores, proche de la réalité, devra être utilisée dans la théorie de l'évolution de la structure poreuse et la modélisation de réaction de solide poreux proposées par SIMONS et all. Ces dernières continuent à être applicables moyennant un calcul mathématique qui pourra faire l'objet d'un travail ultérieur.

Dans notre cas, nous traçons, à partir des distributions des pores obtenues par adsorption désorption d'azote,  $\Delta V/\Delta\rho_p$  en fonction de  $\rho_p^{-0.9}$ . (Puisque :  $\rho^{2-D} = \rho^{-0.9}$  lorsque  $D = 2,9$ ) (figure 26). Nous constatons que  $\Delta V/\Delta\rho_p$  est proportionnel à  $\rho_p^{-0.9}$  dans une gamme de rayons poreux située sur l'aile correspondant aux valeurs supérieures au rayon du maximum de la distribution. Selon PFEIFER et all (63) la fonction de distribution que l'on obtient à partir de  $-(dV/dr_p)$  a  $\rho^{-0.9}$  continue à être applicable même lorsque  $\rho_p \rightarrow 0$  car la dimension fractale  $D = 2,9$  est celle obtenue par application de l'équation (8) :  $n \propto r^{-2.9}$ .

### II.3 Conclusion

En partant initialement d'échantillons présentant des surfaces spécifiques très faibles (surface géométrique et celle correspondant à une macroporosité :  $r_p > 30$  nm), nous observons une évolution de ces surfaces spécifiques en cours d'incandescence, traduisant une augmentation du nombre



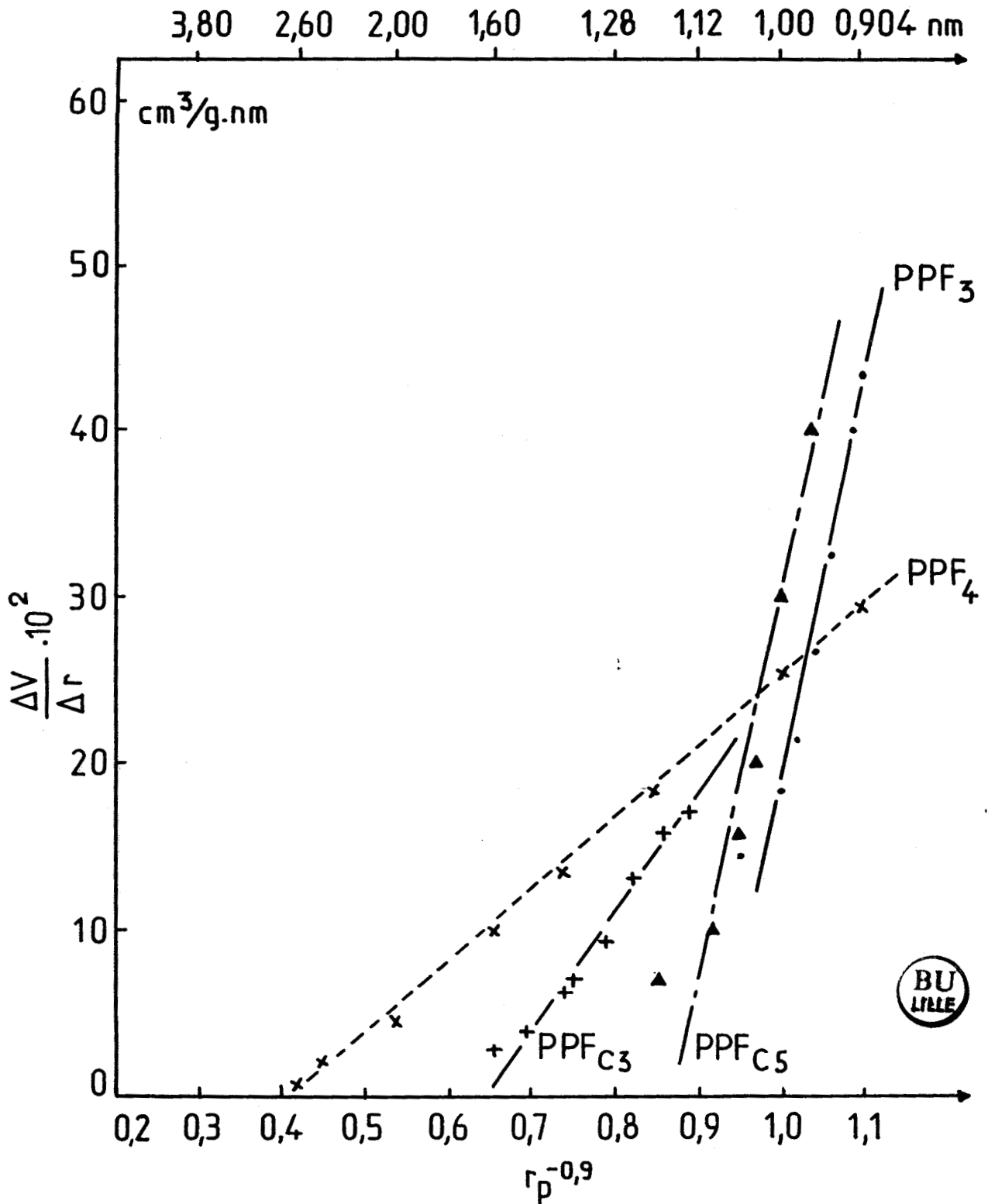


Figure 26 : Vérification de l'expression  $\Delta V/\Delta r \alpha \rho^{2-D}$  à partir des courbes des distributions du volume poreux obtenues par adsorption d'azote.

des micropores. L'interface réactionnelle présente une structure fractale de dimension  $D = 2,9$  qui est voisine de  $D = 3$ ; nous avons vu que pour  $D = 3$ , le matériau poreux présente une distribution homogène et isotrope basée sur le "hasard". SIMONS (42) montre que pour que cette homogénéité ne soit pas détruite au cours de l'évolution de la structure poreuse, le branchement des pores doit se faire comme une arborisation. Justement, du début jusqu'à la fin d'incandescence la dimension fractale que nous obtenons reste constante indiquant que la fonction de distribution qui en découle n'est pas perturbée par l'évolution de la texture et, donc aussi vraisemblablement que le mécanisme d'attaque par l'oxygène reste le même du début jusqu'à la fin de l'incandescence. Nous concluons que les branchements se font de façon arborescente (mécanisme primaire et fondamental). L'interpénétration ultérieure des pores apparaît alors comme une perturbation du premier ordre de la fonction de distribution comme le montre SIMONS (43). Une vérification complète de ce point de vue fera l'objet de travaux ultérieurs.

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail a porté sur l'étude de l'évolution de la texture de solides combustibles au cours de leur combustion par incandescence chimique. Nous avons pris comme exemple un polymère artificiel thermostable : le poly(phenolformaldehyde) et une macromolécule naturelle un (semi)coke de charbon.

Nous avons tout d'abord procédé à une étude texturale classique par examens statistiques d'échantillons prélevés en cours de réaction en utilisant la microscopie électronique et l'adsorption physique d'azote pour la détermination des aires spécifiques (méthode B.E.T.).

On constate que l'augmentation de l'aire spécifique au cours de l'incandescence traduit une évolution de la structure poreuse et l'apparition d'une très importante microporosité.

L'adsorption physique de molécules gazeuses de différents diamètres montre que dans le cas du poly(phenolformaldehyde) ce polymère, en cours de réaction, possède une structure fractale qui conduit à un état d'extrême division.

Les données expérimentales nous permettent de déduire une distribution poreuse qui pourra être utilisée dans la modélisation de l'attaque de ce matériau par l'oxygène.

Dans une seconde série d'expériences nous avons utilisé la microscopie électronique en atmosphère contrôlée pour l'étude "in situ" des réactions de combustion sur des grains de quelques micromètres.

Nous avons mis en évidence par ce procédé l'existence de deux régimes cinétiques correspondant successivement au domaine de la réaction lente et de l'incandescence chimique. La limite entre ces deux régimes est directement reliée à la température critique d'incandescence.

Cette température critique est donc fonction du rayon de la particule et croît lorsque le rayon augmente. L'extrapolation pour une valeur d'ordre macroscopique est comparable à la valeur expérimentale obtenue par thermogravimétrie.

Nous pensons qu'il serait intéressant d'approfondir ces résultats avec une étude par thermogravimétrie et méthode d'autoinflammation en fonction de la granulométrie. Ces résultats pourraient être recoupés avec ceux que nous présentons. Nous avons ensuite montré qu'à partir de la variation du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps, il était possible de déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature.

Le couplage de la microscopie électronique en atmosphère contrôlée avec l'enregistrement cinématographique permet de réaliser une étude cinétique quantitative de réactions se déroulant dans un intervalle de temps compris entre quelques minutes et plus d'une heure. Une telle méthode pourra être appliquée avec succès dans des domaines tels que l'oxydation, la corrosion et la catalyse hétérogène. De plus, on pourrait envisager dans certains cas le suivi de l'évolution de la structure cristalline du combustible (quand elle existe, graphite par exemple) ou de ses additifs minéraux.

Cependant, il paraît nécessaire d'apporter quelques améliorations pour obtenir un dispositif expérimental plus fiable et d'utilisation plus commode. Il apparaît nécessaire, en particulier, de réaliser un micro réacteur permettant un déplacement de l'objet, afin d'examiner des plages plus étendues de la préparation.

Dans le cas de réactions de longue durée, il est prévu de coupler un obturateur magnétique du faisceau électronique avec la caméra de prise de

vue afin de diminuer le temps d'exposition de la préparation et d'éviter une détérioration ou l'apparition d'artéfacts dus à l'irradiation.

Dans cet ordre d'idée, l'utilisation de ce dispositif sur un microscope à haute tension permettrait à la fois de diminuer les dommages d'irradiation et d'opérer dans une gamme de pression gazeuse voisine de l'atmosphère.

**ANNEXE 1**

**PRINCIPE DE DETERMINATION DE LA REPARTITION DES PORES  
PAR LA METHODE B.J.H.**

La théorie de BARRETT, JOYNER et HALENDA (B.J.H.) est basée sur l'utilisation simultanée de trois hypothèses suivantes :

- 1°) les pores sont assimilables à des cylindres de rayon  $r_p$
- 2°) ils sont tapissés d'une couche multimoléculaire adsorbée d'épaisseur  $t$  qui est une fonction de la pression relative  $P/P_0$
- 3°) ils sont le siège d'une condensation capillaire à partir d'une certaine pression. La loi kelvin conserve sa validité si l'on utilise un rayon de pore corrigé :

$$r_k = r_p - t$$

Les auteurs ne font aucune hypothèse en ce qui concerne la répartition poreuse et analysent pas à pas la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote. Ils remarquent que le gaz désorbé a deux origines :

- a) désorption de l'azote qui était condensé par capillarité (appelé "condensat"). A chaque pression relative, cette désorption ne concerne qu'une seule catégorie de pores, de rayon  $r_p$  d'autant plus petit que la pression est plus basse,
- b) diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire (l'azote constituant la couche multimoléculaire est appelé "adsorbat". Cette désorption concerne tous les pores précédemment vides de leur condensat, c'est-à-dire tous les pores de rayon supérieur ou égal à  $r_p$ .

Il y a possibilité de distinguer arbitrairement, au cours de la désorption, un nombre d'étapes successives aussi grand que l'on voudra.

Examinons la  $n^{ième}$  étape, qui a lieu entre les pressions d'équilibre  $(P/P_0)_{n-1}$  et  $(P/P_0)_n$ . On peut faire les remarques suivantes :

- au cours de cette étape, on observe la désorption d'un certain volume de gaz (mesuré expérimentalement) qui libère un volume poreux  $\Delta V_n$  (calculée d'après la densité du gaz à l'état liquide),

- une seule catégorie de pores, de rayon de Kelvin moyen  $r_k$ , mais de rayon total moyen  $r_p$ , est pendant ce temps vidée de son "volume capillaire interne" (ceci désignant le volume d'adsorbant pouvant être admis dans le pore en plus de la couche multimoléculaire, dont l'épaisseur est limitée),

- s'ils étaient complètement vidés, ces pores auraient un volume total  $V_p$  et une surface interne totale  $A_p$ ,

- en réalité, ces pores restent encore tapissés d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur initiale est diminuée d'une quantité  $\Delta t_n$  (qui dépend de la pression). Leur volume libre effectif est donc  $V_{cn} < V_{pn}$  et leur surface interne libre est  $A_{cn} < A_{pn}$ ; les pores qui ont déjà été vidés de leur "volume capillaire interne" au cours des étapes précédentes (pores de rayon  $> r_p$ ) sont tapissés d'une couche multimoléculaire identique; son épaisseur moyenne, au cours de la  $n^{\text{ième}}$  étape, est la même pour tous les pores, et est égale à  $t$ ,

- la surface totale de la couche multimoléculaire au cours de la  $n^{\text{ième}}$  étape (compte non tenu de l'accroissement de surface au cours de cette étape) est égale à la somme de toutes les contributions  $A_{cj}$ , semblables à  $A_{cn}$ , mais dues aux étapes précédentes. Cette surface est donc égale à  $A_{cj}$ .

Or la surface libre  $A_{cn}$  et la surface totale  $A_{pn}$  des pores désorbés à la  $n^{\text{ième}}$  étape sont liés par la relation :

$$A_{cn} = \frac{(\bar{r}_{pn} - \bar{t})}{\bar{r}_{pn}} A_{pn}$$

(afin de tenir compte de la courbure du pore).

La surface totale de la couche multimoléculaire au cours de la  $n^{\text{ième}}$  étape est donc égale à :

$$\sum_0^{n-1} \left( \frac{\bar{r}_{pj} - \bar{t}_j}{\bar{r}_{pj}} \right) A_{pj}$$

- si l'on connaissait le volume de gaz  $V_{cn}$  désorbé uniquement par les pores de rayon moyen  $r_{pn}$  (et non pas la couche multimoléculaire des autres pores de plus grandes dimensions) on pourrait écrire :

$$V_{pn} = \frac{\bar{r}_{pn}^2}{(\bar{r}_{kn} + \bar{t}_n)^2} V_{cn} \quad (1)$$



- or  $V_{cn}$  est égal à  $\Delta V_n$  (mesuré expérimentalement) dont on soustrait la contribution provenant de la diminution d'épaisseur  $\Delta t_n$  de la couche multimoléculaire. Cette contribution vaut :

$$\Delta t_n \sum_0^{n-1} \left( \frac{\bar{r}_{pj} - \bar{t}_j}{\bar{r}_{pj}} \right) A_{pj}$$

En reprenant (1), on aboutit à l'équation fondamentale de B.J.H. :

$$V_{pn} = \frac{\bar{r}_{pn}^2}{(\bar{r}_{kn} + \bar{t}_n)^2} \left[ \Delta V_n - \Delta t_n \sum_0^{n-1} \left( \frac{\bar{r}_{pj} - \bar{t}_j}{\bar{r}_{pj}} \right) A_{pj} \right]$$

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_0^{n-1} C_j A_{pj}$$

Pour rendre cette équation utilisable, les auteurs proposent une manière de calculer  $r_{kn}$ ,  $t_n$ ,  $\Delta t_n$  et

.  $r_{kn}$  est déduit de la pression  $(P/P_0)_n$  au moyen de l'équation de Kelvin

$$C_j = \frac{\bar{r}_{pj} - \bar{t}_j}{\bar{r}_{pj}} \quad \text{doit être théoriquement calculé, à la } n^{\text{ième}} \text{ étape,}$$

séparément pour chacune des  $(n-1)$  catégories de pores déjà partiellement vidés au cours des étapes précédentes. C'est ce procédé du calcul de  $C_j$  que nous avons utilisé au lieu du calcul approximatif proposé par BARRETT et coll. Ils montrent que l'on fait une faible erreur en choisissant la valeur moyenne de  $C$  uniquement en fonction du maximum apparent de rayon de pore, estimé en supposant que  $V_{pn} = R_n \Delta V_n$  (sans facteur correctif). Ces auteurs donnent alors une courbe  $C = f(r_{pmax})$ .

.  $t_n$  est déduit de la pression  $(P/P_0)$  à partir des données expérimentales de SHULL (70). On doit noter cependant que BARRETT et coll suggèrent d'employer éventuellement d'autres valeurs de  $t$ , s'il s'en trouve.

**ANNEXE 2**

**FONCTION DE DISTRIBUTION PROPOSEE  
PAR SIMONS ET COLLABORATEURS.**

Soit une particule sphérique poreuse de rayon  $a$ , contenant des pores cylindriques de rayon  $r_p$  et de longueur  $l_p$ . La dimension des pores varie de quelques angstroms à une fraction non négligeable du rayon de la particule.

Soient  $f(r_p)$  : la fonction de répartition du nombre de pores

$V$  : le volume de la particule,

$r_p$  : le rayon d'un pore quelconque.



Le nombre de pores de rayon compris entre  $r_p$  et  $r_p + dr_p$  est :

$$Vf(r_p) dr_p$$

Le volume poreux  $V_p$  et la surface interne  $S_p$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$V_p = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (\pi r_p^2) l_p Vf(r_p) dr_p \quad (1)$$

et

$$S_p = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (2\pi r_p) l_p Vf(r_p) dr_p \quad (2)$$

La porosité  $\theta$  est définie par :

$$\theta = V_p/V \quad (3)$$

la densité apparente est reliée à  $\theta$  par :

$$\rho = \rho_s (1 - \theta) \quad (4)$$

$\rho_s$  = densité vraie du solide.

La distribution en volume des pores de rayons compris entre  $r_p$  et  $r_p + dr_p$  peut être remplacée par une distribution plane des interceptions des

divers pores par un plan P sécant de la particule. Cette distribution est notée  $g(r_p, \phi)$ .  $\phi$  est l'angle d'inclinaison de l'axe des pores sur la normale au plan sécant.

Considérons les pores d'inclinaison  $\phi$ . Le nombre de pores contenus dans l'angle solide  $d\omega$  tel que :

$$d\omega = 2\pi \sin\phi \, d\phi \text{ est donné par :}$$

$$n_p = A \cdot g(r_p, \phi) \, dr_p \, d\omega$$

A : aire de la section plane par P.

Si la structure poreuse est homogène, la porosité définie par  $\theta = V_p/v$  peut aussi se définir par :

$$\theta = A_p/A$$

où  $A_p$  est l'aire cumulée des sections des pores par le plan P. Or, l'intersection d'un pore cylindrique par un plan est une ellipse d'aire :

$$a_p = \pi r_p^2 / \cos\phi.$$

La porosité est donc donnée par :

$$\theta = \frac{1}{A} \int_0^{\pi/2} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \pi r_p^2 \left(\frac{1}{\cos\phi}\right) A \cdot g(r_p, \phi) \, 2\pi \sin\phi \, dr_p \, d\phi \quad (5)$$

On montre que les deux distributions ne sont pas indépendantes et que :

$$g(r_p, \phi) = 1/2\pi \cos\phi \cdot l_p f(r_p) \quad (6)$$

La constante de proportionnalité est déterminée en égalisant la porosité définie à partir de  $f(r_p)$  avec celle définie par  $g(r_p, \phi)$ . Dans la description de la structure poreuse on ne change pas la distribution en changeant la valeur de  $\phi$ . (aucune direction de pore n'est privilégiée). On peut donc calculer la valeur moyenne de  $g(r_p, \phi)$  :

$$g(r_p) = \int_0^{\pi/2} g(r_p, \phi) \, 2\pi \sin\phi \, d\phi$$

ou

$$g(r_p) = 1/2 l_p f(r_p) \quad (7)$$

A partir de considérations statistiques sur la longueur des pores on trouve que :

$$l_p \propto r_p \quad (8)$$

$$g(r_p) \propto 1/r_p^3 \text{ et } f(r_p) \propto 1/r_p^4$$

Une évaluation approximative de la fonction de distribution est déduite des données expérimentales :

$$l_p f(r_p) = \theta/\pi\beta r_p^3 \quad (9)$$

avec  $\beta = \ln(r_{\max}/r_{\min})$  on tire aussi :

$$r_{\min} = 2 V_p/\beta S_p \quad (10)$$

Ces expériences analytiques ne représentent que théoriquement les données expérimentales. La déviation par rapport à la fonction de distribution  $1/r_p^3$  est due à l'interpénétration et à la coalescence des pores. En utilisant le concept de la conservation de la structure poreuse (invariance du nombre de pores quand  $r_p$  croît) et en l'absence de coalescence on a :

$$\frac{dg}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{r_p} + \left(\frac{dr_p}{dt}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial r_p}\right)_t = 0 \quad (11)$$

$$df/dt = 0 \quad (12)$$

d'où

$$dl_p/dt = 0 \quad (13)$$

on aboutit à la solution pour  $f(r_p)$  :

$$f(r_p) = \theta^{4/3}/\pi\beta K_0 r_p^4 \quad (14)$$

où  $K_0$  est une constante arbitraire liée à l'aspect du pore (rapport de la longueur au rayon). C'est la valeur de  $K_0$  estimée expérimentalement qui permet ultérieurement de proposer un modèle de développement arborescent de la porosité dans le matériau.

*figures**pages***LISTE DES FIGURES**

1	Exemple de diagramme d'autoinflammation	8
2	Enregistrement thermique d'une incandescence caractéristique de la zone notée : Inc	10
3	Formules générales de charbon et du poly(phenolformaldehyde)	12
4	Similitude entre un diagramme d'autoinflammation de charbon et de ipoly(phenolformaldehyse)	14
5	Appareil d'autoinflammation	18
6	Déplacement de la limite critique d'incandescence du poly(phenolformaldehyde) dans l'air vers les basses températures du fait du compactage	20
7	a) Schéma général du montage b) Microréacteur	23
8	Appareil d'adsorption gazeuse Schéma de principe	28
9	Thermobalance du Pont de Nemours	31
10	Distribution poreuse du poly(phenolformaldehyde) à différentes étapes de la réaction (par porosimétrie à mercure)	45

11	Courbe de variation de taille en fonction du temps de réaction	47
	a) mousse de poly(phenoformaldehyde) $P_0 = 8$ KPa	
	b) (semi)coke de charbon de Freyming $P_0 = 8$ KPa	
12	Diagrammes d'Arrhénius	50
	a) (semi)coke de charbon de Freyming	
	b) mousse de poly(phenolformaldehyde)	
13	Température $T_c$ correspondant au changement de régime chimique	51
	a) $T_c$ en fonction du rayon initial $r_0$ des particules	
	b) $T_c$ en fonction de l'inverse de $r_0$ :	
	. (semi)coke de charbon de Freyming	
	. mousse de poly(phenolformaldehyde)	
14	Zone de validité du calcul pour déterminer l'expression de la température des particules au début de réaction	54
15	Thermogrammes	57
	$dT/dt = 20$ K/min, 15 l/h, $O_2$ et $N_2$ à pression atmosphérique	
	$p_0 = 8$ KPa	
	a) (semi)coke de charbon de Freyming	
	b) poly(phenolformaldehyde)	
16	Variation de l'aire spécifique en fonction du temps de réaction poly(phenolformaldehyde)	64
17	Variation de l'aire spécifique en fonction de la température	65
18	Variation de l'aire spécifique en fonction du temps de réaction (semi)coke de Freyming	66
19	Variation de l'aire spécifique en fonction de la température (semi)coke de Freyming	67

20	Répartition poreuse du poly(phenolformaldehyde) expansé à différentes étapes de réaction (déterminée à partir de la branche de désorption d'azote par la méthode B.J.H.)	69
21	Répartition du volume poreux du poly(phenolformaldehyde) compacté à différents stades de la réaction (obtenue par la méthode B.J.H. à partir d'absorption d'azote)	70
22	Répartition du volume poreux de (semi)coke Freyming à différents stades de la réaction (obtenue par adsorption-désorption d'azote)	71
23	Tracé de l'équation de Dubinin-Raduskevitch pour la détermination du volume microporeux (PPF <sub>c4</sub> : = 35%) i = ordonnée à l'origine	73
24	Courbe de Von Koch	80
25	détermination de la dimension fractale D	85
26	Vérification de l'expression $\Delta V/\Delta r \propto r^{2-D}$ à partir des courbes de distribution du volume poreux obtenues par adsorption d'azote.	89



## LISTE DES TABLEAUX ET DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

### TABLEAUX

1	Fiche analytique du charbon de Freyming	16
2	Adsorption d'azote, poly (phenolformaldehyde) expansé	62
3	Adsorption d'azote, poly (phenolformaldehyde) compacté	62
4	Adsorption d'azote, (semi)coke de Freyming	64
5	Comparaison surface cumulé et surface B.E.T. poly (phenolformaldehyde)	76
6	Adsorption de différents gaz : poly (phenolformaldehyde) compacté	83
7	Adsorption de différents gaz : poly (phenolformaldehyde) expansé.	83

### PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

I	poly (phenolformaldehyde) expansé (M.E.T. HT = 80 KV)	36
II	poly (phenolformaldehyde) compacté (M.E.T. HT = 80 KV)	37

III	poly(phenolformaldehyde) expansé (M.E.B. HT = 25 KV)	39
IV	poly(phenolformaldehyde) compacté (M.E.B. HT = 25 KV)	40
V	poly(phenolformaldehyde) (M.E.B. HT = 25 KV)	41
VI	charbon de Freyming (M.E.B. HT = 25 KV)	43
VII	poly(phenolformaldehyde) compacté chambre chauffante (M.E.A.C.) $dT/dt = 20 \text{ K/min}$ , 8 KPa d' $\text{O}_2$ (M.E.T. HT = 80 KV).	46

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) L. DELFOSSE, C. BAILLET, A. PERCHE et M. LUCQUIN  
Journées Franco-Italiennes sur les flammes, Nice 1984.
- (2) G.G. De SOETE  
Aspects chimiques de la combustion. Revue du charbon pulvérisé, 1ère partie, Revue de l'I.F.P., 37, N°3, 403-424, 1982.
- (3) L. DELFOSSE, C. BAILLET, A. PERCHE et M. LUCQUIN  
Rev. Gen. Therm. 274, 637, 1984.
- (4) C. BAILLET et L. DELFOSSE  
Congrès international sur l'ignifugation des matières plastiques du bois et des textiles, Bratislava 1974, 288-292, Dom Techniky SVTS Bratislava
- (5) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER  
J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- (6) L. PONSOLLE  
Thèse USTL n°111, 1962.
- (7) F. ROUQUEROL  
Thèse Paris n°5501, 1965
- (8) D. VAILLANT  
Thèse 3ème cycle USTL n°84, 1968.
- (9) Norme AFNOR NX 11-621 Novembre 1975.
- (10) I.W. SMITH  
Combustion and flame 17, 421, 1971.

- (11) R.D. La NAUZE and K. JUNG  
Nineteenth Symposium (international) on combustion, 1087, the Combustion Institute, 1982.
- (12) W.R. SEEKER, G.S. SAMUELSEN, M.P. HEAP and J.D. TROLINGER  
Eighteenth Symposium (international) on combustion, 1213, the Combustion Institute, 1981.
- (13) W.J. Mc LEAN, D.R. HARDESTY and J.H. POHL  
Eighteenth Symposium (international) on combustion, 1239, the Combustion Institute, 1981.
- (14) S. CORBEL, D. FROELICH, J. LAHAYE et G. PRADO  
Dévolatilisation de particules de charbon sous fort gradient thermique.  
"Journées d'études : rayonnement et étude de la combustion du charbon" Société Française des thermiciens, Paris, Février 1985.
- (15) R.J. HAMOR, I.W. SMITH and R.J. TYLER  
Comb. Flame 21, 153, 1973.
- (16) L. PONSOLLE, G. WROBEL, N. TAKAHASHI and K. ITO  
J. Electr. Microsc. 19, 141, 1970.
- (17) L. PONSOLLE and G. WROBEL  
Evolution of solid catalysts, Scientific film, S.F.R.S. production and distribution, 1970.
- (18) R.T.K. BAKER, C.R.F. LUND and J.J. Jr CHLUNDZINSKI  
J. of Catalysis, 87, 255-264, 1984.
- (19) R.T.K. BAKER and P.S. HARRIS,  
J. Sci. Instrum. 5, 7195, 1970.
- (20) E.R. WEIBEL  
In "Stereology" (H. Elias, edi.) Springer , New York, 1967

- (21) B. DELMOM  
"Introduction à la cinétique hétérogène", édition Technip, 279-294, 1969.
- (22) P.L. Jr. WALKER, Jr FRANK RUSINKO et L.G. AUSTIN  
In advances in catalysis, 11, 13, Academic Press, New York, 1959.
- (23) J.M. AUSMAN et C.C. WATSON  
Chem. Eng. Sci. 17, 323, 1962.
- (24) D.T. LAICEY, J.H. BOWEN, K.S. BASDEN  
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 275, 1965.
- (25) M. ISHIDA and C.Y. WEN  
J. AICHE 14, 311, 1968.
- (26) M. KITO, T. ONODERA and S. SUGIYAMA  
Kagaku Kogaku (Chem. Eng. Japan) 32, 695, 1968.  
Intern. Chem. Eng. 9, 181, 1969.
- (27) C.Y. WEN  
Ind. Eng. Chem. 160, 34, 1968.
- (28) S. YAGI and D. KUNII  
"5<sup>th</sup> Intern. Symp. on Combustion" 231, Reinhold, New York, 1955.
- (29) A.W.D. HILLS  
Chem. eng. Sci., 23, 297, 1968.
- (30) J. SHEN and J.M. SMITH  
Ind. Eng. Chem. Fundamentals 4, 293, 1965.
- (31) C.Y. WEN and L.Y. WEI  
J. AICHE 17, 272, 1971.
- (32) M. ISHIDA, C.Y. WHEN  
Chem. Eng. Sc., 23, 125, 1968.

- (33) E.C. COSTA and J.M. SMITH  
J. AICHE 17, 947, 1971.
- (34) E. MENDOZA, R.E. CUNNINGHAM and J.J. RONCO  
J. Catalysis 17, 194-277, 1970.
- (35) N.C. SCRIVNER, F.S. MANNING  
J. AICHE 16, 326, 1970.
- (36) M.F.R. MULCAHY and I.W. SMITH  
Rev. Pure and App. Chem. 19:81, 1969.
- (37) I.W. SMITH  
Nineteenth Symposium International on Combustion, the Combustion  
Institute 1045-1065, 1982.
- (38) E.W. THIELE  
Ind. Eng. Chem. 31:916, 1939.
- (39) A. WHEELER  
Advances in catalysis, vol.3, Academic Press, New York, 249, 1951.
- (40) E.E. PETERSEN "Reaction of porous solids"  
J. AICHE, 3, 443, 1957.
- (41) K. AHASHIMOTO and P.L. SILVESTON  
J. AICHE, 19, 259, 1973.  
Ibid , 19, 268, 1973.
- (42) G.A. SIMONS and M.L. FINSON  
Comb. Sci. Tech, 19:217-225, 1979.
- (43) G.A. SIMONS  
Comb. Sci. Tech. 19:227-235, 1979.

- (44) G.R. GAVALAS  
J. AICHE, 26:577, 1980.  
Comb. Sci. Tech. 24:197, 1981.
- (45) S.K. BHATIA and D.D. PERLMUTTER  
J. AICHE, 27:247, 1981.  
Ibid, 26:379, 1980.
- (46) G.A. SIMONS  
Combustion Institute , Nineteenth Symposium International on Combustion  
Haifa, Israël, 1067-1076, August 1982.
- (47) G.A. SIMONS  
Comb. Sci. Tech., 20:107, 1979.
- (48) P.F. LEWIS and G.A. SIMONS  
Comb. Sci. Tech. 20:117, 1979.
- (49) G.A. SIMONS  
Fuel 59:113, 11980.
- (50) G.A. SIMONS  
Carbon 20:117, 1982
- (51) G.A. SIMONS  
Comb. and Flame 50:275-285, 1983.
- (52) G.A. SIMONS  
Comb. and Flame 53:83-92, 1983.
- (53) E.P. BARRETT, L.C. JOYNER, P.P. HALENDA  
J. Amer. Chem. Soc. 73, 373, 1951.
- (54) J.P. JOLY, D. VAILLANT et L. PONSOLLE  
Bull. Soc. Chem., 9, 3181, 1967.

- (55) M.M. DUBININ  
Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P.L. walker, M. Dekker, Inc.  
New York, 7, 51, 1966.
- (56) D.H.T. SPENCER, R.L. BOND  
Ad. Chem. Ser. Coal Sci., 55, 724, 1966.
- (57) M.M. DUBININ, E.G. ZHUKOVSKAYA  
Izvest Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 802, 1966.
- (58) GREGG S.J., K.S.W. SING  
"Adsorption , surface area and Porosity"  
Second edition, Academic Press, Londres, 1982.
- (59) P.L. Jr WALKER, R.G. JENKINS, L.R. RADOVIC  
"Importance of active sites for char gazeification in oxygen (air)  
and Carbon dioxide"  
Final report for the gas Research Institute, Chicago, October, 1982.
- (60) K. TOMKOV, T. SIEMIENIEWSKA, A. BALDIYGA, H. GUERIN, Y. GRILLET,  
M. FRANCOIS  
Journal de Chimie Physique, 71, n°7/8, 1062-1070, 1974.
- (61) S.P. NAUDI, P.L. Jr VALKER  
"The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various  
Rank" Fuel, Londres, 43, 385, 1964.
- (62) B. MANDELBROT  
"Des objets fractals" 2ème ed. Flammarion, 1984.
- (63) P. PFEIFER et D. AVNIR  
J. Chem. Phys. 79, n°7, 3558-3565, 1983.
- (64) D. AVNIR, D. FARIN and P. PFEIFER  
J. Chem. Phys. 79, n°7, 3566-3571, 1983.



- (65) D. AVNIR and P. PFEIFER  
Nouveau Journal de Chimie, 7, n°2, 74, 1983.
- (66) P. PFEIFER, D. AVNIR and D. FARIN  
Surface Science 126, 569-572, 1983  
North-Holland Publishing Company.
- (67) P. PFEIFER  
Applications of Surface Science 18, 146-164, 1984  
North-Holland, Amsterdam.
- (68) D. AVNIR; D. FARIN and P. PFEIFER  
Nature, 308, n°5956, 261-263, 1984
- (69) P. PFEIFER, D. AVNIR and D. FARIN  
Journal of Statistical Physics, vol.36, NOS 5/6, 1984.
- (70) C.G. SHULL  
J. Am. Chem. Soc., 70, 1405, 1948.

**TABLE DES MATIERES**

---

INTRODUCTION GENERALE	5
<b>PREMIERE PARTIE</b>	6
CHAPITRE I : GENERALITES - COMBUSTION DES SOLIDES	7
CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	15
II.1 - Définition des échantillons	15
II.1.1 - Mousse de poly(phenolformaldehyde)	
II.1.2 - (Semi)coke de charbon	15
II.2 - Appareillage	17
II.2.1 - Appareil d'autoinflammation	17
II.2.2 - Examen par microscopie électronique	21
II.2.3 - Etude par adsorption de gaz	25
II.2.4 - Etude par thermogravimétrie	30
<b>DEUXIEME PARTIE</b>	33
CHAPITRE I : MORPHOLOGIE ET TEXTURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	
INTRODUCTION	34
I.1 - Observation d'échantillons prélevés à différents stades de l'incandescence chimique	35
I.2 - Observation directe de particules solides en combustion (M.E.A.C.)	44
I.3 - Comparaison avec la thermogravimétrie	56

CHAPITRE II : EVOLUTION DE LA TEXTURE AU COURS DE LA COMBUSTION PAR INCANDESCENCE	58
INTRODUCTION	
II.1 - Adsorption d'azote	61
II.1.1 - <i>Exposé des résultats</i>	61
II.1.2 - <i>Discussion sur l'évolution de la structure poreuse.</i> <i>Comparaison des surfaces cumulées et des surfaces</i> <i>B.E.T.</i>	68
II.2 - Adsorption de gaz de différents diamètres moléculaires	78
II.2.1 - <i>Rappels sur les objets fractals</i>	78
II.2.2 - <i>Application à des échantillons piégés à différents</i> <i>stades de la combustion par incandescence</i>	82
II.3 - Conclusion	88
CONCLUSION GENERALE	91
ANNEXE 1 : Principe de détermination de la répartition des pores par la méthode B.J.H.	94
ANNEXE 2 : Fonction de distribution des pores proposée par SIMONS et collaborateurs	98
LISTES DES FIGURES	102
LISTE DES TABLEAUX ET DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	107



## RESUME

Ce travail a eu pour objet l'étude de l'évolution de la texture de solides combustibles au cours de leur combustion par incandescence chimique. Un polymère artificiel thermostable: le poly(phenolformaldehyde) et une macromolécule naturelle : un (semi)coké de charbon ont été pris comme exemple .

Une étude texturale classique par examen statistique d'échantillons prélevés au cours de la réaction , en utilisant la microscopie électronique et l'adsorption physique d'Azote pour la détermination des aires spécifiques (B.E.T) a été tout d'abord entreprise .L'augmentation de l'aire spécifique au cours de l'incandescence traduit une évolution de la structure poreuse et l'apparition d'une très importante microporosité. L'adsorption physique de molécules gazeuses de différents diamètres montre que dans le cas du poly(phenolformaldehyde), ce polymère en cours de réaction possède une structure fractale qui conduit à un état de division extrême. Les données expérimentales nous permettent de déduire que la fonction de distribution de pores (homogène et isotrope) proposée par Simons et Coll. est applicable ici en tenant compte de la dimension fractale  $D$  trouvée .

Dans une seconde série d'expériences la microscopie électronique en atmosphère contrôlée pour l'étude "in situ" des réactions de combustion sur des grains de quelques micromètres a été utilisée .Les deux régimes cinétiques habituels ont été mis en évidence. Ils sont séparés par une température critique ( $T_c$ ) qui croît avec le rayon initial de la particule .L'extrapolation de  $T_c$  pour les particules de taille macroscopique est raisonnablement assimilable à leur température critique d'incandescence, obtenue par thermogravimétrie .

### MOTS CLES:

- Incandescence chimique
- Polymères thermostables
- Texture
- Fractale
- Combustion
- Microscopie électronique
- Charbon -Porosité

