

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

INSTITUT PRISME

THÈSE présentée par :
Grégory ABRAHAM

soutenue le : **4 Décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **ENERGETIQUE**

**Etude et développement d'une méthode
d'analyse par spectroscopie infrarouge
appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en
conditions supercritiques et transitoires**

THÈSE dirigée par :

Philippe GILLARD

Professeur de l'Université d'Orléans, Institut
PRISME

RAPPORTEURS :

Paul-Marie MARQUAIRE

Xavier MONTAGNE

Directeur de Recherche, DCPR-CNRS

Directeur Scientifique adjoint, IFP

JURY :

Charles KAPPENSTEIN

Paul-Marie MARQUAIRE

Xavier MONTAGNE

Marc BOUCHEZ

Philippe GILLARD

Nicolas GASCOIN

Professeur des Universités, LACCO, Président du jury

Directeur de Recherche, DCPR-CNRS

Directeur Scientifique adjoint, IFP

Ingénieur d'étude, MBDA-France

Professeur de l'Université d'Orléans, Institut PRISME

Maître de Conférences, Institut PRISME

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

INSTITUT PRISME

THÈSE présentée par :
Grégory ABRAHAM

soutenue le : **4 Décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **ENERGETIQUE**

**Etude et développement d'une méthode
d'analyse par spectroscopie infrarouge
appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en
conditions supercritiques et transitoires**

THÈSE dirigée par :

Philippe GILLARD

Professeur de l'Université d'Orléans, Institut
PRISME

RAPPORTEURS :

Paul-Marie MARQUAIRE

Xavier MONTAGNE

Directeur de Recherche, DCPR-CNRS

Directeur Scientifique adjoint, IFP

JURY :

Charles KAPPENSTEIN

Paul-Marie MARQUAIRE

Xavier MONTAGNE

Marc BOUCHEZ

Philippe GILLARD

Nicolas GASCOIN

Professeur des Universités, LACCO, Président du jury

Directeur de Recherche, DCPR-CNRS

Directeur Scientifique adjoint, IFP

Ingénieur d'étude, MBDA-France

Professeur de l'Université d'Orléans, Institut PRISME

Maître de Conférences, Institut PRISME

*A Lili,
Pour son amour et son soutien.*

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à M. Philippe Gillard, professeur de l'Université d'Orléans et directeur de ma thèse, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche et offert l'opportunité de partager le monde de la recherche.

Je remercie tout particulièrement M. Nicolas Gascoin, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans, dont les compétences ont été d'une aide incommensurable et qui a su me guider au cours de ces trois ans.

A M. Marc Bouchez, Ingénieur de Recherche chez MBDA France, que je remercie sincèrement pour son implication dans le projet, ainsi que toutes les personnes de chez MBDA France qui ont participées à ce travail de grande envergure, je pense notamment à M. Bruno Le Naour, Ingénieur de Recherche.

Je veux remercier les membres du laboratoire et de l'Institut PRISME pour leur contribution de près ou de loin, et tout particulièrement M. Stéphane Bernard, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans, et Laure Spina, Secrétaire de l'Institut PRISME, pour ses services rendus et sa bonne humeur.

A tous les doctorants et Maîtres de Conférences avec qui j'ai passé d'agréables moments et partagé des fous rires en pause café, soyez remerciés. Pour ces discussions de franche camaraderie autour d'un kebab et d'une boisson rafraîchissante, je te remercie Loic Youinou.

Je souhaite remercier également Cyrille Bruneau qui a participé une année sur ce projet en tant que post-doctorant.

J'adresse mes dernières pensées à mon épouse, ma famille et mes amis sans qui je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Merci.

La réalisation du présent travail de thèse a été rendue possible par la participation soutenue, financièrement et matériellement, de l'Université d'Orléans, de MBDA-France, du Conseil Général du Cher (18), de Bourges Plus, du Fonds de REstructuration de la Défense (FRFD), du Fonds Européen de DEveloppement Régional (FEDER), du Fonds Social Européen (FSE).

Table des matières

Introduction	22
Chapitre 1 : Caractérisation et moyens de mesure d'un flux d'hydrocarbure chauffé, recherche bibliographique.....	26
1. Contexte et problématique	27
1.1. Le statoréacteur	27
1.2. Le refroidissement du moteur	28
1.3. Etat des travaux sur le sujet (projet COMPARER).....	30
2. Pyrolyse d'hydrocarbures.....	31
2.1. Pyrolyse d'alcane linéaires	32
2.1.1. Le n-heptane	32
2.1.2. Le n-décane	38
2.1.3. Le n-dodécane	39
2.2. Pyrolyse d'hydrocarbures utilisés en aéronautique	42
2.2.1. L'exo-THDCPD	42
2.2.2. Les kérosènes	46
3. Analyse physico-chimique	49
3.1. Moyens conventionnels de mesure	49
3.2. Mesure non intrusive par rayonnement infra-rouge	54
3.3. Etude préliminaire	62
4. Conclusions	73
Chapitre 2 : Le dispositif expérimental.....	75
1. Le montage expérimental	77
1.1. Le système d'injection	79
1.2. Le four de pyrolyse	80
1.3. Le refroidisseur	81
1.4. Le régulateur de pression	82
1.5. Le séparateur de phase	83
1.6. Les voies d'analyse	84
1.7. La ligne du brûleur	86
1.8. Estimation des temps de séjour dans le dispositif expérimental	86
2. Le système d'analyse par spectrométrie IRTF	88
2.1. Principe de fonctionnement.....	89
2.2. Instrumentation.....	92
2.3. La méthode d'étalonnage	93
2.3.1. Mise au point des réglages du spectromètre.....	93
2.3.2. Conception des méthodes de calibration	96
2.4. Validation de la méthode de quantification.....	108
2.4.1. Choix de la méthode.....	108
2.4.2. Recherche et calcul des incertitudes.....	113
2.5. Estimation du temps d'échauffement du gaz dans la cellule d'analyse du spectromètre IRTF.....	115
2.6. Exemple d'acquisition en temps réel de la composition de la phase gazeuse des produits de pyrolyse.	117
3. Le couplage CPG/SM.....	119
3.1. Le matériel.....	120
3.1.1 L'injection	120
3.1.1.1 L'injection des liquides	120

3.1.1.2	L'injection des gaz.	121
3.1.2	Le four et les colonnes capillaires.	121
3.1.3	Les détecteurs.	126
3.1.3.1	Le détecteur FID.	126
3.1.3.2	Le catharomètre.	127
3.1.3.3	Le spectromètre de masse.	128
3.1.3.3.1	La source.	128
3.1.3.3.2	L'analyseur.	130
3.1.3.3.3	Le détecteur.	133
3.1.3.3.4	Le système de pompage.	133
3.2.	Etalonnage du couplage CPG/SM.	134
3.2.1.	Calibration de la phase gazeuse.	134
3.2.2.	Calibration du SM pour l'analyse liquide.	141
Chapitre 3 : Résultats expérimentaux.		149
1.	Etudes paramétriques préliminaires.	150
1.1.	Effet de la gravité.	150
1.1.1.	Conditions expérimentales.	150
1.1.2.	Résultats expérimentaux.	151
1.1.3.	Bilan de l'étude.	157
1.2.	Influence de la nature du réacteur.	162
1.2.1.	Résultats expérimentaux.	162
1.2.2.	Bilan de l'étude.	165
1.3.	Etude paramétrique du n-dodécane avec un réacteur en titane.	166
1.3.1.	Influence du débit.	166
1.3.2.	Influence de la pression.	169
1.3.3.	Bilan de l'étude paramétrique.	172
2.	Influence du carburant d'étude.	173
2.1.	Etude paramétrique par carburant d'étude.	174
2.1.1.	Pyrolyse du n-Heptane.	174
2.1.2.	Pyrolyse du n-décane.	183
2.1.3.	Pyrolyse du n-dodécane.	193
2.1.4.	Pyrolyse du THDCPD.	203
2.1.5.	Pyrolyse des kérosènes.	210
2.2.	Bilan et comparaison des carburants.	222
2.2.1.	Présentation des résultats.	222
2.2.2.	Interprétation.	227
3.	Application de la méthode de quantification par spectroscopie infrarouge.	229
3.1.	Résultats des études par carburants.	230
3.1.1.	Heptane.	231
3.1.2.	Décane.	233
3.1.3.	Dodécane.	236
3.1.4.	THDCPD.	238
3.1.5.	Kérosènes.	240
3.1.6.	Synthèse.	242
3.2.	Influence des autres hydrocarbures.	245
3.3.	Conclusions.	248
Chapitre 4 : Approche du suivi in situ de la pyrolyse du n-dodécane en transitoire.		250
1.	Dispositif expérimental.	251
1.1.	La cellule de mesure.	251
1.2.	Le banc annexe.	252

2.	Phase de tests et optimisation.....	254
2.1.	Pression et temps de séjour	254
2.1.1.	Pression	254
2.1.2.	Temps de séjour	257
2.2.	Optimisation des paramètres d'acquisition	260
2.2.1.	Influence du nombre de balayages	261
2.2.2.	Influence de la résolution	262
2.3.	Principe de la gamme d'étalonnage	264
3.	Etalonnage en gaz du dispositif.....	265
3.1.	Choix des zones de quantification.....	265
3.2.	Conceptions de la méthode de quantification	267
3.3.	Influence de la pression totale sur l'évolution des raies d'absorption des gaz	269
4.	Application à un flux de n-dodécane décomposé.....	271
4.1.	Conditions d'essai	271
4.2.	Evolution du signal infrarouge.....	272
4.2.1.	Mesures brutes et résultats de quantification directe	272
4.2.2.	Exploitation prospective des signaux infrarouges.....	277
5.	Conclusions.....	282
	Conclusions et perspectives	284
	Références bibliographiques	290
	Annexes	295

Table des figures

Figure 1 : schéma de principe du refroidissement régénératif d'un statoréacteur	29
Figure 2 : Influence de la pression sur la décomposition de l'heptane et sur la formation d'acétylène (● : acétylène à 25 bar, ▼ : acétylène à 50 bar, × : n-heptane à 25 bar, ▲ : n-heptane à 50 bar) [17].....	34
Figure 3 : évolution du taux de conversion pour différentes températures et pressions (1 bar (a), 7,9 bar (b), 29,3 bar (c)) [18]	36
Figure 4 : schéma d'une molécule d'exo-tétrahydrodicyclopentadiène.....	42
Figure 5 : Evolution du taux de conversion [24].....	43
Figure 6 : Chromatogramme du kérosène étudié [28].....	47
Figure 7 : Quantité de gaz produit en fonction du taux de conversion	48
Figure 8 : chromatogramme (GC/MS) de l'hydrocarbure (à gauche) et des produits liquides (à droite) [29].....	49
Figure 9 : influence de la température sur le coefficient d'extinction molaire du n-heptane à différentes longueurs d'onde [39]	55
Figure 10 : Similitude entre la mesure de l'échantillon et le signal de l'hexane (a), et courbe d'étalonnage avec la méthode de l'hexane (b) [40]	56
Figure 11 : Courbes de calibration du rapport sucres/protéines (A) et du rapport sucres/masse totale (B) [41]	57
Figure 12 : Evolution de l'absorbance de l'eau dans l'acétonitrile pour une gamme de concentration de 300-2100 ppm [42]	58
Figure 13 : relation entre la quantification de la nouvelle méthode par spectroscopie IRTF et la méthode Karl Fischer [42].....	59
Figure 14 : courbes de calibration de l'eau (a), du dioxyde de carbone (b) et du méthane (c) [44]	60
Figure 15 : Schéma de principe du dispositif expérimental [45]	61
Figure 16 : cellule de mesure optique	62
Figure 17 : schéma du dispositif expérimental [47][1]	64
Figure 18 : comparaison du facteur de transmission du méthane à 2 bar et 35°C entre la mesure et la simulation avec la base HITRAN 96 [47]a) entre 1200 et 1400 cm ⁻¹ , b) entre 3100 et 3200cm ⁻¹	66
Figure 19 : Spectre d'émission du n-dodécane et des gaz étudiés, méthane et éthane (a), éthylène et propane (b).....	67
Figure 20 : Influence de la pression sur les raies du coefficient d'absorption du méthane à 35°C [47]	68
Figure 21 : influence de la concentration sur le spectre de transmission du méthane à 48 bar et 300°C.....	69
Figure 22 : Influence de la température sur le coefficient d'absorption du méthane à 5 bar [47]	70
Figure 23 : comparaison de la mesure du n-dodécane décomposé avec une simulation en fonction de la composition du mélange.....	71
Figure 24 : Dispositif expérimental COMPARER.....	76
Figure 25 : Schéma général	78
Figure 26 : Schéma de principe du système d'injection.....	80
Figure 27: Schéma de principe du four.	81
Figure 28 : Schéma de principe du refroidisseur.....	81
Figure 29 : Répartition de température des fluides dans le refroidisseur [10]	82
Figure 30 : Schéma de principe du séparateur de phase	83

Figure 31 : Schéma de principe de la voie spectromètre IRTF	85
Figure 32 : Schéma de principe de la voie CPG-SM	86
Figure 33 : Spectre de rotation-vibration du méthane à 50 mbar et 0.05 cm^{-1} de résolution ...	90
Figure 34 : schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF	91
Figure 35 : Schéma de principe du spectromètre IRTF	92
Figure 36 : Influence de la pression sur le spectre d'absorption IR du propane pur.....	94
Figure 37 : Influence de la résolution sur quelques raies d'absorption du méthane	96
Figure 38 : Spectre référence, ou background.....	98
Figure 39 : Spectre d'absorption IR du méthane avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et une pression de 100 mbar dans la cellule.....	99
Figure 40 : Spectre d'absorption IR de l'éthane pur (en bleu) et à différente concentration dans l'azote, 50% (en orange), 25% (en rouge), 10% (en vert) et 5% (en violet)	100
Figure 41 : Spectre d'absorption des standards purs entre $750\text{ et }4000\text{ cm}^{-1}$	103
Figure 42 : Corrélation vibrations-fréquences de groupe en infrarouge [31]	104
Figure 43 : Spectre d'absorption des standards purs entre $1200\text{ et }2000\text{ cm}^{-1}$	105
Figure 44 : Spectre d'absorption des standards purs entre $760\text{ et }870\text{ cm}^{-1}$	105
Figure 45 : Droite de calibration du méthane (50 mbar, résolution $0,5\text{ cm}^{-1}$).....	106
Figure 46 : Droite de calibration du propylène (50 mbar, résolution $0,5\text{ cm}^{-1}$)	107
Figure 47 : spectre infrarouge de l'acétylène (paramètres inconnus) et du méthane (99 mbar et 2 cm^{-1} de résolution).....	109
Figure 48 : Influence de la concentration et de la méthode de quantification sur les erreurs relatives par espèce.....	111
Figure 49 : Répartition des écarts sur les tests de quantification.	112
Figure 50 : Evolution de la quantité des espèces gazeuses mesurées en FTIR en fonction du temps	118
Figure 51 : vue en 3D de l'évolution du spectre infrarouge des produits de pyrolyse gazeux	119
Figure 52 : schéma du système de prélèvement des gaz	121
Figure 53 : Schéma de la configuration du couplage CPG/SM en injection liquide	122
Figure 54 : Spectre de masse de l'heptène obtenu à partir de l'analyse d'un échantillon liquide après pyrolyse du dodécane.....	123
Figure 55 : Chromatogramme d'un échantillon liquide de dodécane décomposé	124
Figure 56 : Schéma de la configuration du couplage CPG/SM en injection gaz	124
Figure 57 : Signal de l'hydrogène mesuré par le TCD	125
Figure 58 : Signal d'une phase gazeuse acquis simultanément avec le FID et spectromètre de masse	126
Figure 59 : Schéma de principe d'un détecteur à ionisation de flamme [35].....	127
Figure 60 : Schéma de principe d'un catharomètre [35].....	128
Figure 61 : Schéma d'une trappe ionique [7]	130
Figure 62 : Diagramme de stabilité d'une trappe ionique	132
Figure 63 : Schéma du détecteur	133
Figure 64 : Signal FID d'un mélange étalon	135
Figure 65 : droite de calibration du méthane ($R^2=0,999790$, $Y=4,7783.10^3X+1,5528.10^3$)..	136
Figure 66 : Chromatogramme des produits de pyrolyse gazeux du n-heptane à 750°C	137
Figure 67 : Evolution du coefficient d'étalonnage molaire K_i pour les espèces étalonnées en CPG	139
Figure 68 : Relation entre le K_i et la masse molaire toutes espèces confondues	140
Figure 69 : Chromatogramme des dilutions pour quelques espèces de la solution mère.....	143
Figure 70 : Signal acquis de la solution mère diluée 10 fois.....	144
Figure 71 : Spectre de masse du signal et de référence de l'hexane	145

Figure 72 : Zone de recherche et d'intégration de l'hexane.....	146
Figure 73 : Droite de calibration de l'hexane.....	147
Figure 74 : Schéma du dispositif d'étude de la gravité.....	151
Figure 75 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison +5%.....	153
Figure 76 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour la configuration horizontale.....	155
Figure 77 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison -5%	157
Figure 78 : Influence de la température sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b) pour les trois inclinaisons	158
Figure 79 : Influence de l'inclinaison sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b) pour les différentes températures	159
Figure 80 : Profil de température du four pour deux consigne : 700°C (a) et 750°C (b).....	159
Figure 81 : Influence de l'inclinaison du réacteur tubulaire sur la formation des produits de pyrolyse majoritaires	160
Figure 82 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un réacteur en acier inoxydable 316L (a) et un réacteur en titane (b) ...	164
Figure 83 : Influence de la nature du réacteur sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b)	165
Figure 84 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un débit de 0,05 g.s ⁻¹ (a) et un débit de 0,1 g.s ⁻¹ (b)	168
Figure 85 : Influence du débit sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b).....	169
Figure 86 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une pression de 10 bar (a) et une pression de 60 bar (b)	171
Figure 87 : Bilan de l'influence du débit et de la pression sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b).....	172
Figure 88 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-heptane décomposé.....	176
Figure 89 : Chromatogramme des produits liquides après pyrolyse du n-heptane à 746°C ..	178
Figure 90 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-heptane	179
Figure 91 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-heptane	181
Figure 92 : Evolution des produits de pyrolyse du n-heptane pour différentes températures	182
Figure 93 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b)	183
Figure 94 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-décane décomposé.....	185
Figure 95 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-décane (a) (.....	188
Figure 96 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-décane.....	191
Figure 97 : Evolution des produits de pyrolyse du n-décane pour différentes températures .	192
Figure 98 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du n-décane	193
Figure 99 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-dodécane décomposé.....	195
Figure 100 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-dodécane (a) avec une réduction d'échelle (b).....	198

Figure 101 : Représentation graphique de la composition global des produits de pyrolyse du n-dodécane	200
Figure 102 : Evolution des produits de pyrolyse du n-dodécane	201
Figure 103 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du n-dodécane	202
Figure 104 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du THDCPD décomposé	204
Figure 105 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du THDCPD	206
Figure 106 : Représentation graphique de la composition global des produits de pyrolyse du THDCPD	208
Figure 107 : Evolution des produits de pyrolyse du THDCPD.....	209
Figure 108 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du THDCPD	209
Figure 109 : Chromatogramme des deux kérosènes	211
Figure 110 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	214
Figure 111 : Comparaison des compositions gazeuses à T3 entre le kérosène jeune et le kérosène ancien	215
Figure 112 : Représentation graphique de la composition de la phase liquide du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	217
Figure 113 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)	219
Figure 114 : Evolution des produits de pyrolyse majoritaires du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	220
Figure 115 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température pour le kérosène jeune (a) et le kérosène ancien (b), et relation entre les deux taux pour le kérosène jeune (c) et le kérosène ancien (d)	221
Figure 116 : Influence de la nature de l'hydrocarbure sur le taux de gazéification.....	223
Figure 232 : Influence de la nature de l'hydrocarbure sur le taux de pyrolyse.....	224
Figure 118 : Influence du carburant sur l'évolution de quelques produits de pyrolyse	226
Figure 119 : Influence de la masse volumique sur le taux de gazéification et de pyrolyse à 750°C.....	227
Figure 120 : Influence de l'enthalpie de formation des carburants sur l'avancement de la pyrolyse	229
Figure 121 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-dodécane	231
Figure 122 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-heptane	233
Figure 123 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-décane .	236
Figure 124 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-dodécane	238
Figure 125 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du THDCPD	240
Figure 126 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du kérosène .	242
Figure 127 : Evolution des écarts relatifs en fonction de la fraction molaire d'un composé pour un écart absolu constant de 3%.....	243

Figure 128 : Evolution des écarts relatifs en fonction du taux de gazéification	245
Figure 129 : Spectres d'absorption infrarouge d'alcane linéaires du butane au dodécane...	246
Figure 130 : Spectres d'absorption infrarouge d'alcènes linéaires du butène au dodécène...	247
Figure 131 : Spectres d'absorption infrarouge du cyclohexane et du cyclopentane.....	247
Figure 132 : Spectres d'absorption infrarouge d'aromatiques du benzène à l'éthylbenzène.	248
Figure 133 : Schéma et coupe de la cellule de mesure.....	252
Figure 134 : Schéma du dispositif d'analyse par infrarouge en ligne sur le fluide en sortie de four	253
Figure 135 : Photographie du montage du banc annexe avec la cellule de mesure	253
Figure 136 : Spectre de référence dans les conditions du banc annexe	254
Figure 137 : Influence de la pression sur l'élargissement des bandes d'absorption du méthane	255
Figure 138 : Influence de la pression sur l'absorbance d'une raie de HF dans le cas d'une concentration constante (a) et dans le cas d'un nombre constant de molécules actives [62][61].....	256
Figure 139 : Influence de la pression sur l'absorbance du méthane pour un nombre d'onde de 3157 cm^{-1} dans les conditions expérimentale de la cellule annexe	257
Figure 140 : Influence d'une injection de méthane sur la mesure des débits et de la pression	258
Figure 141 : Influence de l'injection de méthane sur le signal mesuré par infrarouge	258
Figure 142 : Spectre infrarouge du méthane pour 1 balayage (en rouge), 2 balayages (en vert=), 4 balayages (en bleu ciel) et 16 balayages (en bleu foncé)	261
Figure 143 : Influence de la résolution sur le spectre infrarouge du méthane à pression constante.....	263
Figure 144 : Influence des échelons de méthane sur l'aire de la bande d'absorption du gaz en spectroscopie infrarouge	264
Figure 145 : Spectres de référence des composés gazeux quantifiés	266
Figure 146 : Points de calibration de la méthode avec méthane (a), éthane (b), propylène (c) et propane (d)	268
Figure 147 : Influence de la pression totale sur l'évolution des raies d'absorption de l'éthane à pression partielle constante	270
Figure 148 : Consigne et mesure de la température dans le four	271
Figure 149 : Image 3D de l'acquisition des spectres infrarouges du fluide décomposé	272
Figure 150 : Spectre du n-dodécane liquide avant le début de la rampe de température.....	273
Figure 151 : Influence de la gazéification sur le spectre d'absorption du fluide décomposé	274
Figure 152 : Influence de la gazéification et du phénomène de cokage sur l'écoulement du fluide, pression et température (a), débit mesuré (bleu) et moyenné (noir) (b)	276
Figure 153 : Relation entre taux de gazéification et taux de pyrolyse [10]	277
Figure 154 : Evolution du signal infrarouge entre 5200 et 5600s.....	278
Figure 155 : Evolution de l'aire de la bande représentative du n-dodécane liquide (a), et celle de la bande représentative du méthane (phase gazeuse) (b).....	280
Figure 156 : Comparaison du taux de gazéification dans le cas transitoire avec le cas stationnaire	281
Figure 157 : Influence de l'activité de cokage sur le signal infrarouge	282
Figure 158 : gamme spectrale dans l'infrarouge de quelques matériaux constituant les fenêtres optiques	296
Figure 159 : influence du débit sur la régulation de pression	297
Figure 160 : Schéma du dispositif expérimental des voies de prélèvement des échantillons	302
Figure 161 : Evolution du débit initial et du débit sur la voie du brûleur	304
Figure 162 : Influence de la variation du débit sur la mesure de la voie	305

Figure 163 : Acquisition par le spectromètre d'un échelon de méthane	310
Figure 164 : Evolution de la sensibilité pour différents types de détecteur	313
Figure 165 : Influence de la modulation de fréquence (vitesse de déplacement du miroir) sur la sensibilité	314
Figure 166 : schéma de l'agencement des thermocouples	323
Figure 167 : positions des thermocouples à l'intérieur du tube en alumine du four	323
Figure 168 : mesures de températures pour une abscisse de 450mm.....	324
Figure 169 : Mesures des températures pour une abscisse de 350mm puis une abscisse de 250mm.....	325
Figure 170 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-heptane.....	329
Figure 171 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-décane	329
Figure 172 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-dodécane	330
Figure 173 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du THDCPD	330
Figure 174 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du kérosène	331
Figure 175 : Droite de calibration propre au méthane	332
Figure 176 : Droite de calibration propre à l'éthane	332
Figure 177 : Droite de calibration propre au propylène	333
Figure 178 : Droite de calibration propre au propane	333
Figure 179 : Comparaison des pressions partielles par les mesures et par la méthode FTIR pour le méthane (a), l'éthane (b) et le propane (c).....	336
Figure 180 : Application de la méthode à un mélange de gaz connu.....	337
Figure 181 : Application de la méthode corrigée à un mélange connu.....	338

Table des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse de l'heptane	37
Tableau 2 : Comparaison de la répartition en mole/100 mole d'heptane décomposé des produits de pyrolyse entre les différentes publications étudiées	37
Tableau 3 : Comparaison des fractions molaires trouvées dans les publications étudiées	39
Tableau 4 : Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse du n-dodécane.....	41
Tableau 5 : Comparaison des fractions molaires des produits gazeux des publications étudiées	42
Tableau 6: Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse du THDCPD	45
Tableau 7 : Comparaison des fractions massique des produits de pyrolyse entre les différentes publications étudiées.	46
Tableau 8 : Tableau comparatif des moyens d'analyse physico-chimiques	50
Tableau 9 : Temps de séjour (en secondes) estimés en fonction de différents paramètres expérimentaux	87
Tableau 10 : Coefficients de corrélation des droites de calibration	107
Tableau 11 : composition des mélanges étalon et leurs incertitudes relatives	108
Tableau 12 : résultats de quantification et écarts relatifs des mélanges étalons	110
Tableau 13 : Reproductibilité de la méthode de quantification sur un mélange étalon	114
Tableau 14 : traitement statistique sur la reproductibilité de la méthode de quantification..	115
Tableau 15 : Listes des espèces pour l'étalonnage des liquides.....	141
Tableau 16 : Temps de rétention de quelques espèces légères	142
Tableau 17 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison +5%.....	152
Tableau 18 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour la configuration horizontale	154
Tableau 19 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison de -5%.....	156
Tableau 20 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec réacteur en acier inoxydable 316L (a) et un réacteur en titane (b)	163
Tableau 21 : Indexage des températures pour les deux types de réacteur.....	163
Tableau 22 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un débit de 0,05 g.s ⁻¹ (a) et un débit de 0,1 g.s ⁻¹ (b).....	167
Tableau 23 : Indexage des températures pour les deux débits	169
Tableau 24 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une pression de 10 bar (a) et une pression de 60 bar (b)	170
Tableau 25 : Indexage des températures pour les deux pressions.....	172
Tableau 26 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-heptane.....	175
Tableau 27 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-heptane	178
Tableau 28 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-heptane.....	180
Tableau 29 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-décane	185
Tableau 30 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-décane.....	187

Tableau 31 : Composition du n-décane injecté servant à la pyrolyse	189
Tableau 32 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-décane	190
Tableau 33 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-dodécane	195
Tableau 34 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-dodécane.....	197
Tableau 35 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane.....	199
Tableau 36 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du THDCPD	204
Tableau 37 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du THDCPD.....	205
Tableau 38 : Composition globale des produit de pyrolyse du THDCPD	207
Tableau 39 : Composition initiale des deux kérosènes jeune et ancien	211
Tableau 40 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	213
Tableau 41 : Indexage des températures pour les deux types de kérosène	214
Tableau 42 : Composition de la phase liquide issue de la pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	216
Tableau 43 : Composition globale des produits de pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b).....	218
Tableau 44 : Bilan des températures maximales atteintes dans le four pour chaque carburant	222
Tableau 45 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-heptane.....	233
Tableau 46 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-décane	235
Tableau 47 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-dodécane	237
Tableau 48 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du THDCPD	239
Tableau 49 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du kérosène	241
Tableau 50 : Influence du nombre de balayage sur la mesure de l'aire d'une bande d'absorption du méthane	262
Tableau 51 : Influence de la résolution sur la mesure de l'aire d'une bande d'absorption du méthane	263
Tableau 52 : Répartition des zones de quantification entre les deux méthodes étudiée	266
Tableau 53 : Coefficient de corrélation de l'étalonnage des gaz pour les différentes méthodes	269
Tableau 54 : Valeur de débit pour différents taux de gazéification	303
Tableau 55 : Bilan des mesure de débits sur les différentes voies de prélèvement.....	305
Tableau 56 : Mesures antérieures de débits	306
Tableau 57 : Incertitudes de prélèvement des micropipettes	315
Tableau 58 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-heptane avec HSC ...	326
Tableau 59 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-décane avec HSC.....	327
Tableau 60 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-dodécane avec HSC.	327
Tableau 61 : valeurs de l'enthalpie de pyrolyses pour les trois carburants étudiés	328
Tableau 62 : Résultats de la quantification	337
Tableau 63 : Résultats de la méthode corrigée.....	339

Nomenclature

a_z	Paramètre de stabilité des ions dans la trappe	(rad ⁻²)
A	Absorbance	()
C	Concentration	(mol.m ⁻³)
C_i	Densité volumique	(molécules.cm ⁻³)
C_p	Capacité thermique massique isobare	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
d	Epaisseur trajet optique	(m)
D_{int}	Diamètre interne du réacteur tubulaire	(m)
E_i	Niveau d'énergie	(J)
g	Accélération de la pesanteur	(m.s ⁻²)
h	Constante de Planck	(J.s)
h	Coefficient d'échange convectif	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
$k_{\sigma,i,P,T}^n$	Coefficient d'absorption monochromatique normé de l'espèce i	(cm ⁻¹ /(molécules.cm ⁻³))
l	Epaisseur de gaz	(m)
L	Luminance	(W.m ⁻² .sr ⁻¹)
m	Masse	(kg)
$\dot{m}$	Débit massique	(kg.s ⁻¹)
M	Masse molaire	(g.mol ⁻¹)
n	Nombre de mol	(mol)
n_i	Nombre de mol de l'espèce i	(mol)
n_T	Nombre de mol total	(mol)
P	Pression	(Pa)
P_i	Pression partielle de l'espèce i	(Pa)
P_T	Pression totale	(Pa)
q_z	Paramètre de stabilité des ions dans la trappe	(rad ⁻²)
Q_v	Débit volumique	(m ³ .s ⁻¹)
r	Constante des gaz	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
r_0	Dimension de la trappe	(m)
R	Constante des gaz parfaits (8,31441)	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)

Re	Nombre de Reynolds	()
S	Surface d'échange	(m ²)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
T	Transmission	()
U	Tension	(V)
V	Volume	(m ³)
V_f	Vitesse du fluide	(m.s ⁻¹)
X	Fraction molaire	(%)
X_i	Fraction molaire de l'espèce i	(%)
Y	Fraction massique	(%)
Y_i	Fraction massique de l'espèce i	(%)
z_0	Dimension de la trappe	(m)
z_e	Charge	(C)
α	Angle d'incidence du réacteur	(rad)
δ	Position du miroir	(m)
ε	Coefficient d'extinction molaire	(mol ⁻¹ .m ⁻¹)
Φ_0	Potentiel électrique	(V)
λ	Longueur d'onde	(m)
μ	Viscosité dynamique	(Pa.s)
ρ	Masse volumique	(kg.m ⁻³)
τ	Facteur de transmission	()
τ_{gaz}	Taux de gazéification	()
τ_{pyro}	Taux de pyrolyse	(%)
ν	Nombre d'onde	(cm ⁻¹)
ν_0	Fréquence du rayonnement incident	(Hz)
ω	Fréquence angulaire	(rad.s ⁻¹)
ω_z	Fréquence séculaire	(Hz)

Introduction

La technologie actuelle permet d'envisager des vols atmosphériques hypersoniques. L'utilisation d'un statoréacteur à combustion subsonique (RAMJET) ou d'un superstatoréacteur (SCRAMJET) permet d'atteindre de telles vitesses de vol. Toutefois il se pose des problèmes. Une grande vitesse entraîne des échauffements au niveau de la structure du véhicule, encore plus dans le moteur, c'est pourquoi les températures atteintes ne permettent pas de préserver l'intégrité de celui-ci. Il est donc nécessaire de faire baisser la température de la structure. Pour ce faire, le carburant est utilisé pour refroidir les parois du moteur avant d'y être injecté. Cette solution entraîne un phénomène de décomposition endothermique qui modifie l'état physique et chimique de l'hydrocarbure utilisé. L'enjeu principal de cette technologie est de pouvoir contrôler efficacement le véhicule, cela passe par les contrôles des flux thermiques supportés par le moteur et ceux de la combustion puis de la poussée de l'engin. Tout cela dépend de la quantité de carburant introduit dans le canal de refroidissement, de la pression, des transferts thermiques et des produits obtenus au niveau de l'injection. Il est donc important de caractériser le fluide en sortie de canal afin d'appréhender les phénomènes de combustion pour pouvoir contrôler le véhicule. En effet, le contrôle de celui-ci passe entre autre par la poussée qui dépend de la combustion dans la chambre du moteur. Or si la poussée doit être augmentée par exemple, il serait possible d'augmenter le débit de carburant, mais en faisant ainsi, le refroidissement serait plus important et donc une décomposition de l'hydrocarbure moindre. Au final les produits de pyrolyse auraient une capacité à brûler inférieure et donc à terme provoquerait l'extinction éventuelle du moteur. Cela entraînerait l'effet inverse de celui escompté.

L'intérêt de ce travail de recherche est de caractériser en ligne et en temps réel les produits issus de la pyrolyse du carburant avant leur injection. Un projet du nom de **COMPARER** (**CO**ntrôle et **M**esure de **PAR**amètres dans un **E**coulement **R**éactif), développé à Bourges depuis 2004 avec MBDA France, vise à déterminer les paramètres et les méthodes de mesures liés au contrôle d'un statoréacteur refroidi par son combustible. La compréhension des phénomènes de pyrolyse passe par l'étude de la décomposition d'hydrocarbures. La conception d'une méthode d'analyse en ligne et en temps réel par mesure optique fait l'objet de ce travail de thèse et voit son intérêt aussi bien d'un point de vue industriel que

scientifique. Ce moyen de caractérisation serait un atout considérable pour le contrôle du moteur car il permettrait d'avoir un suivi en temps réel de la composition du mélange à l'injection. Ainsi il serait possible d'agir directement sur cette composition en modifiant la pression ou le débit de carburant et pouvoir contrôler le moteur. De plus ce moyen de mesure doit pouvoir s'adapter aux conditions réelles de fonctionnement du véhicule. L'utilisation d'une telle technique d'analyse et la conception d'une méthode permettant de caractériser le fluide dans de telles conditions posent des questions scientifiques tant d'un point de vue du système de mesure que de celui de la compréhension des mécanismes de pyrolyse. Par ailleurs, les conditions de fonctionnement du moteur n'ont pas encore été utilisées comme paramètres d'études de la pyrolyse de certains hydrocarbures qui sont envisagés pour cette application. Le couplage entre de nouveaux moyens de mesures et les conditions particulières de pyrolyse évoqués ci-dessus constitue la principale nouveauté de ce travail.

Cette étude, expérimentale, sera menée sur différents hydrocarbures afin de la valider. Si cette technique est étudiée dans un cas précis, on peut en trouver d'autres applications comme celui, plus général, de la pétrochimie (bien qu'en raison du régime stationnaire de ce type d'industrie, d'autres techniques plus conventionnelles soient aussi adaptées).

Ce manuscrit de thèse se divise en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré dans un premier temps au contexte et à la problématique de l'étude. Le principe de fonctionnement du super statoréacteur et le refroidissement régénératif seront décrits dans cette partie. La position du projet COMPARER et l'avancement des travaux réalisés depuis sa création sont rappelés. Une revue bibliographique sur la pyrolyse des hydrocarbures est présentée ainsi que sur les moyens existants pour les caractériser. Ce chapitre permet donc de situer l'état des connaissances sur le sujet ainsi que les capacités des différentes technologies existantes à répondre au besoin de caractérisation chimique en ligne et en temps réel

Le chapitre 2 traite de l'aspect expérimental des travaux réalisés. Une première partie présentera les éléments constituant le banc d'essais à l'origine de ce travail de thèse. Une deuxième partie donnera l'aspect théorique du matériel et des techniques utilisées afin de mieux appréhender les mesures. Les techniques d'analyse permettant de caractériser les produits de pyrolyse seront détaillées en présentant le principe de fonctionnement et l'instrumentation. Dans le cas du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, la conception et la validation hors ligne de la méthode de quantification de la phase gazeuse sera

exposé dans ce chapitre. Le couplage chromatographie en phase gazeuse/spectromètre de masse sera détaillé et son étalonnage expliqué. Ce chapitre permet donc de présenter les conditions d'obtention des données expérimentales de pyrolyse (réacteur tubulaire ouvert chauffé non uniformément) pour la compréhension des phénomènes et la validation de l'approche infrarouge nouvelle proposée.

Dans le chapitre 3, l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus à l'état stationnaire, sera exposé. Une validation du dispositif expérimental complet est d'abord obtenue avec des études préliminaires présentant l'influence de différents paramètres tels que l'inclinaison du réacteur de pyrolyse, la nature de celui-ci, la pression, le débit et la température. Ces expérimentations seront réalisées sur un hydrocarbure préalablement étudié au laboratoire : le n-dodécane. Puis l'étude de pyrolyse sera réalisée sur un choix de différents hydrocarbures. La pyrolyse, en condition supercritique, du n-heptane, du n-décane, du n-dodécane, du kérosène jet A1 et de l'exo-tétrahydrodicyclopentadiène seront étudiées dans les mêmes conditions expérimentales. En parallèle, la méthode de quantification en ligne par spectroscopie infrarouge sera appliquée à cette étude afin de valider son fonctionnement. Ce chapitre permet de valider le banc expérimental, d'analyser le comportement de différents hydrocarbures, éventuellement pour une utilisation industrielle, et de tester en condition réelle la méthode infrarouge. Les avantages et limites de cette dernière sont ainsi déterminés

Le chapitre 4 présentera une approche de l'utilisation de cette technique, initialement mise en place pour les gaz, sur la totalité des produits de pyrolyse non séparés et en transitoire. Une analyse qualitative du fluide décomposé et une tentative de quantification seront évoquées. Ce dernier travail transitoire permet d'ouvrir certaines portes mais aussi de mettre clairement en évidence les verrous techniques restants (chauffage du fluide, visualisation du procédé dans le four de chauffage).

Les conclusions et les perspectives présentées dans une dernière partie permettront de faire le point sur les objectifs de ces travaux de thèse et sur le travail qu'il reste à réaliser.

Chapitre 1 : Caractérisation et moyens de mesure d'un flux d'hydrocarbure chauffé, recherche bibliographique.

1. Contexte et problématique

L'accès au vol atmosphérique à haute vitesse passe par la capacité à contrôler efficacement les flux thermiques supportés par la structure et le moteur du véhicule et par la possibilité d'assurer la combustion rapide du carburant de manière par exemple à limiter la longueur de la chambre de combustion. L'utilisation d'un statoréacteur à combustion subsonique (RAMJET) ou d'un superstatoréacteur (SCRAMJET) permet des vitesses de vol hypersonique (Mach 5 et plus¹).

1.1. Le statoréacteur

Le statoréacteur mixte (dual mode ramjet : combustion subsonique puis supersonique) est un moteur aérobie qui trouve son application dans le domaine des vols à très haute vitesse, avec comme objectifs la mise en orbite par lanceurs spatiaux aérobies/fusée et les missiles. Un statoréacteur peut s'apparenter à un tube ouvert aux deux extrémités, dans lequel on injecte un combustible qui se mélange à l'air provenant de l'atmosphère et comprimé géométriquement. Le mélange est enflammé et la combustion, qui se réalise en régime subsonique (Mach de vol inférieur à 5 ou 6) ou supersonique (au-delà), génère des gaz chauds qui sont détendus dans la tuyère. La quantité de mouvement de sortie est donc, grâce à l'apport d'énergie issu de la combustion, supérieure à celle de l'air capté en amont, créant ainsi l'effet propulsif attendu. Le statoréacteur à combustion subsonique (RAMJET en anglais) permet d'atteindre des vitesses de vol de l'ordre de Mach 5 à 6. Pour augmenter cette vitesse, la combustion doit s'effectuer en régime supersonique. On parle alors de statoréacteur à combustion supersonique ou superstatoréacteur (SCRAMJET en anglais). Un moteur capable d'évoluer dans ces deux gammes de vol est qualifié de statomixte. MBDA France, fabricant de missiles, souhaite utiliser cette technologie comme moyen de propulsion. Ce groupe maîtrise ce mode de propulsion pour le vol supersonique et travaille à le développer, en liaison avec divers partenaires scientifiques, pour le vol hypersonique [1][2][3][4][5].

Mais de telles vitesses supposent de limiter la température de paroi du moteur. A Mach 6, l'air à l'entrée du superstatoréacteur, à cause de l'effet cinétique, a une température totale

¹ Le nombre de Mach est le rapport de la vitesse d'un corps sur la vitesse locale du son. Mach 1 correspond au « mur du son », Mach 5 au « mur de la chaleur » (en raison des forts échauffements cinétiques). La propulsion par hydrocarbure plafonne à cette vitesse (par l'apport limité d'énergie qu'il contient). Pour atteindre Mach 8, l'utilisation d'hydrogène est alors nécessaire.

correspondant à environ 1380 °C et à Mach 12, d'environ 4680°C. La combustion apporte encore davantage d'énergie : si l'on souhaite que le vol dure plus de quelques secondes il est impératif, même avec des matériaux avancés comme les composites thermostucturaux, de refroidir le moteur. Un des axes actuels de recherche porte sur la maîtrise des capacités endothermiques du carburant : en le faisant circuler autour du moteur à contre courant ce qui aura pour effet de décomposer le carburant et donc de refroidir le moteur. De plus l'avantage pour l'industriel motoriste est double : le carburant lui-même sert au refroidissement du moteur ce qui correspond à un gain de masse et une diminution de l'encombrement non négligeable. Ce type de refroidissement est appelé refroidissement régénératif et il est présenté dans le paragraphe suivant.

1.2. Le refroidissement du moteur

Dans le cas du vol hypersonique par statoréacteur, la résistance en température des matériaux devient critique à cause du séjour prolongé à haute vitesse dans l'atmosphère (températures d'arrêt de 1380°C à Mach 6 et 4680°C à Mach 12) et de l'apport de chaleur dû à la combustion. Les structures refroidies par le combustible sont un des points clés de cette technologie. Il est intéressant de faire circuler le carburant (en phase supercritique: 60 bar, 1130°C) autour du moteur afin d'assurer son refroidissement avant injection dans la chambre. On note que selon le flux thermique évacué par le fluide, la pyrolyse qui en résulte modifie les propriétés physiques du carburant donc sa combustion. Donc à l'effet physique (refroidissement contre-courant) s'ajoute un effet chimique (décomposition endothermique).

L'hydrocarbure, introduit dans un canal en aval du moteur (Figure 1), circule en double peau autour du moteur jusqu'en amont. En se réchauffant et en se vaporisant, il capte la chaleur de la structure contribuant ainsi à son refroidissement. Mais cet aspect (capacité de refroidissement de 1MJ.kg^{-1}) n'est pas suffisant en raison des flux thermiques élevés (de l'ordre de un à une dizaine de MW.m^{-2}). Le choix d'un endocarburant permet d'absorber davantage de chaleur grâce à sa décomposition endothermique (capacité d'environ 5MJ.kg^{-1}). Un stockage d'énergie se fait alors sous forme chimique dans le carburant qui devient, après décomposition, plus énergétique. De plus, le carburant craqué étant constitué de molécules plus légères, les temps d'allumage peuvent être réduits, la combustion plus rapide et le rendement de combustion plus élevé. Tout cela permet d'espérer une combustion efficace avant la sortie de la chambre de combustion. Ce refroidissement régénératif est complété par

de l'effusion à travers les parois poreuses de la chambre où, une fraction du fluide circulant dans le canal passe à travers la paroi du moteur.

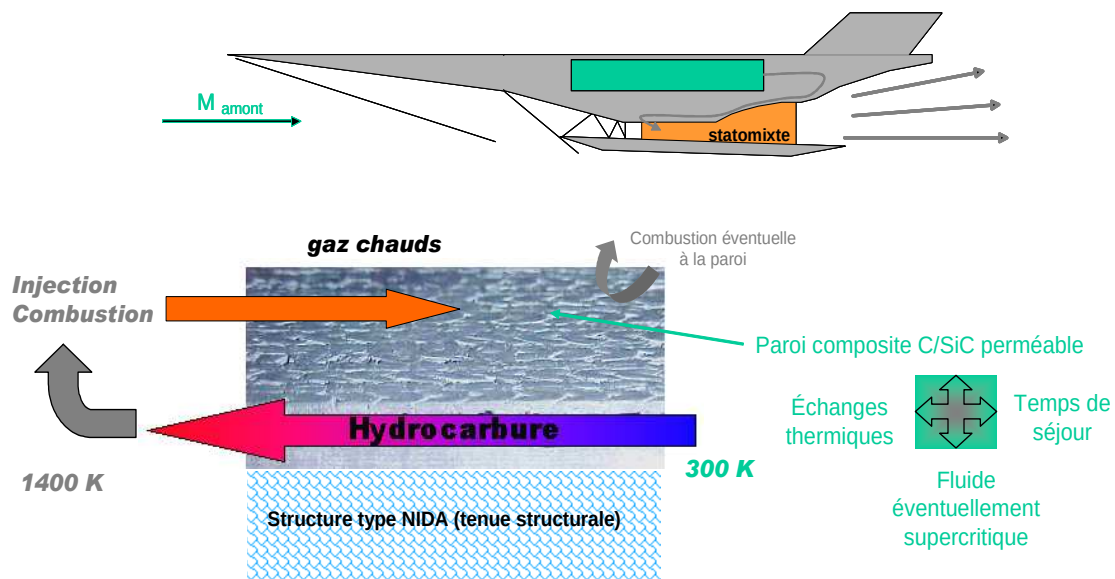


Figure 1 : schéma de principe du refroidissement régénératif d'un statoréacteur

Pour préparer de tels moteurs, une part importante des travaux de MBDA France et de ses partenaires (laboratoires universitaires français et étrangers, entreprises spécialisées dans les matériaux ou les mesures) est consacrée à l'étude des technologies de structures refroidies [6] et à la compréhension de la décomposition du carburant [7][8][9]. Un des aspects particuliers est la recherche des stratégies de contrôle d'un tel moteur statomixte refroidi régénérativement par endocombustible. Cet aspect s'avère complexe de par le nombre de produits issus de la pyrolyse, du nombre de réactions (plus d'un millier), d'intermédiaires mis en jeu (plus d'une centaine), des couplages très importants entre ce carburant, l'aérothermochimie dans le moteur, les échanges thermiques, la perméabilité et la nature de la paroi. La compréhension des phénomènes est importante car il est nécessaire de connaître suffisamment la composition du carburant afin de contrôler le débit injecté pour mieux maîtriser la poussée du moteur.

1.3. Etat des travaux sur le sujet (projet COMPARER)

Le projet **COMPARER** (**CO**ntrôle et **Me**sure de **PAR**amètres dans un **E**coulement **R**éactif), développé à Bourges depuis 2004, vise à déterminer les paramètres et les méthodes de mesures liés au contrôle d'un statomixte refroidi par son combustible. Les débuts du projet ont fait l'objet d'un travail de thèse réalisé par Nicolas Gascoin [10].

Lors de la première étape, un modèle stationnaire monodimensionnel d'un statoréacteur générique applicable aux conditions de vol à Mach 6 a été réalisé en langage FORTRAN 77 (double précision) sur la base des résultats disponibles à MBDA France. Un couplage a été effectué entre le logiciel de thermique NANCY [11], propre à MBDA-France, et le code de calcul SENKIN. Un mécanisme de pyrolyse du n-dodécane [12] a alors permis de prendre en compte les effets endothermiques de la décomposition sur le refroidissement des parois. Le développement d'une interface de calcul [9] des propriétés du fluide (viscosité dynamique, conductivité thermique, capacité thermique, masse volumique) a notamment permis de prendre en compte la nature du mélange des différentes espèces composant le fluide refroidisseur (multi-espèces, mono- ou polyphasique, supercritique ou non). La formation de coke dans le canal a été prise en compte indirectement [13].

Sur cette base un modèle plus complet (monodimensionnel et instationnaire) a ensuite été élaboré, modélisant le refroidissement régénératif d'un véhicule hypersonique. Ce code a été utilisé essentiellement pour étudier les phénomènes présents dans le canal de refroidissement et simuler le chauffage d'un fluide dans un réacteur chimique. Ce code porte le nom de RESPIRE (Refroidissement par Endocarburant d'un Statoréacteur, Programmation Instationnaire d'un REacteur) et a été validé avec des cas expérimentaux [14].

Un banc expérimental a été dimensionné dans l'objectif d'étudier en laboratoire les phénomènes représentatifs des conditions de vol d'un moteur type statoréacteur. L'influence de la pression, de la température, du débit, donc du temps de séjour du fluide, de la géométrie du réacteur tubulaire représentant le canal de refroidissement et de la nature du réacteur sur la formation des produits de pyrolyse a été montrée. Cette étude a permis d'appréhender les phénomènes de décomposition d'un carburant lié au refroidissement régénératif. Si les temps de séjour du dispositif COMPARER sont plus élevés que ceux attendus dans le circuit de refroidissement d'un statoréacteur mixte (de l'ordre de la minute et non de la seconde), ce dispositif unique permet de couvrir toute la gamme de décomposition des combustibles

envisageables, de caractériser leur composition et de tester de nombreuses méthodes de mesures, en particulier optiques.

La fin de ce premier travail de recherche a été marquée par l'étude préliminaire de la caractérisation en ligne du fluide chaud par mesure optique qui sera présentée au paragraphe 3.3 de ce chapitre. Cette étude a initié le projet COMPARER-2 qui fait l'objet de ce travail de thèse. Les objectifs de COMPARER-2 sont de valoriser l'expérimentation actuelle, d'explorer d'autres fluides que le dodécane, de préciser les méthodes de mesure -optiques en particulier- qui pourraient être utilisées en vol pour le contrôle d'un tel système.

2. Pyrolyse d'hydrocarbures

La liste des hydrocarbures qui peuvent être étudiés est vaste étant donné le nombre d'espèces existantes. Pour ce travail de recherche, cinq carburants sont comparés entre eux. Ces cinq carburants sont l'heptane, le décane, le n-dodécane, le tétrahydrodicyclopentadiène, et un kérosène jet A1. Ces composés permettent de couvrir trois types de familles de carburants, les alcanes linéaires, un cycle, et un mélange (kérosène). L'étude étant réalisée dans des conditions supercritiques, il est utile de rappeler ici les coordonnées critiques de ces espèces :

	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
n-heptane	267,2	27,4
n-décane	344,8	21,1
n-dodécane	385	18,2
kérosène	≈366	≈18
THDCPD	413,8	27,3

Dans ce paragraphe, un état de l'art dans le domaine de la pyrolyse est réalisé pour chacun des carburants étudiés.

2.1. Pyrolyse d'alcane linéaires

2.1.1. Le n-heptane

L'heptane est un alcane linéaire de formule chimique C_7H_{16} et de masse molaire $100,20 \text{ g.mol}^{-1}$. Plusieurs études portant sur la pyrolyse du n-heptane, dans différentes conditions, ont été publiées. Pant et Kunzru [15] ont étudié la cinétique et la distribution des produits de pyrolyse du n-heptane à pression atmosphérique et entre 680°C et 750°C . L'hydrocarbure est dilué avec de l'eau avant d'être vaporisé puis injecté dans un réacteur tubulaire. Les gaz formés sont mélangés et entraînés par de l'azote, et la phase condensée est recueillie. Il a été observé une augmentation du taux de conversion² en fonction du temps de séjour et de la température. Par exemple, à 680°C , et pour un temps de séjour allant de 0,1 s à 0,5 s le taux de conversion passe de 15% à 55% environ. Et à une température de 750°C , pour un temps de séjour allant de 0,08 s et 0,55 s, le taux de conversion augmente de 28% à environ 85%. Les espèces produites majoritairement lors de la décomposition sont le méthane, l'éthylène, le propylène et le 1-butène. De plus d'autres composés sont formés en plus petites quantités comme le 1,3-butadiène, l'éthane, le propane, le n-butane, le 3-méthylbutène, le 1-pentène, le 1-hexène et du benzène pour les forts taux de conversion. Les quantités de produits analysés sont exprimées ici en mol pour 100 mol de produit initial décomposé. Il s'agit de la sélectivité représentant le rapport de la quantité d'un produit mesuré sur la quantité du réactif injecté. **Il est à noter que cette notation sera reprise dans l'ensemble de ce paragraphe, uniquement, pour permettre la comparaison entre les données bibliographiques.** Cependant, la sélectivité est plutôt du ressort du génie chimique tandis que les fractions molaires sont davantage utilisées en cinétique chimique. Dans la suite du travail présenté de thèse, les fractions molaires et massiques seront donc employées.

Lorsque le taux de conversion de l'heptane augmente, la quantité de certains produits augmente alors qu'elle diminue pour d'autres. Par exemple pour l'éthylène la quantité passe de 120 mol (pour 100 mol d'heptane décomposé) à 160 mol pour un taux de conversion variant de 10% à 90%. La répartition de méthane passe elle de 40 mol à 85 mol. La quantité d'éthane reste constante quel que soit le taux de conversion à une valeur d'environ 10 mol. Puis d'autres espèces voient leurs quantités diminuer avec l'augmentation de la conversion de l'heptane. C'est le cas pour le 1-pentène et le 1-hexène dont la répartition passe

² Le taux de conversion –ou de pyrolyse– sera employé dans ce manuscrit, parfois appelé taux de transformation.

respectivement de 14 mol à 3 mol et de 8 mol à 1 mol pour un taux de conversion compris en 10% et 90%. Le 1-butène connaît également une légère baisse en évoluant d'environ 20 mol/100 mol d'heptane décomposé à 10 mol. Un schéma réactionnel composé d'une réaction primaire et de 24 réactions secondaires a pu être établi grâce à cette étude.

Wang *et al.* [16] ont étudié la décomposition du n-heptane en phase supercritique ainsi que l'influence du triéthylamine sur cette décomposition. La pyrolyse est réalisée dans un réacteur tubulaire à 35 bar et pour des températures comprises entre 500 et 650°C. Les produits issus de la pyrolyse sont l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, des hydrocarbures en C₄. L'influence du triéthylamine a été démontrée sur la répartition des produits de pyrolyse comme l'éthane, l'éthylène le propylène et les C₄. Le taux de conversion augmente de 2% jusque 32% environ lorsque la température augmente de 560°C à 650°C. En ce qui concerne la répartition des produits de pyrolyse, celle-ci augmente avec la température pour tous les composés. A 560°C, en raison du faible taux de conversion de l'heptane, la quantité des produits analysés est inférieure à 2 mol/100 mol d'heptane décomposé. Puis en fonction de l'augmentation de la température, cette quantité augmente progressivement. Par exemple l'éthane voit sa valeur augmenter de 1 mol/100 mol d'heptane décomposé environ pour une température de 560°C à 35 mol/100 mol d'heptane décomposé pour une température de 630°C. A partir de 590°C, des traces de composés C₅ apparaissent. Cependant la répartition de ces espèces reste très faible par rapport aux autres composés (inférieure à 1 mol/100 mol d'heptane décomposé).

Garner *et al.* [17] ont étudié la pyrolyse à haute pression des hydrocarbures saturés (alcane) et insaturés (alcènes et alcynes) à 7 carbones, qui sont le n-heptane, le 1-heptène et le 1,6-heptadiène. Les pressions et températures d'analyse varient de 25 à 50 bar et entre 727°C et 1077°C dans un tube à choc à haute pression (HPST : High Pressure Shock Tube). Le temps de séjour quant à lui est compris entre 1,3 et 2,8 ms. L'hydrocarbure est dilué dans de l'argon (environ 100 ppm) avant d'être décomposé dans le tube à choc. Les gaz produits sont ensuite prélevés et analysés par chromatographie. Les premiers produits de pyrolyse observés sont l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le propène, l'allène, du propyne, du 1-butène et du 1,3-butadiène. Des traces de 1-pentène, 1-hexène, 1,3-pentadiène, 1,5-hexadiène et du benzène ont également été mises en évidence. L'évolution de la fraction molaire de l'hydrocarbure ainsi que la formation d'acétylène sont présentées en fonction de la température de l'expérimentation (Figure 2). Ainsi, il a été observé que dans ces conditions expérimentales, la décomposition de l'heptane devenait conséquente à partir de 897°C. En effet entre 727°C et 897°C la fraction molaire de l'heptane passe de 95 ppm à 90 ppm, puis à

partir de 897°C la fraction molaire chute à environ 20 ppm pour une température de 977°C puis elle diminue progressivement pour atteindre 0 ppm vers 1050°C. En comparaison avec les deux autres hydrocarbures étudiés, l'heptane est le composé qui se dégrade le plus tardivement, c'est-à-dire à plus haute température. Il est également celui qui produit le moins d'acétylène. Pour l'heptane la formation d'acétylène apparaît à partir de 927°C contre 852°C pour le 1,-heptadiène par exemple. A la température maximale de 1050°C environ, la fraction molaire d'acétylène pour l'heptane est d'environ 25 ppm. Il a également été montré que la pression n'avait pas d'influence sur la décomposition de l'heptane et la formation de l'acétylène (Figure 2). Cette étude a permis de développer et de valider un modèle cinétique sur la pyrolyse de ces hydrocarbures.

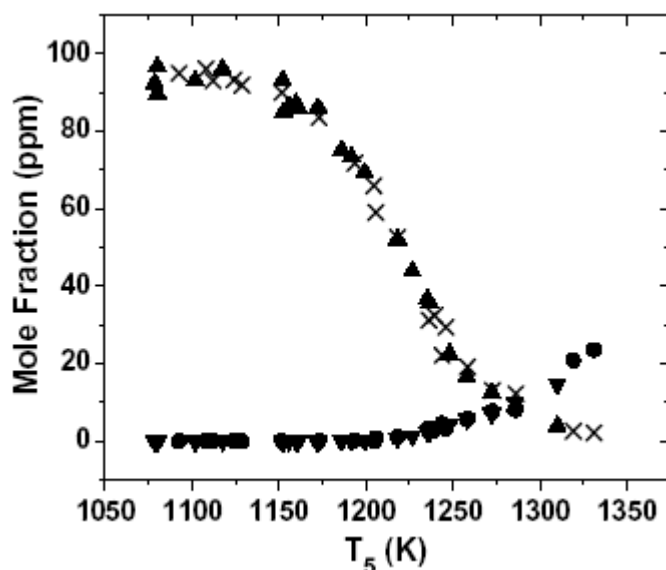


Figure 2 : Influence de la pression sur la décomposition de l'heptane et sur la formation d'acétylène (● : acétylène à 25 bar, ▼ : acétylène à 50 bar, × : n-heptane à 25 bar, ▲ : n-heptane à 50 bar) [17].

Une étude récente, se rapprochant des conditions expérimentales des travaux de cette thèse, a été publiée par Chakraborty et Kunzru [18]. La pyrolyse du n-heptane dilué dans de l'argon a été étudiée dans un réacteur tubulaire entre 520°C et 680°C et pour des pressions allant de 1 bar à 29,3 bar. Le temps de séjour du fluide dans le réacteur est compris entre 0,2 s et 14,8 s. La dilution de l'heptane dans l'argon est fixée à un taux de 0,65. Les produits de pyrolyse condensés et non condensés sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le taux de conversion est présenté en fonction du temps de séjour pour différentes température et pour trois pressions différentes : 1 bar, 7,9 bar et 29,3 bar (Figure 3). Le taux

de conversion augmente lorsque la température et le temps de séjour augmentent. Par exemple, à 1 bar, le taux de conversion passe de 10% à 35% pour un temps de séjour compris entre 0,10 s et 0,45 s et pour une température de 640°C. Pour un même temps de séjour de 0,2 s par exemple, le taux de conversion varie de 15% à 38% pour une température allant de 640°C à 680°C. Les produits majoritaires établis sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène, du 1-butène, 1-pentène et 1-hexène. Il y a aussi formation de propane, de n-butane, et de 1,3-butadiène en plus faible quantité. L'éthylène est le composé produit en plus grande quantité. A une pression de 1 bar, la quantité d'éthylène est d'environ 90 mol / 100 mol d'heptane décomposé, alors que les autres espèces sont inférieures à 50 mol / 100 mol d'heptane décomposé. Il est également observé que lorsque le taux de conversion augmente à pression constante, la concentration de méthane, d'éthylène et d'éthane augmente alors que l'hydrogène n'est pas affecté. Par exemple à 29,3 bar, la quantité de méthane varie entre 20 mol / 100 mol d'heptane décomposé pour un taux de conversion de 15% à 32 mol / 100 mol d'heptane décomposé pour un taux de conversion de 60%. La quantité de méthane reste stable à 2 mol pour 100 mol d'heptane décomposé quelque soit le taux de conversion. Par contre une augmentation de la pression entraîne une diminution de la quantité d'hydrogène, de méthane, d'éthylène et de propylène alors que celles du propane, du n-butane et du 1-butène augmentent.

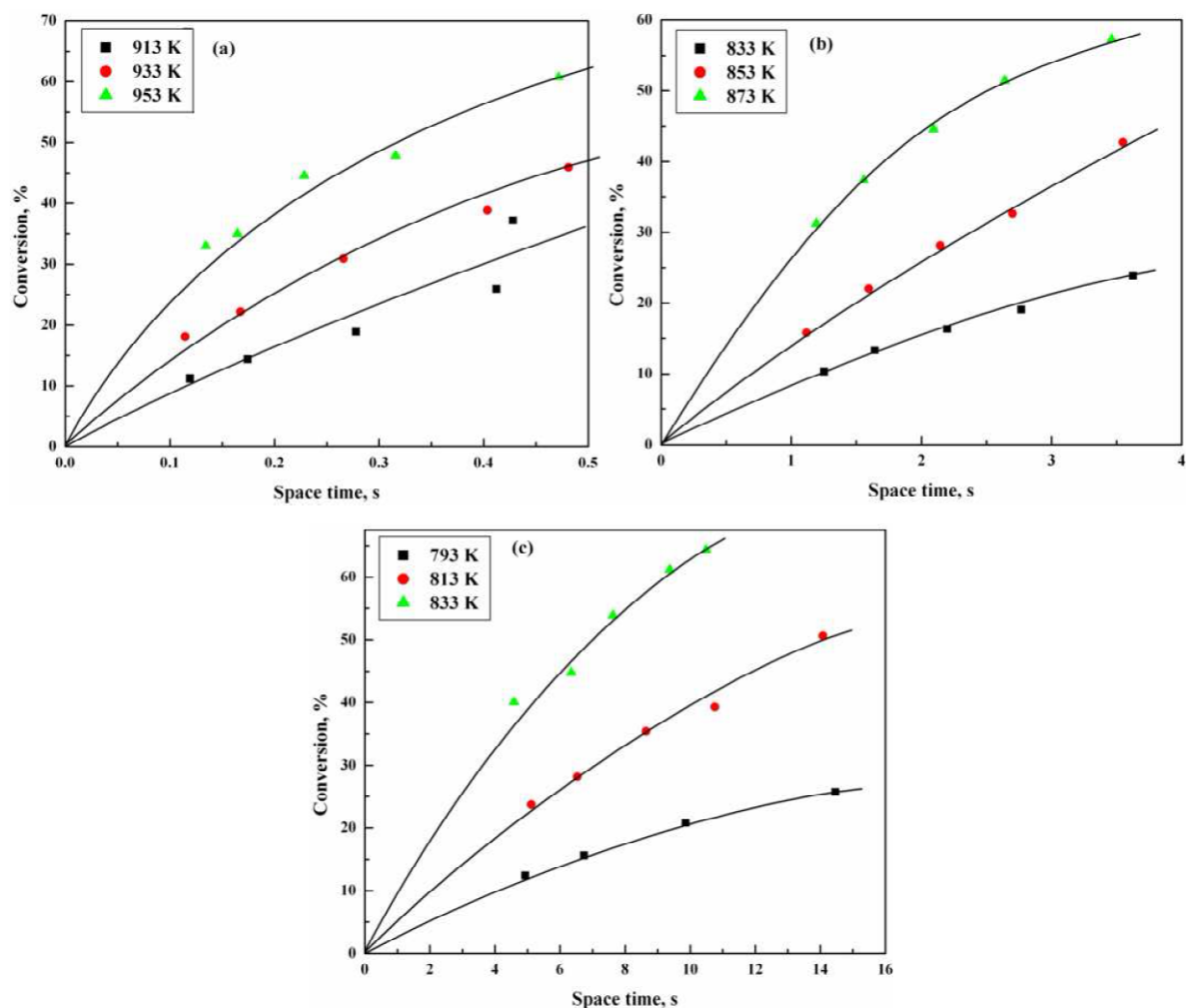


Figure 3 : évolution du taux de conversion pour différentes températures et pressions (1 bar (a), 7,9 bar (b), 29,3 bar (c)) [18]

Les conditions expérimentales des différentes études sont comparées entre elles dans le tableau 1. Ainsi il est observé que la majorité des études utilise des réacteurs tubulaires pour décomposer l'heptane, excepté pour Garner *et al.* qui utilisent un tube à choc. Cela entraîne des conséquences importantes sur le temps de séjour du fluide dans le réacteur. Les temps sont très courts pour le tube à choc (1,3ms-2,8ms), de l'ordre de la milliseconde, alors que l'ordre du temps de séjour, pour un réacteur tubulaire, est donné en seconde. De plus les conditions de température et de pression diffèrent selon les cas. Dans le cas de Pant et Kunzru, la pression est de 1 bar alors que les autres auteurs ont réalisés des études à plus haute pression allant jusqu'à 50 bar pour Garner *et al.*. Quelques points de fonctionnement sont comparés entre les différentes études (Tableau 2). En ce qui concerne les produits de pyrolyse analysés, la majorité des études relèvent les mêmes espèces majoritaires que sont le méthane, l'éthane, l'éthylène le propylène et le 1-butène. Pour un fonctionnement à 1 bar et

680°C la répartition des espèces est similaire exception faite à l'éthylène et à l'éthane. De plus les taux de conversion obtenus pour chacun sont très proches. Il est de 13% pour Pant et Kunzru et 15% pour Chakraborty et Kunzru. **Or ce n'est pas le cas par exemple pour Wang et al.** qui ont des taux de conversion de 2% à 4% par rapport à ceux de Chakraborty et kunzru (15%-45%) pour des conditions similaires de pression comprises entre 35 bar et 29,3 bar, et des températures proches de 560°C. La différence principale vient du fait que le carburant n'est pas dilué. De plus aucune indication sur le temps de séjour n'est donnée. Ces paramètres peuvent donc avoir une forte influence et expliquer ces différences de taux de conversion. Cela entraîne des différences majeures sur les compositions des produits de pyrolyse.

Référence	type de réacteur	pression	température	temps de séjour	dilution
Pant et Kunzru (1995) [15]	réacteur tubulaire en acier inoxydable	1 bar	680°C-750°C	0,08s-0,58s	dilution dans l'eau : 40%
Wang et al. (2008) [16]	réacteur tubulaire en acier inoxydable	35 bars	500°C-650°C	non précisé	non dilué
Garner et al. (2009) [17]	tube à choc haute pression	25 bars-50 bars	727°C-1077°C	1,3ms-2,8ms	dilution dans argon : 0,01%
Chakraborty et Kunzru (2009) [18]	réacteur tubulaire en acier inoxydable	1 bar-29,3 bars	520°C-680°C	0,2s-14,8s	dilution dans argon : 65%

Tableau 1 : Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse de l'heptane

référence	Pant et Kunzru [15]	Chakraborty et Kunzru [18]	Wang et al. [16]		Chakraborty et Kunzru [18]	
pression	1 bar	1 bar	35 bars		29,3 bars	
température	680°C	680°C	560°C	590°C	520-560°C	
conversion	13%	15%	2%	4%	15%	45%
hydrogène	-	18	0.3	1.5	2	2
méthane	42	43	1.5	12.0	21	27
éthylène	122	89	0.9	15.0	35	36
éthane	10	35	1.1	14.0	38	41
propylène	31	44	0.4	7.5	40	44
propane	-	-	0.3	4.0	20	19
C4	-	-	0.2	3.0	-	-
butane	-	-	-	-	12	15
1-butène	21	25	-	-	35	33
1-pentène	18	15	-	-	15	12
1-hexène	11	6	-	-	6	4

Tableau 2 : Comparaison de la répartition en mol/100 mol d'heptane décomposé des produits de pyrolyse entre les différentes publications étudiées

2.1.2. Le n-décane

Le second hydrocarbure qui va être abordé dans cette étude est le n-décane. Ce dernier est un alcane linéaire de formule chimique $C_{10}H_{22}$ et de masse molaire de 142 g.mol^{-1} . Peu d'études réalisées sur la pyrolyse du décane ont été réalisées, la majorité traitant d'oxydation ou de combustion. Zeppieri *et al.* ont par exemple travaillé sur un mécanisme d'oxydation et de pyrolyse du n-décane [19]. La pyrolyse est effectuée au sein d'un réacteur tubulaire à pression atmosphérique et pour une température de 787°C . Les produits majoritaires associés à cette décomposition sont le méthane, l'éthylène, le propylène et le 1-butène. Il y a également présence d'acétylène, d'éthane, de 1,3-butadiène, de 1-pentène, et de 1-hexène. Le temps de séjour est estimé entre 0,04s et 0,3s. Le produit le plus abondant ainsi formé est l'éthylène. Par exemple sa fraction molaire varie de 2600 ppm à 3100 ppm entre 0,1 et 0,2 s. Lorsque le temps de séjour augmente la fraction molaire de la majorité des composants augmente excepté pour le 1-pentène et le 1-hexène.

Les travaux de Rocourt *et al.* ont porté également sur la pyrolyse du décane. L'hydrocarbure est décomposé dans un réacteur tubulaire en quartz entre 700°C et 1000°C à pression atmosphérique pour des temps de séjour compris entre 0,1 s et 1 s. Les espèces majoritaires analysées sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propylène, et le benzène. La comparaison est faite entre les résultats publiés par Rocourt *et al.* [21] et ceux publiés par Zeppieri *et al.* [19] (Tableau 3). Les produits majoritaires analysés sont les mêmes. Il s'agit du méthane, de l'éthylène et du propylène. Si la valeur de propylène est proche pour les deux études, il en va autrement pour le méthane et l'éthylène. Dans l'étude de Zeppieri *et al.* une quantité inférieure de méthane est détectée, mais l'éthylène est détecté en quantité supérieure, et inversement pour l'étude de Rocourt *et al.* L'hydrogène est également analysé par Rocourt *et al.* mais n'est pas mesuré par Zeppieri *et al.* Pour des conditions expérimentales quasiment identiques, on observe que les taux de conversion sont très proches et très élevés : l'hydrocarbure est entièrement décomposé dans un cas, et il l'est à 90% dans un autre.

référence	Zeppieri et al. [19]	Rocourt et al. [21]
pression	1 bar	1 bar
température	787°C	800°C
temps de séjour	0,3s	0,3s
conversion	100%	90%
hydrogène	-	11.3
methane	10.8	21
acétylène	2.3	-
éthylène	63.5	52.9
éthane	4.4	-
propylène	12.7	13.7
propane	-	-
1-butène	3.6	-
1-pentène	0	-
1-hexène	0	-
1'3-butadiène	2.7	-
benzene	-	0.9
n-décane	0	0.2

Tableau 3 : Comparaison des fractions molaires trouvées dans les publications étudiées

2.1.3. Le n-dodécane

L'étude initiale du projet COMPARER a porté sur la décomposition du n-dodécane. C'est un hydrocarbure qui est représentatif des carburants utilisés dans l'aéronautique. Il s'agit d'un alcane de formule chimique $C_{12}H_{26}$ et de masse molaire 170,33 g/mol. L'intérêt de l'utilisation d'un carburant de ce type réside dans ses propriétés endothermiques lors de sa décomposition. Son étude dans le cadre du projet COMPARER 1 par N. Gascoin [10] a permis d'appréhender les phénomènes de refroidissement régénératif. Ce travail a pu mettre en évidence l'influence de la pression, de la température, du débit, du temps de séjour et de la géométrie du réacteur tubulaire de pyrolyse sur la décomposition de l'hydrocarbure et sur la formation des produits de pyrolyse. L'aspect expérimental a porté sur la pyrolyse du n-dodécane en régime stationnaire dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable pour des pressions de 10 bar à 60 bar, des températures allant de 300°C à 950°C et des débits de 0,05 g.s-1 à 0,1 g.s-1. Les temps de séjour correspondant varient de 10 s à 200 s. Les produits majeurs analysés au cours de cette étude sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène, le propane, les alcènes et alcanes allant de C_4 à C_{11} . Ces travaux et ces résultats ont fait l'objet de plusieurs publications, notamment sur l'aspect numérique et modélisation de la pyrolyse de l'hydrocarbure [22] et sur la formation de coke durant la décomposition [13].

Cette formation de coke est un problème car elle peut entraîner l'obstruction du réacteur de pyrolyse. L'étude a porté sur l'influence de la nature du réacteur (acier inoxydable 316L, acier standard, titane) qui entraîne différents types de coke (pyrolytique, catalytique et asphaltique).

Herbinet *et al.* [23] ont étudié la décomposition thermique du n-dodécane dans un réacteur auto-agité par jets gazeux pour des températures comprises entre 500°C et 800°C, à pression atmosphérique et pour des temps de séjour compris entre 1 et 5 secondes. L'hydrocarbure est dilué dans l'hélium avec une fraction molaire de 2% de produit et 98% du diluant. Les produits majoritaires ainsi formés sont l'hydrogène, le méthane, l'éthane, le 1,3-butadiène et des 1-alcènes allant de l'éthylène au 1-undécène. Il a pu être observé que lorsque la température et le temps de séjour augmentent, de l'acétylène, de l'allène, du propyne, du cyclopentène, du 1,3-cyclopentadiène et des aromatiques allant du benzène au pyrène sont également formés. L'influence de la température et du temps de séjour sur le taux de conversion sont présentés. Par exemple, à 600°C, le taux de conversion du n-dodécane croît de 6% à 16% entre 1s et 5s de temps de séjour. Il varie de 56% à 84% entre 1s et 5s à 700°C. De plus pour un temps de séjour à 1s, le taux de conversion varie de 4% à 98% entre 575°C et 800°C. Les fractions molaires des produits de pyrolyse sont représentés en fonction du temps de séjour puis de la température. Une augmentation de la température par exemple augmente la fraction molaire des produits majoritaires tels que l'hydrogène, l'éthylène, le méthane, le propène et l'éthane. La majorité des 1-alcènes produits (du 1-butène au 1-undécène) voit leurs fractions molaires augmenter jusqu'à un maximum à partir duquel la fraction baisse quand la température augmente. Un modèle cinétique de la décomposition du n-dodécane a pu être établi au cours de cette étude.

Dahm *et al.* [12] ont également étudié la décomposition thermique du n-dodécane. Les conditions expérimentales étant différentes puisque cette fois un réacteur tubulaire est utilisé pour décomposer l'hydrocarbure pour des températures de 677°C, 727°C et 777°C à pression atmosphérique. L'hydrocarbure est dilué avec de l'azote avant d'être injecté dans le réacteur de manière à obtenir une concentration de n-dodécane de 1,5 mol/L. Les temps de séjour du fluide dans le réacteur sont compris entre 0,04 s et 0,20 s. Les produits de pyrolyse majoritaires observés sont le méthane, l'éthane et les alcènes allant de C₂ à C_c. Le taux de conversion est représenté en fonction du temps de séjour pour les trois températures. Il est observé que le taux augmente avec la température et le temps de séjour. Par exemple à 677°C, le taux de conversion varie de 0% à 10% entre 0,05s et 0,20s. Pour un temps de séjour de 0,10 s, le taux de conversion augmente de 5% à 65% environ entre 677°C et 777°C. Les fractions molaires des produits de pyrolyse sont présentés en fonction du temps de séjour. Les

principaux alcanes produits sont le méthane et l'éthane. Une grande gamme de 1-alcènes sont formés, allant de l'éthylène qui est le composé majoritaire parmi les produits de pyrolyse, jusqu'au 1-décène. Une faible quantité d'acétylène, d'allène, de 1,3-butadiène et 1,5-hexadiène est détectée. Un modèle cinétique est mis en place contenant 1175 réactions et 154 espèces.

Référence	type de réacteur	pression	température	temps de séjour	dilution
Gascoin et al. (2006) [10,22]	Réacteur tubulaire en acier inoxydable	10-60 bars	300°C-900°C	10s-200s	non dilué
Herbinet et al. (2007) [23]	réacteur agité par jet gazeux en quartz	1,06 bar	500°C-800°C	1s-5s	dilution dans hélium : 2%
Dahm et al.(2004) [12]	réacteur tubulaire en acier inoxydable	1 bar	677°C-777°C	0,04s-0.20s	dilution dans azote : taux non précisé

Tableau 4 : Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse du n-dodécane

Dans le tableau 4 sont comparés les différentes conditions expérimentales des études portant sur la décomposition du n-dodécane. Les méthodes d'analyse pour ces travaux sont assez variées. Les temps de séjour des autres études varient entre 0,04 s et 200 s. Les gammes de températures sont similaires. Les plages sont croissantes de Dahm *et al.* [12] (677 °C-777 °C) à Gascoin *et al.* [10] [22] (300 °C-900 °C) en passant par Herbinet *et al.* (500 °C-800 °C). La pression atmosphérique est utilisée pour deux études qui sont celles de Herbinet *et al.* [23] et de Dahm *et al.* [12]. Pour Gascoin la pression varie entre 10 bar et 60 bar.

La comparaison des fractions molaires des produits gazeux (Tableau 5) permet de mettre en évidence l'importance du temps de séjour. En effet les résultats obtenus par Herbinet *et al.* et par Dahm *et al.* sont similaires pour des temps de séjour relativement proches. Or dans le cas de l'étude de Gascoin *et al.* les fractions molaires diffèrent, car le temps de séjour est bien supérieur (50-100s). Cependant les composés gazeux produits lors de la décomposition sont les mêmes dans tous les cas.

référence	Gascoin et al.[10,22]	Herbinet et al. [23]	Dahm et al. [12]
pression	10 bars	1 bar	1 bar
température	650°C	600°C	777°C
temps de séjour	50s-100s	1s	0,1s
conversion	45%	56%	64%
hydrogène	0.02	0.13	-
methane	0.35	0.15	0.13
acétylène	0	0.00	0.01
éthylène	0.11	0.55	0.63
éthane	0.21	0.02	0.04
propylène	0.14	0.15	0.19
propane	0.08	-	-

Tableau 5 : Comparaison des fractions molaires des produits gazeux des publications étudiées

2.2. Pyrolyse d'hydrocarbures utilisés en aéronautique

2.2.1. L'exo-THDCPD

L'exo-tétrahydrodicyclopentadiène (exo-THDCPD) est un alcane polycyclique de formule chimique $C_{10}H_{16}$ (Figure 4) et de masse molaire de 136,23 g/mol.

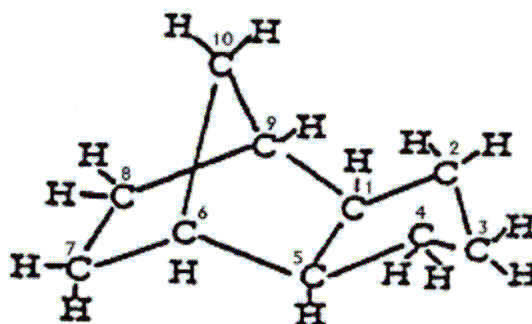


Figure 4 : schéma d'une molécule d'exo-tétrahydrodicyclopentadiène

Il s'agit d'un composé utilisé pour la fabrication de plusieurs carburants employés en aéronautique (JP-9, JP-10). Peu de travaux sont publiés sur ce composé. Toutefois quelques travaux de thèses fournissent des informations sur la décomposition du THDCPD. O. Herbinet [24] a réalisé ses travaux sur « l'étude expérimentale et modélisation de la

décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane ». Le travail expérimental a porté sur l'étude cinétique en réacteur auto-agité par jets gazeux à pression atmosphérique et à haute dilution dans l'azote (fraction molaire du réactif en entrée comprise entre 0,007 et 0,04), pour des températures comprises entre 400°C et 900°C et des temps de séjour de 0,5 à 6 s. Les résultats ont montré que la décomposition commençait de manière significative vers 600°C. Les espèces majoritaires analysées sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propène, le cyclopentadiène, le benzène et le naphthalène. D'autres espèces sont également présentes mais en plus faible quantité telle que le 1-butène, le 1,3-butadiène, le cyclopentène, le toluène, le styrène et l'indène. Il est observé qu'une augmentation du temps de séjour et de la température engendre une augmentation du taux de conversion (Figure 5). Entre 1 s et 5 s de temps de séjour par exemple, le taux de conversion varie de 2 % à 12 % pour une température de 640°C. Lorsque la température varie de 660°C et 700°C, le taux de conversion augmente de 11% à 32% pour un temps de séjour de 2s.

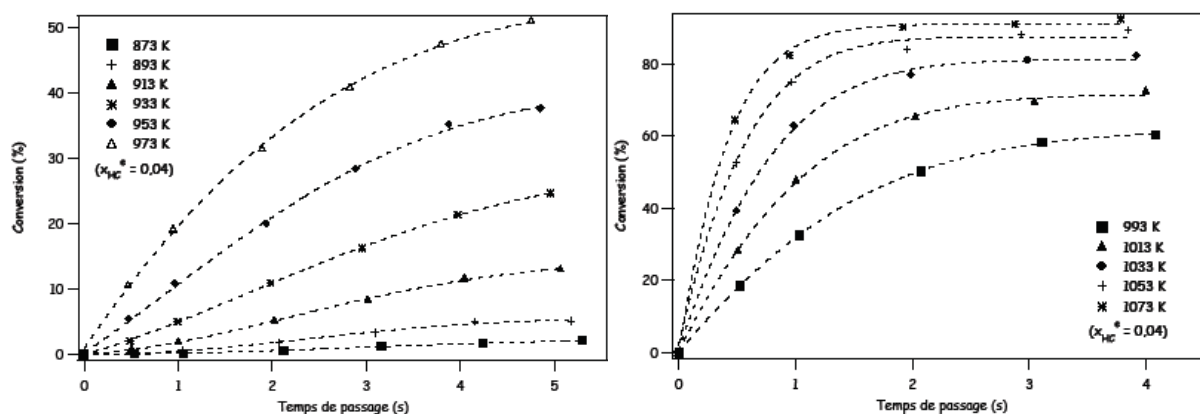


Figure 5 : Evolution du taux de conversion [24]

Il a été également montré que la fraction molaire initiale du composé avait une influence sur le taux de conversion. Par exemple un résultat expérimental donne un taux de conversion de 19,06% pour une fraction molaire de 4%, 13,42% pour une fraction molaire de 2%, et 9,64% pour une fraction molaire de 0,7% à une température de 700 °C. La distribution des produits de pyrolyse augmente avec le taux de conversion pour quelques produits majoritaires tels que le méthane, l'éthylène et le benzène, alors que d'autres espèces passent par un maximum avant de baisser tels que le propène et cyclopentadiène. Certaines espèces ne font que décroître comme le cyclopentène. Un mécanisme de pyrolyse du THDCPD a pu être mis en place grâce à ces travaux.

Une partie des travaux de X. Rocourt [25] a porté sur la dégradation thermique du JP-10, hydrocarbure constitué principalement de THDCPD. L'objectif de l'étude était d'analyser la détonabilité des produits gazeux issus de la pyrolyse du carburant. Les vapeurs de THDCPD sont décomposées dans un tube en quartz fermé entre 600 et 1000°C et pour des temps de séjour entre 5 s et 60 s. Le principe de fonctionnement de l'étude est le suivant : un évaporateur régulé en température crée une quantité de vapeur de THDCPD. Ces vapeurs sont ensuite introduites dans un réacteur en quartz lui-même placé dans un four. La pression ainsi générée est d'environ 0,124 bar absolue. Ces vapeurs se décomposent et les produits de pyrolyse formés sont ensuite acheminés dans un ballon de prélèvement à l'intérieur duquel les gaz sont dilués dans l'azote. Ils sont ensuite analysés à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse. Les espèces majoritaires analysées sont de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, du propylène, du 1,3-butadiène et du benzène. Des produits plus lourds ont pu être mis en évidence sans avoir pu être analysés. La présence de coke a notamment été observée pour les hautes températures. La formation de certains composés augmente avec la température. C'est le cas de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène et du benzène. Alors que d'autres espèces passent par un maximum avant de baisser lorsque la température augmente. C'est le cas notamment du propène et du 1,3-butadiène.

Une autre étude supplémentaire de Rocourt [21] a permis de modifier les conditions expérimentales de la pyrolyse du THDCPD. Un nouveau dispositif expérimental est utilisé pour décomposer l'hydrocarbure. Les vapeurs d'hydrocarbure sont diluées dans de l'azote puis décomposées dans un réacteur tubulaire en quartz à pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 700°C et 1000°C et des temps de séjour entre 0,1s et 1s. Les produits de pyrolyse sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les principaux produits analysés sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propène, le 1,3-cyclopentadiène, le benzène et le toluène. Certains de ces composés augmentent constamment alors que la température augmente, comme l'hydrogène, le méthane, et le benzène. Les autres passent par un maximum avant de baisser. C'est le cas de l'éthylène, du propène, du 1,3-butadiène, et du toluène.

Des travaux publiés par Nageswara Rao et Kunzru [26] traitent de l'étude cinétique et de la répartition des produits de pyrolyse du JP-10. L'hydrocarbure est décomposé dans un réacteur tubulaire à pression atmosphérique et pour des températures entre 630°C et 695°C. Les temps de séjour du fluide dans le réacteur sont de 0,68s à 6,4s. Les produits majoritaires issus de cette décomposition sont du méthane, de l'éthylène, du propylène, du cyclopentène, du cyclopentadiène, du benzène et du toluène. L'évolution du taux de conversion est étudiée

en fonction du temps de séjour et de la température. Il est observé qu'à une température donnée, le taux de conversion augmente quand le temps de séjour augmente. C'est le cas également lorsque la température augmente. Par exemple le taux de conversion est de 14,4 % pour une température de 630 °C et augmente jusque 55% pour une température de 695 °C, à un temps de séjour de 2,5 s. La répartition des différents produits de pyrolyse est étudiée ainsi que l'influence de la température et du temps de séjour la quantité produite. Par exemple, la fraction massique de méthane, varie de 0,2% pour un taux de conversion de 10% environ à une fraction de 2,5% pour un taux de conversion de 60%. Pour une même variation du taux de conversion, le benzène augmente de 0,5% à 6%, l'éthylène de 0,8% à 7,5%, le propylène de 1% à 7,8% et le cyclopentadiène de 1,5% à 11,5%. Le cyclopentène possède un maximum vers un taux de conversion de 45% pour une fraction massique, puis il baisse légèrement jusqu'à une fraction de 2% environ.

Référence	type de réacteur	pression	température	temps de séjour	dilution
Olivier Herbinet (2006) [24]	réacteur agité par jet gazeux en quartz	1,06 bar	400°C-900°C	0,5s-6s	dilution dans helium : 0,7%-4%
Xavier Rocourt (2004,2005) [20,25]	réacteur fermé en quartz	0,124 bar	600°C-1000°C	5s-60s	non dilué
Xavier Rocourt (2007) [21]	réacteur tubulaire en quartz	1 bar	700°C-1000°C	0,1s-1s	dilution dans azote : taux non précisé
Nageswara Rao et Kunzru (2005) [26]	réacteur tubulaire en Inconel	1 bar	630°C-695°C	0,68s-6,4s	non dilué

Tableau 6: Comparaison des conditions expérimentales des publications sur la pyrolyse du THDCPD

Le tableau 6 permet de comparer les différentes conditions expérimentales d'études, celles-ci sont relativement similaires. La pression d'étude est de 1 bar excepté pour les travaux de Rocourt [20] [25] où la pression est plus faible (0,1 bar environ). Les plages de températures sont plus ou moins importantes selon le cas, cependant elles couvrent toutes la plage de 600°C à 700°C environ. Les temps de séjours sont du même ordre de grandeur sauf la gamme 5-60 s de Rocourt [20]. Des éléments de comparaison sur la répartition des produits de pyrolyse sont donnés dans le tableau 7. Toutes les études présentent les mêmes composés majoritaires tels que le méthane, l'éthylène, le propylène, 1,3-cyclopentadiène, le benzène et le toluène. Le cyclopentène, qui ne se trouve pas dans des proportions négligeables dans les deux premières références, n'est cependant pas mesuré dans la troisième étude. Il y a cependant des différences entre les valeurs des fractions massiques malgré des conditions expérimentales proches. Dans le cas de Nageswara Rao et Kunzru [26] les produits sont

formés globalement en plus faible quantité par rapport aux autres cas, ce qui pourrait être du à la nature du réacteur en Inconel.

référence	O. Herbinet [24]	Nageswara Rao et Kunzru[26]	Rocourt et al. [21]	
pression	1 bar	1 bar	1 bar	
température	720°C	695°C	700°C	
temps de séjour	1s	0.7 s	0,3 s	1s
conversion	32,5%	27,1 %	30%	42 %
hydrogène	0.4	-	0.1	0.90
methane	1	0.6	1	2.00
acétylène	0	-	-	-
éthylène	5.6	2.9	7	10.00
éthane	0.3	0.6	-	-
propylène	4.2	2.8	5.5	8.00
propane	-	0.1	-	-
1-butène	0.4	0.1	-	-
2-butène.....	0.1	0.2	-	-
cyclopentène	1	1.6	-	-
1'3-cyclopentadiène	9.2	4.6	15	23.00
benzene	5	1.6	0	3.00
toluene	2.1	1.3	0	0.2
styrène	0.5	-	-	-
indène	0.5	-	-	-
naphtalène	0.6	-	-	-

Tableau 7 : Comparaison des fractions massique des produits de pyrolyse entre les différentes publications étudiées.

2.2.2. Les kérosènes

L'étude de la pyrolyse d'un kérosène est très peu exploitée. En effet, sa composition est majoritairement constituée d'une vingtaine d'espèces. La norme de fabrication sur le kérosène de type Jet-A1 donne une valeur maximale de 25% en masse d'aromatiques. Cependant la composition du kérosène dépend fortement du fabricant et est composé généralement d'environ 80% d'alcane linéaires, et d'environ 20% de cycles et d'aromatiques. Il est donc impossible de trouver une référence unique dans la littérature.

Une étude a été réalisée sur la décomposition thermique de mélange binaire d'hydrocarbures en phase supercritique par Yu et Eser [27]. Les mélanges étudiés sont du n-dodecane/n-décane, n-dodécane/n-tétradécane, n-dodécane/n-butylbenzène, n-dodécane/n-butylcyclohexane, et n-butylbenzène/n-butylcyclohexane. Le premier mélange est intéressant

dans la mesure où chacun de ces composés sont également étudiés au cours de ce travail de thèse. Les mélanges sont introduits dans un réacteur chauffé à 425°C entre 15 à 60 minutes. Les produits de pyrolyses sont ensuite analysés par chromatographie phase gazeuse. Il a été mis en évidence que les produits issus de la pyrolyse ne provenaient pas uniquement de chaque composé du mélange mais aussi des interactions entre ces composés.

Lee [28] a étudié la dégradation thermique et catalytique d'huile provenant de la pyrolyse de déchets plastiques. Il les compare ensuite à des huiles commerciales comme le kérosène, le diesel, ou le gazole. La figure 6, qui représente un chromatogramme du kérosène, montre bien la complexité de ce type de carburant.

Une dizaine d'espèces qui sont majoritaires forment la coupe principale de l'hydrocarbure, et plusieurs autres composés sont présents mais en moins grande quantité.

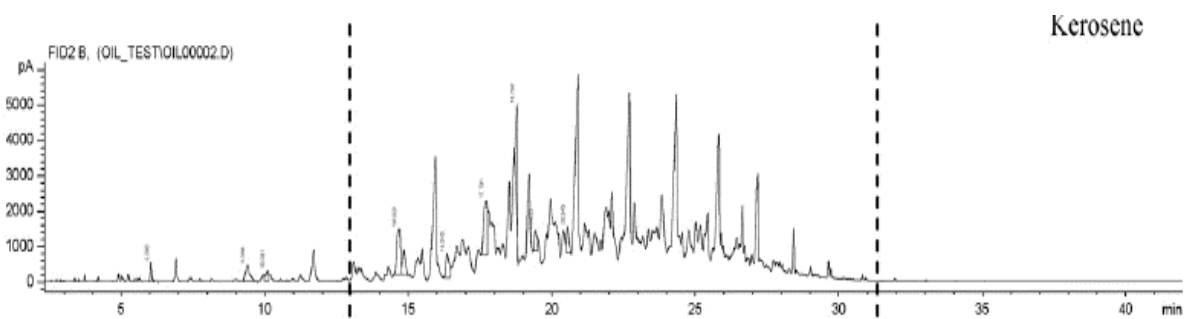


Figure 6 : Chromatogramme du kérosène étudié [28]

Wang *et al.* [29] ont étudié la pyrolyse d'un hydrocarbure du même type qu'un kérosène, le ZH-100, à différentes pressions. Celui-ci est composé majoritairement d'alcane, allant du décane à l'hexadécane, en passant par le dodécane ou le 2-méthyl-undécane. Sa masse molaire vaut 154,6 g/mol. C'est un mélange qui se révèle donc complexe à étudier. Dans cette étude, l'hydrocarbure est décomposé dans un réacteur tubulaire entre 630°C et 670°C pour différentes pressions (1, 15, 25, 35 bar). Le taux de conversion et la quantité des produits gazeux formés sont présentés en fonction de la pression pour différentes températures. Il est observé que le taux de conversion et la quantité des produits augmentent avec la température. Mais l'évolution est plus compliquée à expliquer pour une température donnée lorsque la pression augmente. Les valeurs minimales du taux de conversion et de la quantité des produits formés sont observées à la pression de 1 bar, et les valeurs maximales à la pression de 15 bar. Pour les pressions de 25 bar et 35 bar (c'est-à-dire pour des conditions supercritiques, la pression critique étant donnée pour 21,6 bar), les valeurs sont intermédiaires. De plus entre 630°C et 660°C ces valeurs augmentent entre 25 et 35 bar, alors

qu'à 670°C elles diminuent. L'augmentation de la pression n'est pas favorable à une dégradation plus importante dans le cas d'un mélange complexe. A partir des informations fournies, la courbe représentant la quantité de produits gazeux formés en mmol/g.min (quantité en mol de produit par gramme de réactif consommé par minute) est tracée en fonction du taux de conversion en % (Figure 7). Les produits formés par la décomposition de cet hydrocarbure sont essentiellement des produits gazeux dans les conditions d'analyse. Les composés analysés sont l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène, le propane, et des composés en C₄. Il est observé que le méthane et l'hydrogène sont les plus abondants à pression atmosphérique et leur quantité diminue lorsque la pression augmente. C'est également le cas de l'éthylène et du propylène. Au contraire, la quantité d'éthane et de propane augmente avec la pression. L'analyse qualitative des liquides (Figure 8) montre à quel point il est difficile d'appréhender les phénomènes de décomposition des mélanges multi-espèces. Il est difficile de faire la différence entre les composés initialement présents dans l'hydrocarbure et ceux formés par décomposition. **De plus d'après Yu et Eser [27], les produits de pyrolyse ne dépendent pas que des composés constituant le mélange, mais aussi des interactions entre les constituants.**

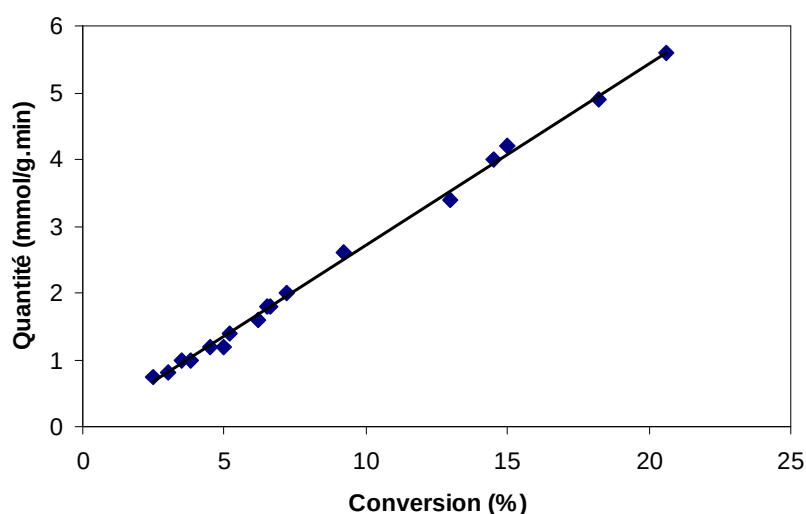


Figure 7 : Quantité de gaz produit en fonction du taux de conversion

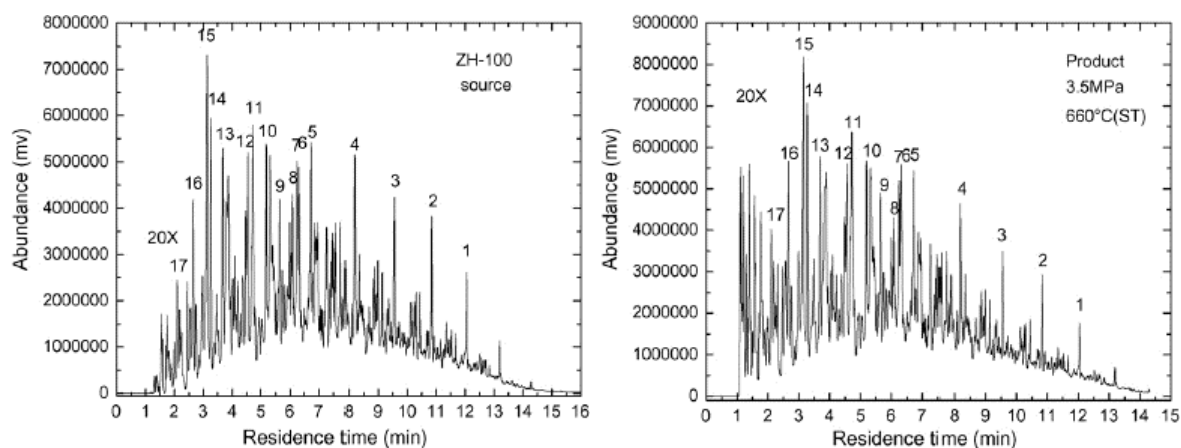


Figure 8 : chromatogramme (GC/MS) de l'hydrocarbure (à gauche) et des produits liquides (à droite) [29]

3. Analyse physico-chimique

3.1. Moyens conventionnels de mesure

Dans ce domaine, il existe de nombreuses techniques instrumentales d'analyse physico-chimique, chacune avec ses avantages et ses inconvénients (Tableau 8). Cette partie fera l'objet d'une présentation des principales techniques existantes et la position de celles utilisées dans ce travail de thèse.

Dans le cas de l'analyse des gaz, différentes méthodes sont utilisées pour caractériser les échantillons analysés.

	Méthode électrochimique	Méthodes électroniques		Méthode thermique	Méthode à champ magnétique	Méthodes spectrométriques			
	conductimétrie électrique	semi-conducteur	ionisation de flamme	catharométrie	Spectrométrie de masse	absorption IR	Absorption UV-Visible	Spectrométrie Raman	Absorption atomique
type de gaz	anhydrides, acides/bases	oxydants / réducteurs	composés organique	gaz de faible masse molaire (H ₂ , CO ₂ ...), conductivité thermique différente du gaz vecteur	tous sauf gaz réactif et instable	CO ₂ , H ₂ O, molécule diatomique non symétriques, polyatomique, hydrocarbures	molécule diatomique, polyatomique, hydrocarbures	tous	éléments chimique (Na, Mn, Mg, P...)
autres types d'échantillon			liquide si couplage	liquide si couplage	liquide si couplage	solide et liquide	liquide	liquide, solide	liquide, solide
temps de réponse	1 à 5 min	10 s	5 à 40 min si couplage	5 à 40 min si couplage	inférieur à quelques minutes, ou 5 à 40 min si couplage	inférieur à quelques minutes	inférieur à quelques minutes	inférieur à quelques minutes	inférieur à quelques minutes
avantages		prix très faible, robuste, petite taille	grande dynamique (10 ⁸), couplage avec CPG, quantitatif si étalonnage	couplage avec CPG, quantitatif si étalonnage	couplage avec CPG ou CLHP, quantitatif si étalonnage	non intrusif, transformée de Fourier	non intrusif	non intrusive, échantillon sous n'importe quelle forme	mesure des traces (µg/dm ³)
inconvénients	non sélectif, sensible à la température	faible sélectivité, sensible à l'humidité, vieillissement	non sélectif	non sélectif	interférence sur faible masse molaire (< 30 m/z) avec molécules de l'atmosphère	peu sélectif, interférences de bandes d'absorption	interférence de bandes d'absorption	phénomène de fluorescence, émission de corps noir, décomposition de l'échantillon par échauffement	

Tableau 8 : Tableau comparatif des moyens d'analyse physico-chimiques

La méthode électrochimique basée sur la conductimétrie électrique est utilisée dans le cas où les gaz à analyser font varier la conductivité électrique d'un réactif. Le principe est de mettre en contact l'échantillon gazeux avec une solution aqueuse, par exemple par solvation directe en faisant buller le gaz dans la solution. Ensuite il suffit de mesurer la conductivité ionique de la solution. La variation de la conductivité est fonction de la concentration du gaz à doser. Cependant la quantité dosée doit rester faible afin que la variation mesurée soit linéaire (entre 10^{-3} et 0,1% en volume). Cette méthode d'analyse est intrusive et **non sélective**, car elle ne permet pas d'analyser les différents constituants d'un mélange. Les durées d'acquisition sont de l'ordre de quelques minutes. Les principaux gaz étudiés au moyen de cette méthode, sont des gaz donnant des solutions acides ou basiques.

Il existe également différentes méthodes électroniques permettant de caractériser un échantillon gazeux. La mesure peut être réalisée à partir de matériaux semi-conducteurs [30] dits oxydes métalliques semi-conducteurs (SnO_2 , ZnO). Pour cette technologie, le pouvoir oxydo-réducteur du gaz est utilisé dans le but de faire varier la résistance du capteur en fonction de la concentration du gaz. Une autre méthode électronique utilise un détecteur à ionisation de flamme (DIF). Cette technologie permet d'étudier tous les composés organiques ou presque. Le principe repose sur la mesure du courant électrique formé par des ions provenant de la combustion de l'échantillon gazeux dans une flamme air-hydrogène. Ce courant est proportionnel au nombre d'atomes de carbone brûlés. Ce type de détecteur permet des mesures quantitatives dans le cas d'analyse de composés purs, mais uniquement qualitative dans le cas de mélanges. C'est pourquoi ce type de détecteur est couramment couplé à une technique séparative comme une chromatographie en phase gazeuse (CPG/DIF). Ce type de détecteur est utilisé au cours de cette étude en raison de sa réponse aux composés organiques possédant des liaisons carbone-hydrogène comme les hydrocarbures.

Il y a également des méthodes thermiques, citons par exemple le cas du catharomètre. Cette technologie repose sur la variation de la conductivité thermique du gaz en fonction de sa composition. Une résistance est plongée dans un gaz de référence, et une autre est en contact avec le gaz de référence mélangé au gaz à analyser. Ces résistances thermostatées sont montées en pont de Wheatstone et la variation de la résistance est mesurée. Cette dernière dépend de la variation de température entre le gaz de référence et le mélange gaz à analyser et gaz de référence. Il peut mesurer une quantité de quelques pourcent de gaz en un temps inférieur à 10 secondes. Ce type de détecteur n'est pas sélectif, il ne peut donc pas quantifier les constituants d'un mélange gazeux. C'est pourquoi il est souvent couplé à une méthode

séparative telle qu'une chromatographie en phase gazeuse. C'est le cas pour cette étude. Ce type de détecteur sera donc présenté plus en détail dans le chapitre 2, paragraphe 3.1.3.

Il y a ensuite les méthodes spectrométriques qui sont utilisées pour caractériser un échantillon gazeux. Ces méthodes reposent sur les propriétés des gaz à absorber un rayonnement dans le domaine visible, ultra-violet ou infrarouge. Pour cette dernière catégorie [31], il s'agit généralement du domaine du moyen infrarouge ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Les molécules absorbent le rayonnement IR à des longueurs d'onde caractéristiques, et qui sont dues à la mise en rotation des molécules ou bien aux vibrations des liaisons des atomes dans cette molécule (énergies de rotation-vibration mises en œuvre). Le principe de la spectroscopie infrarouge est présenté plus en détail dans le chapitre 2, paragraphe 2.1. Les gaz pouvant être analysés en spectroscopie IR sont ceux composés de molécules polyatomiques ou de molécules diatomiques non symétriques. Les techniques IR existantes permettent des mesures du ppm à 100% de gaz à analyser. La technique est peu sélective du fait de nombreuses interférences de bandes d'absorption pour des gaz de la même famille. Dans le cas de la spectroscopie ultraviolet [32], le rayonnement observé provient des transitions électroniques des molécules après relaxation de l'énergie absorbée. Le principe d'utilisation est le même que celui de l'IR, mais la mesure est réalisée sur l'intervalle 190-800 nm de longueur d'onde. De plus il permet d'analyser les molécules diatomiques comme H_2 par exemple.

La spectroscopie Raman [33] repose sur le principe de l'excitation par laser d'un matériau, qui une fois excité, va se relaxer en émettant un rayonnement analysé par un détecteur adéquat. Ce rayonnement est de deux type : il y a la diffusion Rayleigh, qui est de même longueur d'onde que la radiation incidente, et il y a les radiations Stokes ou anti-Stokes, qui elles font intervenir des variations d'énergie sur les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. La spectroscopie Raman donne des informations sur le type de liaison d'une molécule mais aussi sur la phase cristalline du matériau.

Il existe des méthodes qui utilisent un champ magnétique pour séparer et analyser les échantillons. C'est le cas d'un spectromètre de masse [34] qui ionise les molécules de l'échantillon et qui applique un champ magnétique afin de séparer les ions formés suivant leur masse moléculaire. Ce type d'instrument est présenté plus en détail dans le chapitre 2 car il est utilisé pour les travaux de cette thèse. Cette technique permet l'analyse de tout type de molécules dans la mesure où la masse molaire du composé à analyser est comprise dans la gamme d'utilisation de l'appareil (en général de 30 à 1000 m/z). Elle possède une grande

rapidité de réponse et est très sensible. Cependant elle n'est pas sélective si elle est utilisée seule. C'est pourquoi elle est couramment couplée à une chromatographie en phase gazeuse comme c'est le cas pour cette étude.

La chromatographie en phase gazeuse [35] est un outil important dans l'analyse des gaz. Son intérêt repose dans sa capacité à séparer les différents éléments d'un mélange. Une fois couplée à un détecteur comme ceux présentés ci-dessus, la caractérisation de l'échantillon devient qualitative et quantitative en fonction de l'étalonnage de l'appareil.

Il existe d'autres moyens d'analyse pour des échantillons de nature différente. C'est le cas de la spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique [36]. Cette technique permet d'étudier la présence d'éléments chimiques à l'état de traces et de les doser dans des solutions (quelques mg/litre). Cette technique est quantitative mais nécessite un étalonnage.

La fluorescence X [37] est une technique qui analyse les différents éléments présents dans un échantillon. L'échantillon est en générale solide, mais il peut être broyé, ou dissout. Cette technique analyse les éléments allant du bore ($Z=5$) à l'uranium ($Z=92$). Le principe de fonctionnement repose sur la capacité des atomes à émettre des rayons X afin de se stabiliser lorsqu'ils ont été ionisés.

La diffraction des rayons X [38] est une technique qui identifie la phase cristalline dans un échantillon solide, ou un solide broyé mis sous forme de pastille. Un faisceau de rayon X est envoyé sur l'échantillon, et celui-ci est diffracté sous un angle différent. La mesure de cet angle est caractéristique de la phase cristalline de l'échantillon.

Ces deux techniques de fluorescence X et de diffraction des rayons X ne sont pas applicables pour ces travaux de thèse, mais pourrait être utilisé dans le cas de l'analyse du coke formé lors de la pyrolyse des hydrocarbures [13].

Pour conclure, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été choisie comme technique d'analyse pour les travaux de cette thèse. Les raisons principales qui ont influencé ce choix sont qu'il s'agit d'un moyen de mesure non-intrusif et à dynamique rapide, qui permet une identification et une quantification en ligne, par ailleurs il existe des possibilités de miniaturisation pour adapter le principe en système embarqué.

3.2. Mesure non intrusive par rayonnement infra-rouge

Les points importants pour ce travail de thèse sont de :

- pouvoir détecter et différencier les composés d'un mélange d'hydrocarbures inconnu,
- de les quantifier
- en ligne
- et en phase supercritique ou gazeuse à l'aide de la spectroscopie IRTF.

Dans cette partie seront présentées des publications qui apportent quelques informations sur les différents points évoqués. Il est cependant difficile de trouver dans la littérature, des publications traitant de tous ces points en même temps. **C'est là l'originalité de ce travail de thèse.**

Des études sur l'analyse d'hydrocarbures par spectroscopie IRTF existent. Par exemple Klingbeil *et al.* [39] ont étudié l'influence de la température sur l'absorbance de 12 hydrocarbures (n-pentane, n-heptane, n-dodécane, 2,2,4-triméthyl-pentane, 2-méthyl-butane, 2-méthyl-pentane, 2,4,4-triméthyl-1-pentène, 2-méthyl-2-butène, propène, toluène, m-xylène, et éthylbenzène) entre 25°C et 500°C. Ils fonctionnent avec un spectromètre Nicolet 6700 équipé d'une séparatrice XT-KBr, et d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride). Ils peuvent atteindre avec cet instrument une résolution de 0,09 cm⁻¹. La gamme spectrale utilisée est 2000-10000 cm⁻¹, mais seul la bande autour de 3000 cm⁻¹ sert à l'exploitation des résultats. Les temps d'acquisition sont limités à 2 min, ce qui correspond à 100 balayages pour une résolution de 1 cm⁻¹ et 25 pour la résolution de 0,09 cm⁻¹. Mais à 500°C, le temps d'acquisition est limité à 15 secondes afin de diminuer le risque de décomposition du gaz dans la cellule de mesure. Cette cellule est conçue en acier inoxydable 316L avec des hublots en saphir. Les conditions limites en température et pression pour cette cellule sont de 500°C et 13 bar. L'échantillon est préparé dans un réservoir avant d'être injecté dans la cellule et analysé. Il a été montré que le coefficient d'extinction³ molaire varie en fonction de la température à une longueur d'onde donnée. Cette évolution est approximativement linéaire et varie en fonction de la longueur d'onde (Figure 9).

³ Le coefficient d'extinction molaire s'exprime par la relation suivante pour une longueur d'onde donnée $\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{lC}$ avec A_{λ} la valeur de l'absorbance à la longueur d'onde donnée, l la longueur du trajet optique traversant l'échantillon, et C la concentration de l'échantillon.

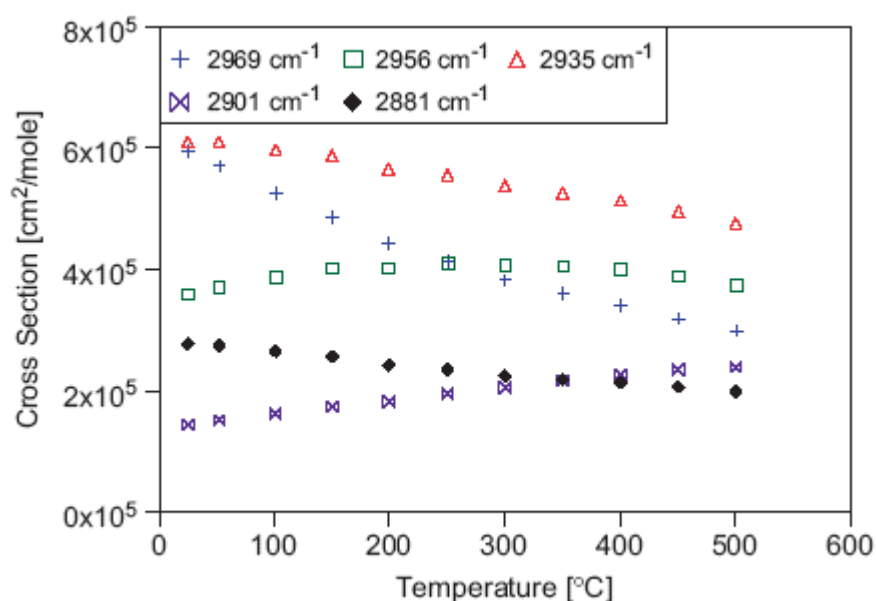


Figure 9 : influence de la température sur le coefficient d’extinction molaire du n-heptane à différentes longueurs d’onde [39]

Arrigone et Hilton [40] ont utilisé la spectroscopie IRTF pour étudier la détection et la quantification d’hydrocarbures imbrûlés issus de la combustion d’un hydrocarbure. Il est précisé que les hydrocarbures peuvent être détectés dans deux régions spectrales de l’infrarouge moyen. Il s’agit de la zone autour de 3000 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison C-H, et entre 700 et 1500 cm^{-1} qui correspond à l’empreinte de la molécule. La mesure infrarouge permet d’identifier les hydrocarbures, mais la quantification est effectuée à partir d’un étalonnage de l’hexane (Figure 10). Il est montré que le spectre infrarouge des échantillons est similaire à celui de l’hexane. La quantification obtenue est donc une mesure de la quantité totale des produits contenant la liaison C-H exprimé en ppm équivalent Carbone (ppmC) à partir d’un étalonnage équivalent réalisé avec de l’hexane. Des mesures sont réalisées avec un spectromètre Bruker IFS 55 à une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$. L’hydrocarbure est brûlé par un brûleur sous la forme d’une flamme de prémélange avec de l’air. Trois débits de carburant sont testés ($8,3 \cdot 10^{-9}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $13,8 \cdot 10^{-9}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et $16,6 \cdot 10^{-9}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) avec toujours le même débit d’air $2 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui représente des richesses de 3.38, 2.03, et 1.69). Des mesures ont été réalisées en grandeur nature sur les gaz émis par des avions commerciaux (Boeing 747 et 777). La concentration de gaz produit est estimée à partir d’une méthode équivalente à celle de l’hexane. Ce travail est intéressant dans le sens où un moyen de mesurer

une concentration d'hydrocarbures en ligne avec la spectroscopie IRTF est démontrée. Cependant il n'y a pas de différenciation des composés présents dans l'échantillon à analyser.

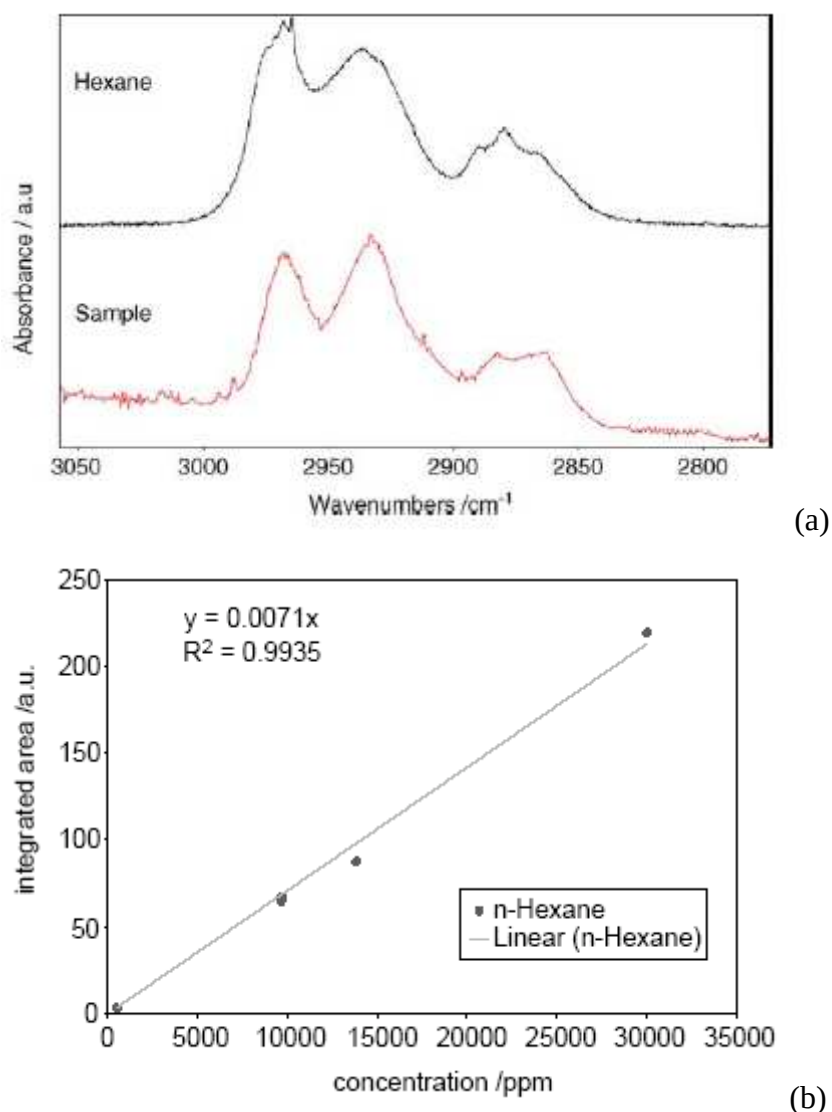


Figure 10 : Similitude entre la mesure de l'échantillon et le signal de l'hexane (a), et courbe d'étalonnage avec la méthode de l'hexane (b) [40]

La quantification par spectroscopie IRTF est utilisée dans divers domaines. Par exemple Marcotte *et al.* [41] utilisent la spectroscopie infrarouge pour quantifier le sucre présent dans des échantillons de bactérie. Le matériel utilisé pour ces travaux est un spectromètre Bio-Rad FTS-25 ou un Digital FTS-7000^e IR équipés d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS. Le nombre de balayages utilisés est de 128 avec une résolution de 2 cm⁻¹. Les échantillons de bactérie sont placés sur une fenêtre en CaF₂ ou en BaF₂ et sont déshydratés de manière à former un film solide. Puis la fenêtre est placée dans l'axe du faisceau infrarouge

pour la mesure. Les régions utilisées pour intégrer la bande d'absorption du sucre et la bande d'absorption de la liaison C-H (représentant la masse totale de l'échantillon) sont la région 970-1182 cm^{-1} et la région 2820-3020 cm^{-1} . Ensuite l'aire des bandes d'absorptions des protéines (amides) basée sur la liaison atomique C-O est déterminée par une méthode des moindres carrés d'ordre quatre sur différentes longueurs d'onde (1800, 1789, 1778, 1767, 1755, 1480, 1474, 1468, 1462 et 1456 cm^{-1}). La quantification est ensuite basée sur la relation entre le rapport des aires sucres/amides et le rapport des quantités sucres/protéines, ou bien sur la relation entre le rapport des aires sucres/CH et le rapport des quantités sucres/masse totale (Figure 11).

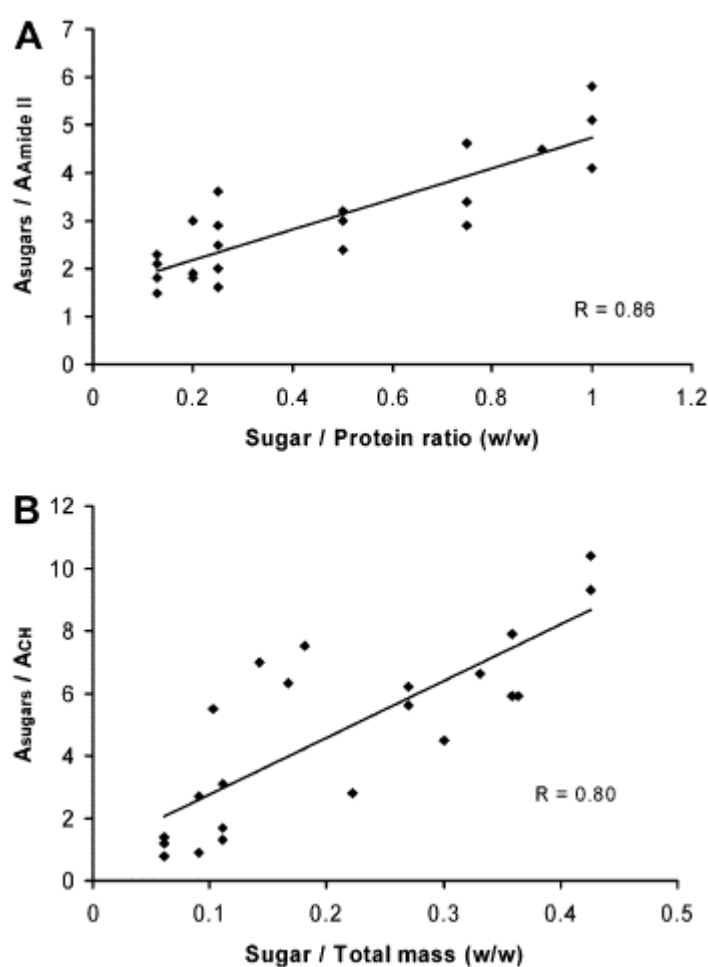


Figure 11 : Courbes de calibration du rapport sucres/protéines (A) et du rapport sucres/masse totale (B) [41]

Ce procédé de quantification est utilisé ici car les échantillons possèdent deux éléments de nature différente, qui absorbent à des longueurs d'onde différentes. Il est donc possible de travailler avec le rapport des aires de ces éléments. Or ce procédé n'est pas applicable dans les

conditions actuelles du travail de recherche. Il est également possible de discuter de l'utilisation d'une droite pour montrer l'évolution des points mesurés, étant donnée la forte dispersion de ces points autour de la droite.

Van de Voort *et al.* [42] et Al-Alawi *et al.* [43] quantifient l'humidité présente dans les lubrifiants. Le matériel utilisé est spécifique à leur besoin, car il s'agit d'un spectromètre ABB Bomem WorkIR connecté à un passeur automatique Gilson. Le spectromètre est équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycide Sulfate) et le système est géré automatiquement par un ordinateur. L'échantillon est déposé dans une cellule en CaF_2 et l'acquisition est réalisée avec 8 balayages à une résolution de 8 cm^{-1} . Les échantillons de lubrifiant sont mélangés à de l'acétonitrile sec pendant 20 min, puis la solution passe dans une centrifugeuse afin de séparer les huiles de la phase acétonitrile qui constituera l'échantillon à analyser. La calibration de l'eau est réalisée sur une gamme donnée (300-2100 ppm) et à un nombre d'onde donnée (3676 cm^{-1}) en mesurant l'absorbance du spectre IRTF issu de la différence entre le signal de l'échantillon et d'un signal de référence (acétonitrile sec seul) (Figure 12). Cette méthode de quantification a ensuite été validée avec 58 échantillons. Elle est comparée à une technique déjà utilisée qui est la méthode Karl Fischer (Figure 13). La nouvelle méthode montre une cohérence acceptable avec les valeurs d'une méthode déjà exploitée.

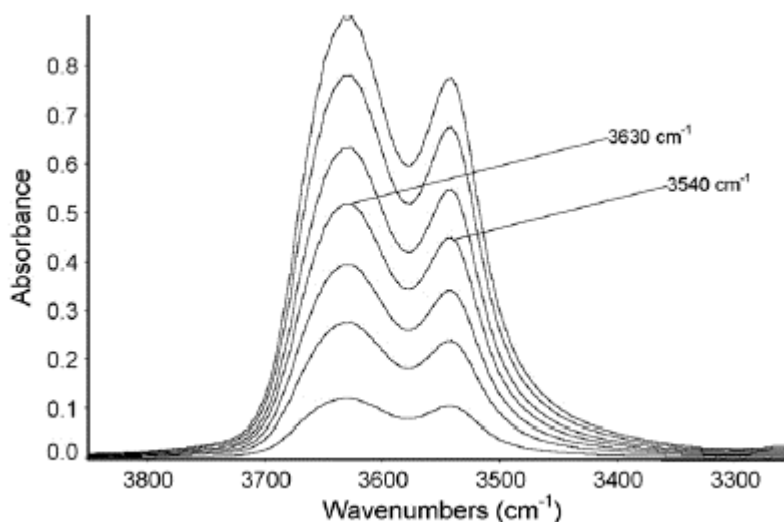


Figure 12 : Evolution de l'absorbance de l'eau dans l'acétonitrile pour une gamme de concentration de 300-2100 ppm [42]

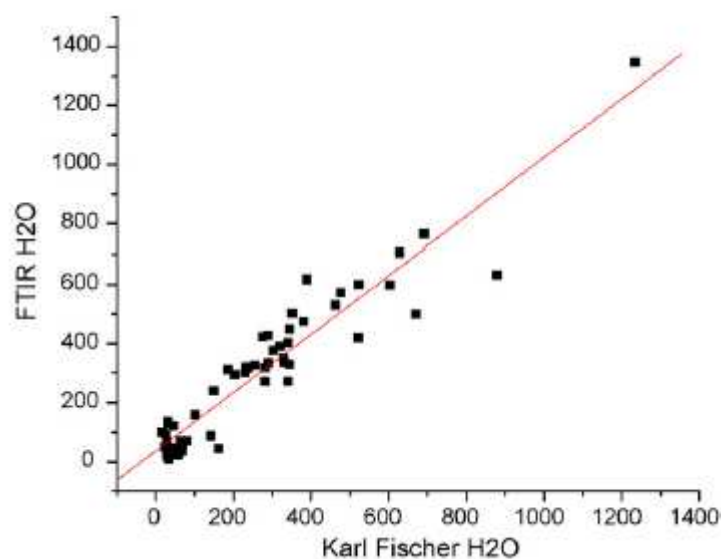


Figure 13 : relation entre la quantification de la nouvelle méthode par spectroscopie IRTF et la méthode Karl Fischer [42]

Cette méthode de calibration repose sur le même principe de quantification que celle envisagée pour les travaux de cette thèse qui consiste à mesurer l'absorbance en fonction de la concentration. Cependant dans cette étude, la méthode est appliquée à un seul composé (l'eau).

Court et Sephton [44] quantifient les produits gazeux issus de la pyrolyse flash de composés organiques. Le matériel utilisé est un spectromètre Thermo-Nicolet 5700 équipé d'un détecteur DTGS. Des échantillons solides de bois sont décomposés à $20000^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ dans un tube en quartz (CDS Analytical Pyroprobe 2500) sous atmosphère d'hélium, et les gaz produit sont introduits dans une cellule de mesure (CDS Analytical Brill Cell). Des courbes de calibration de l'eau, du dioxyde de carbone et du méthane ont été réalisées pour étudier la pyrolyse flash du bois (Figure 14). Ces courbes sont basées sur la relation entre l'aire d'absorbance et la masse du composé correspondant. La courbe de calibration de l'eau et du dioxyde de carbone est réalisée à partir de la décomposition d'une masse connue de « sodium hydrogencarbonate » dans les mêmes conditions que celles utilisés pour la mesure de l'échantillon de bois. Pour limiter l'erreur due à la présence d'eau et de CO_2 dans l'air, une surpression d'hélium est réalisée dans la cellule. La calibration du méthane est effectuée à partir de la mesure d'un volume connue du gaz. Les nombres d'onde retenus pour ces calibrations sont 3853 cm^{-1} pour l'eau, 669 cm^{-1} pour le dioxyde de carbone, et 3015 cm^{-1} pour le méthane. Cet étalonnage est ensuite appliqué à divers échantillons de bois.

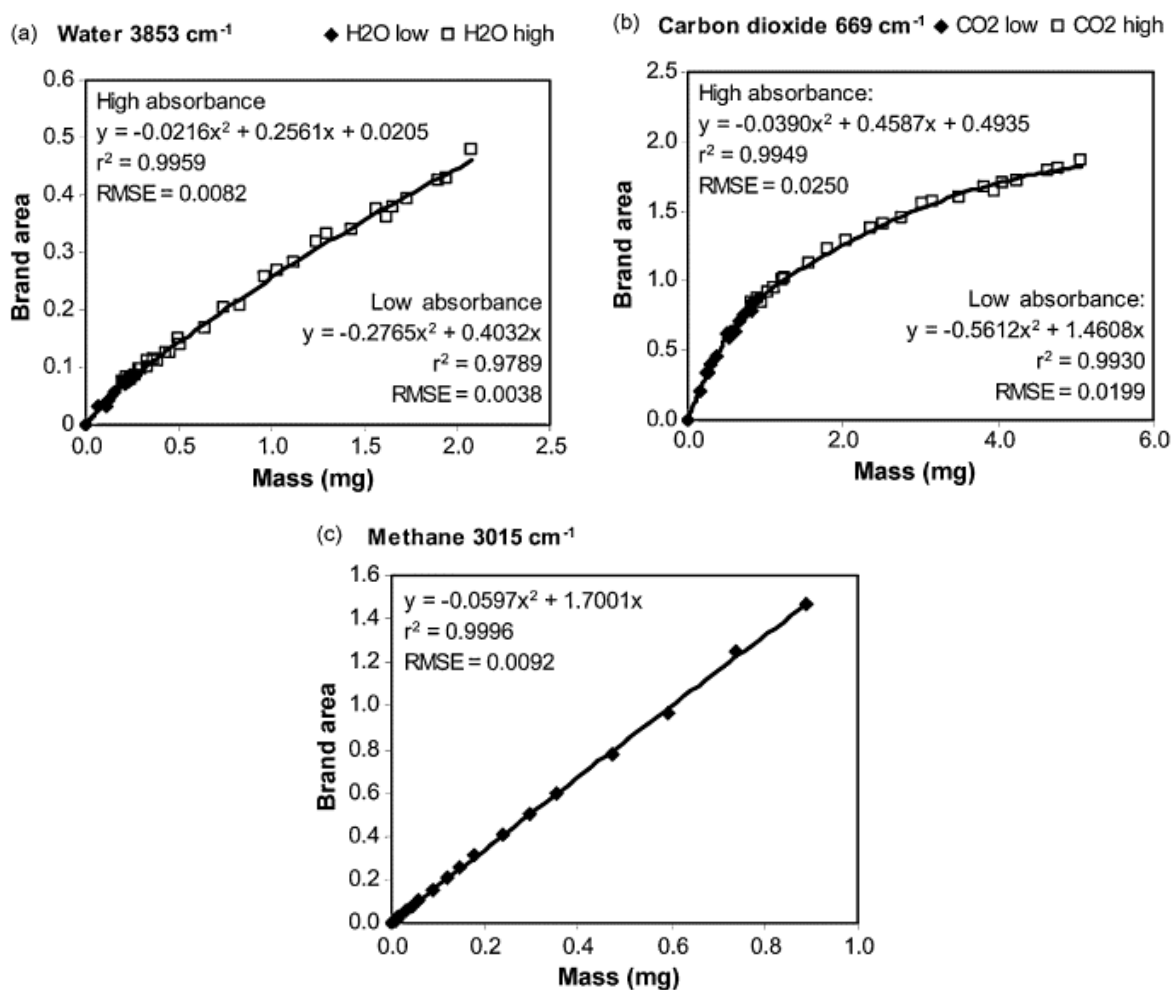


Figure 14 : courbes de calibration de l'eau (a), du dioxyde de carbone (b) et du méthane (c) [44]

Comme pour les travaux précédents, cette étude présente une quantification à partir de la mesure d'absorbance liée à la quantité de produit analysé par une courbe de calibration. Le travail a porté sur trois espèces dont un hydrocarbure (méthane), mais pour l'eau et le dioxyde de carbone la droite d'étalonnage n'est pas linéaire. Avec cette étude, les conditions se rapprochent de celles souhaitées, telles que la quantification d'un mélange issu d'une pyrolyse dont on différencie la quantité pour chaque composé.

L'analyse en ligne par spectroscopie IRTF a été exploitée par Coelho *et al.* [45] dans le but de mesurer l'azote des composés organiques issu des produits agrochimique du commerce comme l'ammoniaque ou d'autres composés azotés (NH₄⁺,...). Un système de génération de vapeur de NH₃ est utilisé et les gaz produit sont analysés en continu par un spectromètre à

transformée de Fourier (Figure 15). Cette technique est une alternative intéressante par rapport aux procédures déjà existantes. Le matériel utilisé est un spectromètre Bruker TENSOR 27 FTIR équipé d'un détecteur DTGS et d'une séparatrice en KBr. La cellule de mesure des gaz est équipée de fenêtre optique en ZnSe (voir Annexe 1 pour les gammes spectrales de différents matériaux). Elle est reliée au dispositif de génération de vapeur composé d'un système de pompage permettant le mélange des échantillons et des composés chimiques, et d'un séparateur de phase qui sépare les liquides des gaz qui sont entraînés vers la cellule par un flux d'azote. Le nombre d'acquisitions est de 10 balayages par mesure avec une résolution de 1 cm^{-1} . La quantification de NH_3 est réalisée pour un nombre d'onde de 967 cm^{-1} et une courbe de calibration est obtenue à partir de solutions standards en mesurant la hauteur du pic d'absorption du composé en fonction de la concentration. Cette méthode est ensuite appliquée à des échantillons commerciaux.

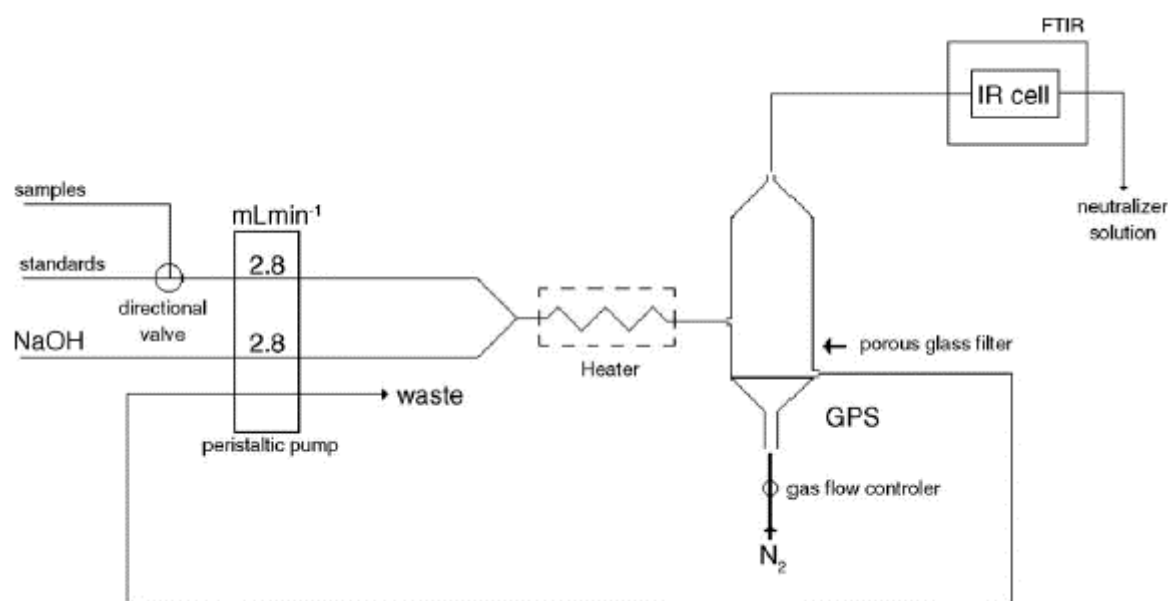


Figure 15 : Schéma de principe du dispositif expérimental [45]

Enfin, il est possible de mentionner les travaux de l'équipe du LCTS (Laboratoire des Composites Thermostructuraux) qui utilisent le FTIR comme outil de quantification. *Feron et al.* [46] étudient la composition de la phase gazeuse de la pyrolyse d'un mélange de CH_4/CCl_4 (90%/10% en Vol.). Ils utilisent pour cela un réacteur CVD basse pression (0,002 bar) couplé à un spectromètre IRTF ou à une microbalance. Le matériel utilisé est un spectromètre Nicolet Magna-IR 550 équipé d'un détecteur MCT. La gamme spectrale analysée étudiée est comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} avec 32 scans et une résolution de 1 cm^{-1} .

¹. Une évolution de l'aire du pic des composés analysés est représentée en fonction de la température qui varie entre 400 et 1000°C. Une analyse semi-quantitative est ainsi réalisée. Cette étude est facilitée par le non chevauchement des espèces à quantifier, de par leurs différentes natures (composés chlorés, carbonés, hydrogénés).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée dans divers domaines et pour des applications variées, mais il est difficile de trouver des travaux réalisés à la fois sur de la quantification et sur des mesures en ligne des produits gazeux de pyrolyse d'un hydrocarbure. Cependant l'élaboration de méthodes de quantification est possible. C'est pourquoi au cours de ce travail de thèse, une quantification en ligne des composés gazeux majoritaires produits par la pyrolyse d'un hydrocarbure dans des conditions supercritiques sera proposée par spectroscopie infrarouge.

3.3. Etude préliminaire

Une étude préliminaire portant sur des mesures en ligne de gaz chaud par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée sur le banc expérimental COMPARER.

Pour permettre des mesures optiques à travers le fluide, une cellule possédant des hublots a été conçue (Figure 16). Elle est raccordée au réacteur chimique en sortie de four. Elle est constituée de deux blocs en inox dont l'un est muni de deux séries de hublots en face à face pour le passage d'un faisceau lumineux et d'un 5^{ème} en partie haute pour une mesure éventuelle de pyrométrie en paroi opposée.

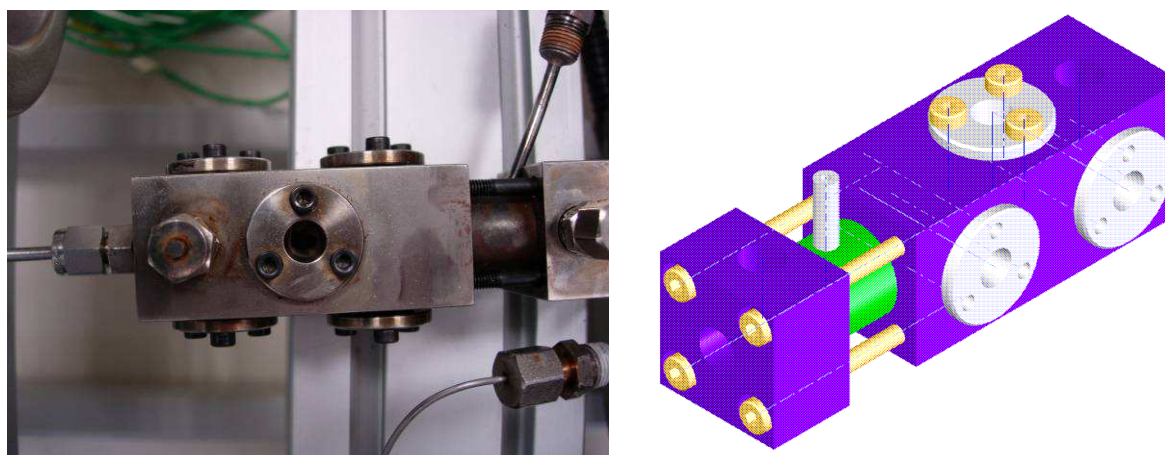


Figure 16 : cellule de mesure optique

Les hublots sont en diamants et ont été approvisionnés aux dimensions du bloc chez la société Diamond Materials. Ils permettent les mesures par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. La gamme du nombre d'onde utilisé ici est de 500 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} . Le diamant a été choisi comme matériau car, d'une part il est transparent dans cette gamme de fréquence, et d'autre part il a été choisi pour ses propriétés mécaniques qui lui permettent de résister aux conditions expérimentales (températures comprises entre 25°C et 600°C environ, et des pressions allant jusqu'à 60 bar).

La visée se fait au niveau des hublots à l'extrémité de la cellule. Ils seront placés le plus près possible de la sortie du four. On peut également observer sur la photo (Figure 16), un tube relié au col du bloc mesure. Un thermocouple y est glissé afin de mesurer la température à l'intérieur du bloc. Celui-ci se trouvant légèrement en aval de l'écoulement par rapport aux hublots et du fait des pertes de chaleur, la température au niveau des hublots est alors supérieure à celle relevée par le thermocouple. Les valeurs de température fournies par la suite, correspondent à celles du thermocouple. L'inconvénient principal de cet instrument est son inertie thermique. Il est difficile de chauffer suffisamment le bloc mesure pour éviter le refroidissement du gaz à l'intérieur de la cellule. C'est pourquoi il est placé au plus près de la sortie du four.

Les mesures ont été réalisées en 2006 par un laboratoire parisien spécialisé dans la spectroscopie. M. Pierre Vasseur, alors doctorant au Laboratoire d'Energétique et d'Economie d'Energie (L.E.E.E.) du pôle scientifique et technologique de l'Université Paris X-Nanterre, est donc venu au laboratoire avec son matériel⁴. Il disposait d'une source et d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Nicolet modèle 550 Magna 2. La source est constituée d'un ruban de tungstène, dans lequel circule un courant électrique, ce qui a pour effet de chauffer le ruban et d'émettre alors dans l'infrarouge. Le montage du dispositif est présenté sur la figure 17.

⁴ La présente étude a notamment été exploitée par P. Vasseur pour sa soutenance de thèse [47].

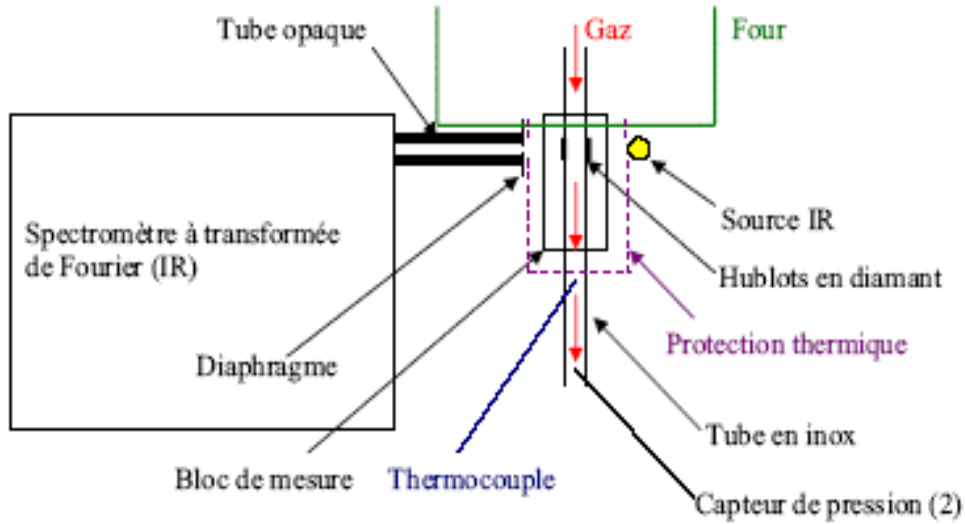


Figure 17 : schéma du dispositif expérimental [47]

Le but de l'étude a été d'analyser différents gaz; ceux principaux que l'on retrouve dans la phase gazeuse des produits de pyrolyse du n-dodécane tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane et le propylène. L'objectif étant ensuite de faire des mesures avec le carburant et d'essayer d'identifier les gaz présents en sortie de four. Des mesures à différentes pressions et températures ont été réalisées (2 bar à 30 bar, 100°C à 600°C).

On obtient par la suite les spectres infrarouges de ces gaz. Or, les analyses ont été réalisées en deux séries. La première série correspond à des premiers tests avec quelques gaz, et la deuxième série finalisait les mesures avec les gaz et également le dodécane. De plus, en raison des plages de température du bloc d'analyse, des analyses en transmission et en émission ont pu être réalisées. Pour soustraire le bruit de fond dû à la présence du CO₂ et de H₂O présent dans l'air, deux mesures de références sont également prises en émission et en transmission avec de l'azote pour remplacer le gaz à analyser. Vasseur [47] exprime alors ses mesures par les expressions suivantes :

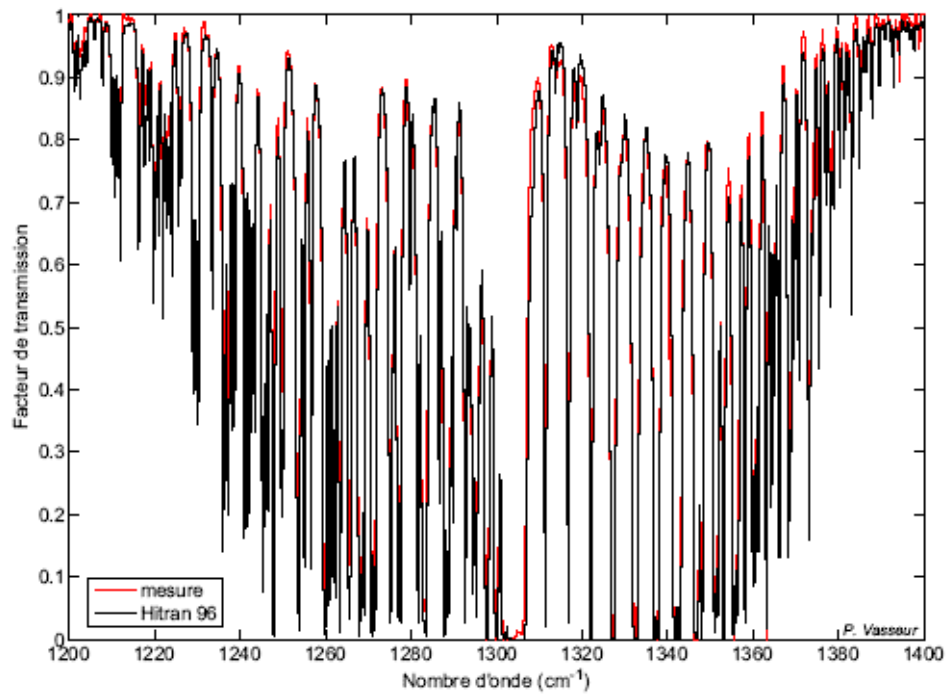
$$\begin{cases} L_{mes.Az.S} = \tau_{Az} L_S + L_{bloc} + L_{Az} \\ L_{mes.Az} = L_{bloc} + L_{Az} \\ L_{mes.Gaz.S} = \tau_{Gaz} L_S + L_{bloc} + L_{Gaz} \\ L_{mes.Gaz} = L_{bloc} + L_{GAz} \end{cases} \quad avec \begin{cases} \tau_{Az} = 1 \\ L_{Az} = 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

avec $L_{mes.Az.S}$ la mesure de référence avec l'azote en transmission, $L_{mes.Az}$ la mesure de référence avec de l'azote en émission, $L_{mes.Gaz}$ la mesure avec le gaz à analyser en émission, et $L_{mes.Gaz.S}$ la mesure avec le gaz en transmission, L_S la luminance émise par la source, L_{bloc} la luminance émise par le bloc mesure, L_{Gaz} la luminance émise par le gaz à analyser, L_{Az} la luminance émise par le gaz de référence, τ_{Az} le facteur de transmission (rapport de l'énergie transmise sur l'énergie incidente) du gaz de référence, et τ_{Gaz} le facteur de transmission du gaz à analyser (1.2).

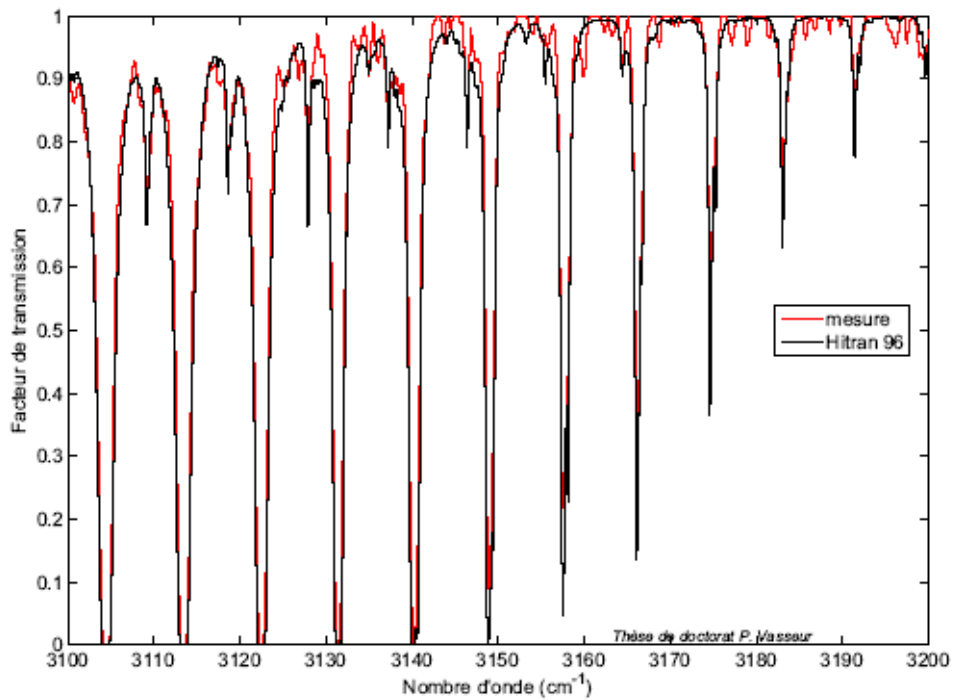
Vasseur [47] en déduit alors le facteur de transmission du gaz par :

$$\tau_{gaz} = \frac{L_{mes.Gaz.S} - L_{mes.Gaz}}{L_{mes.Az.S} - L_{mes.Az}} \quad (1.2)$$

Des comparaisons entre les mesures sur les gaz et la base HITRAN96 sont présentées figure 18. La concordance entre les deux courbes démontre le bon fonctionnement du dispositif expérimental et la faisabilité du système. Cela a été vérifié en effectuant des mesures sur un flux de n-dodécane décomposé. Les spectres d'émission des gaz sont comparés à la mesure du spectre d'émission de l'hydrocarbure dans le but d'identifier des bandes d'absorption correspondant aux produits de pyrolyse gazeux (Figure 19), pour des conditions expérimentales proches. Ces courbes permettent d'identifier des gaz présents dans le flux de n-dodécane décomposé. C'est le cas entre 800 et 1100 cm⁻¹ où les bandes d'absorption du propane (en vert sur le deuxième graphe) sont visibles sur le signal du n-dodécane (en rouge).



(a) de 1200 à 1400 cm^{-1}



(b) de 3100 à 3200 cm^{-1}

Figure 18 : comparaison du facteur de transmission du méthane à 2 bar et 35°C entre la mesure et la simulation avec la base HITRAN 96 [47] a) entre 1200 et 1400 cm^{-1} , b) entre 3100 et 3200 cm^{-1}

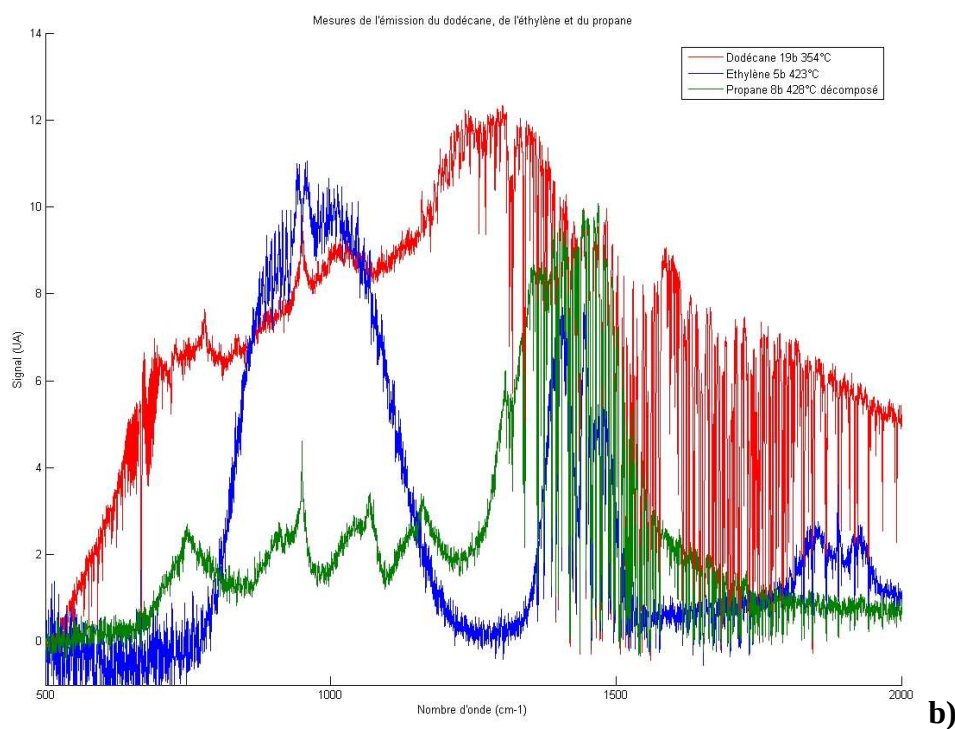
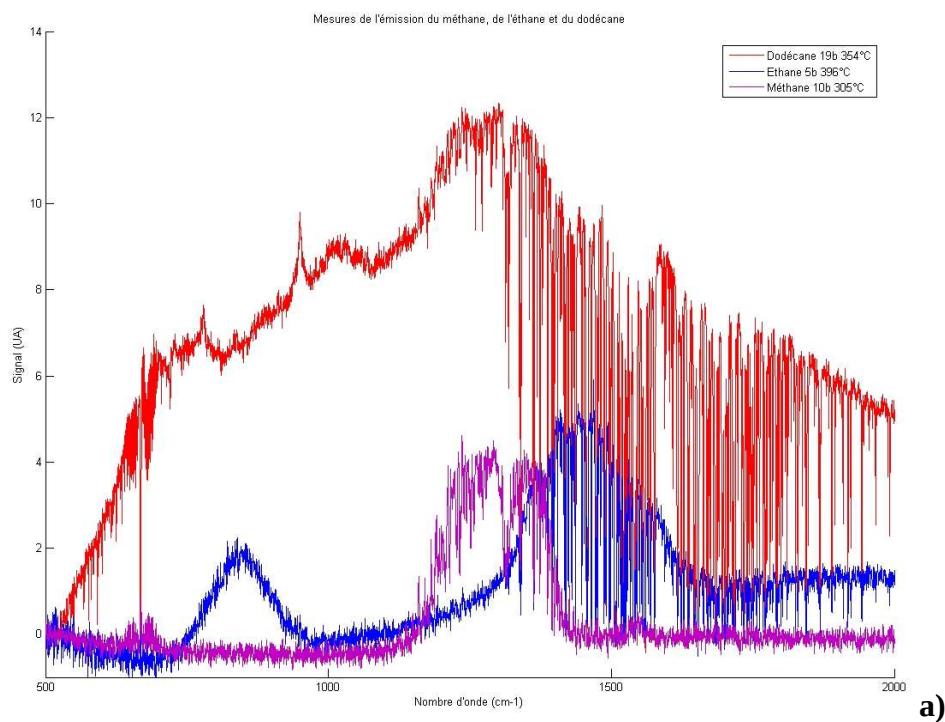


Figure 19 : Spectre d'émission du n-dodécane et des gaz étudiés, méthane et éthane (a), éthylène et propane (b)

L'influence de la pression et de la température a été montrée par Vasseur [47] avec le coefficient d'absorption monochromatique. Ce coefficient donné par Vasseur s'écrit :

$$k_{\sigma,i,P,T}^n = -\frac{\ln(\tau_i)}{C_i \cdot l} \quad (1.3)$$

avec τ_i le facteur de transmission du gaz i à analyser, l l'épaisseur de gaz, C_i la densité volumique du gaz.

Il a été montré par Vasseur que lorsque la pression augmente à température constante, il y a un phénomène d'élargissement des raies du aux collisions entre les molécules (Figure 20). La base des raies s'élargit et l'intensité diminue suivant un profil dit de Lorentz [48] [49] :

$$f_L(\sigma, P, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta\sigma_L}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \delta\sigma_L^2} \quad (1.4)$$

$$\text{avec } \delta\sigma_L = \delta\sigma_L^0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

où $\delta\sigma_L$ est la demi-largeur de la raie à mi-hauteur, σ_0 la position en nombre d'onde de la raie d'absorption, P la pression, P_0 la pression atmosphérique, T la température, T_0 la température standard de 273,15 K, $\delta\sigma_L^0$ la largeur à mi-hauteur dans les conditions standards de P_0 et T_0 .

Cette variation est bien visible lors d'une augmentation de la pression de 2 bar (en bleu sur la figure) à 5 bar (en noir sur la figure). Le phénomène de palier est du à la formule du coefficient d'absorption (1.3) qui ne permet pas le calcul pour une transmission nulle.

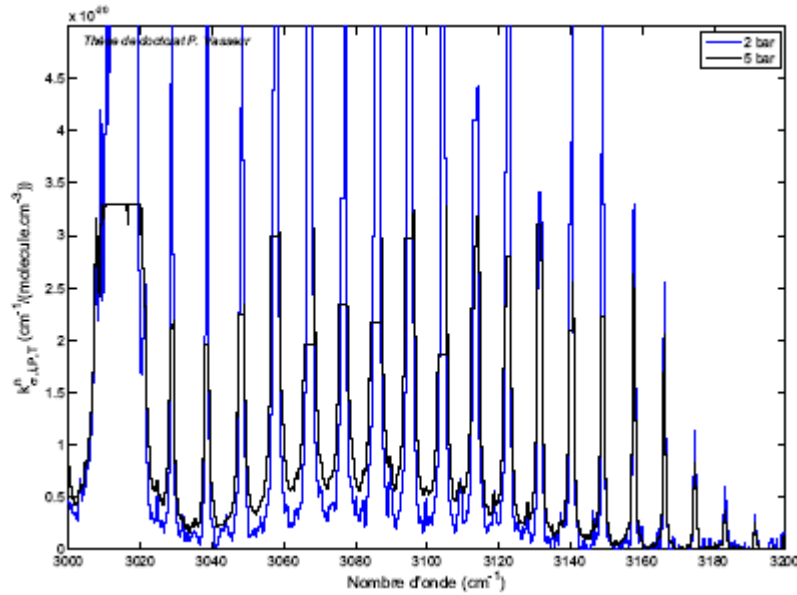


Figure 20 : Influence de la pression sur les raies du coefficient d'absorption du méthane à 35°C [47]

Au cours de cette étude il a pu être mis en évidence l'influence de la concentration à haute pression et à haute température (Figure 21) à l'aide de la base de donnée de HITRAN. L'aire des bandes d'absorption augmente de manière proportionnelle ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$), lorsque la concentration augmente, à pression et température constante. Un étalonnage des espèces gazeuses dans les conditions de pyrolyse est donc envisageable.

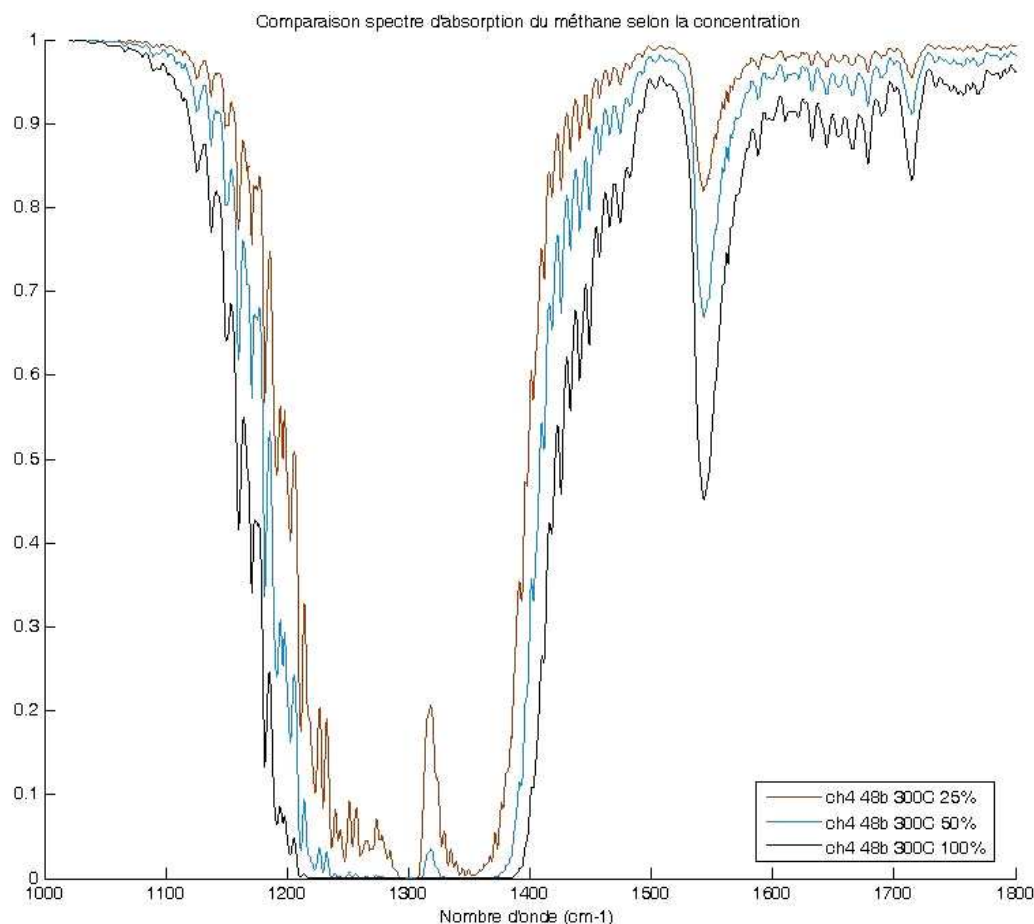


Figure 21 : influence de la concentration sur le spectre de transmission du méthane à 48 bar et 300°C

L'influence de la température entraîne des variations aux niveaux des raies. Dans le cas d'une augmentation de température à pression constante, il a été observé un élargissement des raies suivant un profil dit Doppler du à l'agitation thermique des molécules [48] [49] :

$$f_D(\sigma, T) = \frac{1}{\delta\sigma_D \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\delta\sigma_D} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

$$\delta\sigma_D = \frac{\sigma_0}{c} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = 3,58.10^{-7} \sigma_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.7)$$

où $\delta\sigma_D$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie, T la température, k la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière, m la masse d'une molécule, M la masse molaire, σ_0 la position en nombre d'onde de la raie.

L'intensité des raies où ici le coefficient d'absorption augmentent alors que la base reste la même sans s'élargir (Figure 22).

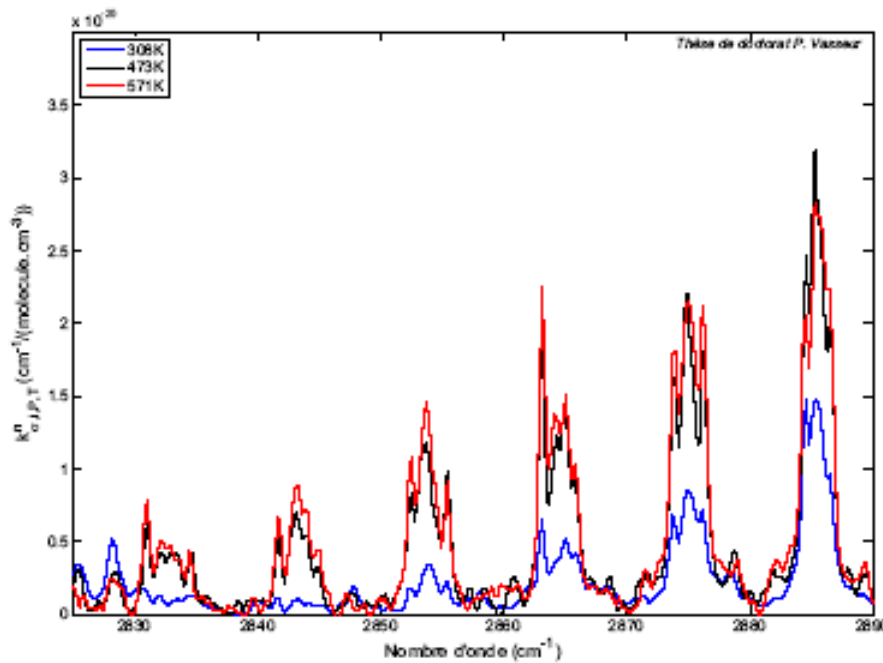


Figure 22 : Influence de la température sur le coefficient d'absorption du méthane à 5 bar [47]

Cette étude a permis de montrer qu'il était possible d'identifier des produits gazeux issus de la pyrolyse d'un hydrocarbure en effectuant une mesure en ligne par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans des conditions de température et de pression élevée. De plus il est envisageable de réaliser des mesures quantitatives avec cette méthode. Une comparaison entre le signal de l'hydrocarbure décomposé et la simulation d'un signal possédant une composition très proche (d'après les analyses CPG) montre des similitudes (Figure 23). La simulation est obtenue en ajoutant les signaux des différents corps purs pondérés par leur fraction molaire mesurée dans le gaz grâce à la CPG. Un facteur de 0,4 est appliqué afin de prendre en compte la fraction de liquide présente dans la cellule de mesure.

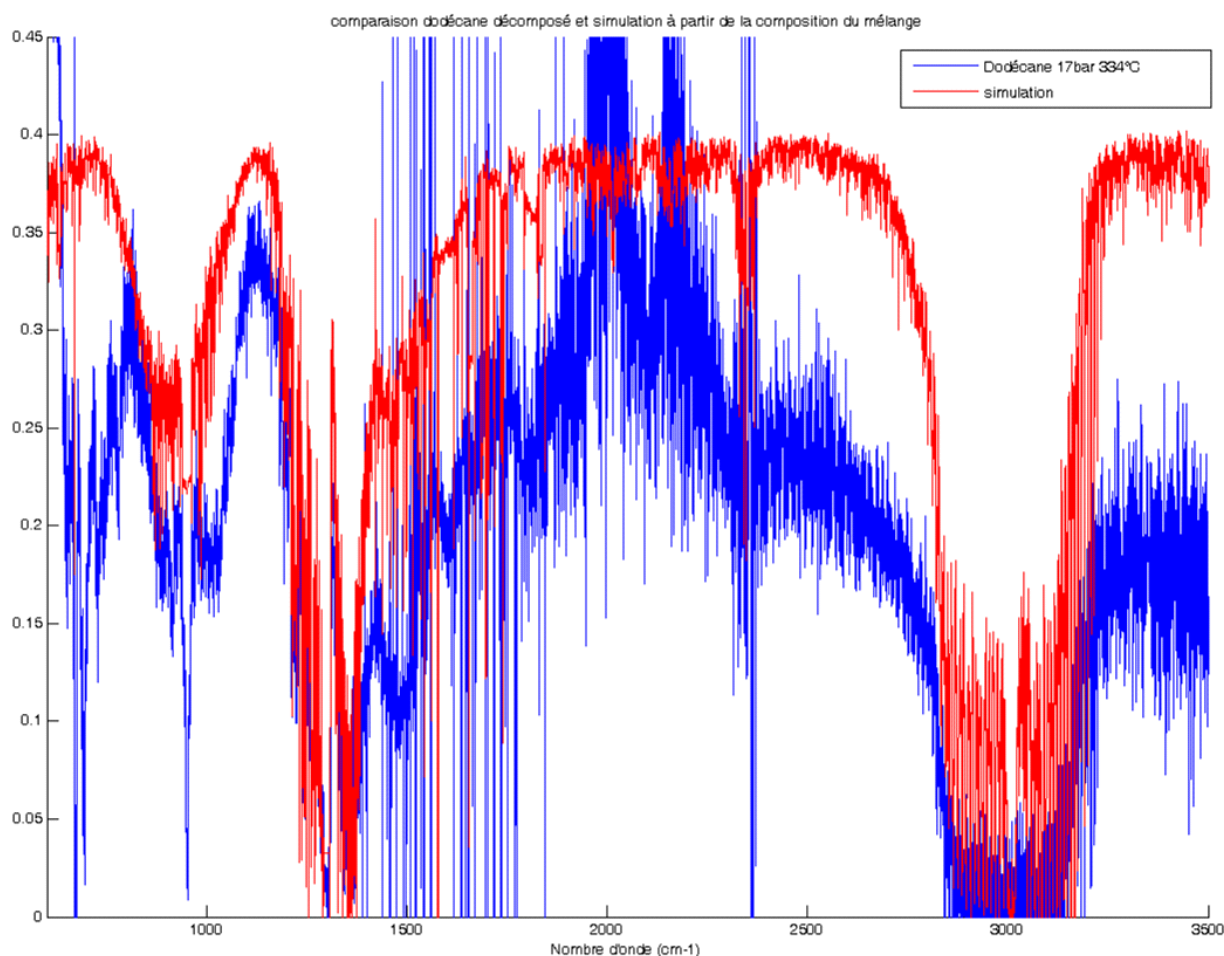


Figure 23 : comparaison de la mesure du n-dodécane décomposé avec une simulation en fonction de la composition du mélange

Ceci montre donc la faisabilité de la méthode mais de nombreuses limitations persistent. Ils sont liés aux problèmes identifiés pendant cette campagne d'étude et sont résumés ici:

Tout d'abord il y a le refroidissement du fluide au niveau de la zone de mesure, en aval du four et dans la cellule de mesure. Cela est dû en partie à un profil de température du four décroissant dans la zone de sortie, et aussi à la masse importante de la cellule qui est donc difficile à chauffer. Ces inconvénients limitent les mesures en conditions supercritiques du fluide en sortie de four. Pour obtenir ces conditions il aurait fallu augmenter la température de consigne du four et sortir des limites de sécurité fixées. Les conditions supercritiques n'ont donc pas pu être étudiées. Les solutions envisagées seraient de limiter les pertes de chaleur en sortie de four et en diminuant la masse de la cellule de mesure. Ensuite il a été montré la présence d'un signal d'émission de la cellule de mesure lorsqu'elle est portée à haute température. Ce signal doit être enlevé par post traitement en utilisant un signal de référence

adéquat. Il faudrait donc envisager un moyen de masquer le signal d'émission du bloc en utilisant un cache imperméable au rayonnement infrarouge. Il faudra par contre tenir compte tout de même du rayonnement des hublots et vérifier si il peut être négligeable.

La quantification des espèces dans les conditions étudiées était très limitée car il s'agissait d'une reconstitution *a posteriori* du signal moyennant la connaissance de la composition par un autre moyen de mesure (CPG) et de montrer les similitudes. Or l'objectif du travail de cette thèse est précisément d'identifier et de quantifier, en ligne et en transitoire, un mélange d'espèces inconnues, sans l'apport d'une technique extérieure.

La mesure se faisant avec un écoulement permanent du fluide, il n'est pas toujours envisageable de travailler avec une seule phase pour le fluide (supercritique ou gazeux). Selon les conditions expérimentales, l'écoulement peut être diphasique et c'était le cas pour l'étude préliminaire. Il faut donc envisager une perturbation de la phase liquide. Cependant l'écoulement étant laminaire, il est envisageable de viser uniquement la phase gazeuse avec le faisceau infrarouge. Bien que cette situation ne soit pas celle désirée vis-à-vis des conditions réelles de fonctionnement.

La dernière limitation répertoriée est l'encrassement des fenêtres optiques de la cellule. Pour des forts taux de décomposition la formation de coke apparaît et il y a un dépôt de composés carbonés qui se forme sur les hublots. Ce dépôt perturbe la mesure en rajoutant un signal supplémentaire.

Dans cette partie, l'influence de la température, de la pression et de la concentration sur le signal des espèces gazeuses à analyser a été montrée. De plus le signal de ces composés est identifiable sur le signal même du n-dodécane décomposé. Il est donc envisageable d'utiliser la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour détecter les espèces souhaitées et pour les quantifier en se basant sur l'évolution du signal en fonction de la concentration du composé. L'enjeu est de savoir sur quelles bandes ou longueurs d'onde il faut réaliser la mesure. De plus il faut également savoir si la présence d'espèces non détectées et non quantifiées perturbent la mesure.

4. Conclusions

Le statoréacteur permet les vols à très haute vitesse, mais pour que les matériaux résistent à la température, il est nécessaire de refroidir le moteur. Le contrôle du statoréacteur passe donc par la compréhension des phénomènes liés au refroidissement régénératif par le carburant lui-même et par l'étude d'un moyen de mesure et de caractérisation du fluide dans le canal de refroidissement. Le projet COMPARER-1 a donc été mis en place avec MBDA France afin d'étudier la décomposition d'un hydrocarbure (le n-dodécane). Une étude numérique a permis de mettre en place un dispositif expérimental, représentant les phénomènes présents dans le canal de refroidissement. L'influence de la température, de la pression, du débit de carburant et des temps de séjour sur la formation des produits de pyrolyse a été démontrée. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier comme moyen de mesure et de caractérisation en ligne d'un flux d'hydrocarbure chauffé a été choisie, après une étude préliminaire et une recherche bibliographique. Sur cette base, le projet COMPARER-2 a donc vu le jour, et se concrétise par ces travaux de thèse. Les objectifs sont de pouvoir quantifier en ligne et de différencier un mélange d'espèces issues de la décomposition d'un hydrocarbure pouvant se trouver dans des conditions supercritiques. Une étude bibliographique a montré qu'il existait des moyens de quantification et des techniques de mesures en ligne, mais qui ne convenait pas toujours au besoin. Cependant certains éléments montrent qu'il est possible de rendre le projet réalisable. De plus une étude préliminaire a permis de valider la faisabilité d'un moyen de mesure correspondant, malgré la présence de limitations dont il faudra tenir compte.

Chapitre 2 : Le dispositif expérimental.

Le banc expérimental a pour objectif l'étude en laboratoire des phénomènes attendus sur le moteur. Ceci en se rapprochant au mieux des conditions de vol, tout en respectant les mesures de sécurité nécessaires. La pyrolyse d'hydrocarbures est rendue possible dans des conditions de pression allant de 10 bar à 60 bar, de température ambiante jusque 900°C, et des débits de fluide de 0.05 g.s⁻¹ et 0.1 g.s⁻¹. Certaines conditions peuvent être réunies pour étudier la pyrolyse de l'hydrocarbure en phase supercritique. Le dispositif permet un contrôle permanent de ces débits, pressions et températures. Des techniques d'analyse permettent de caractériser le flux d'hydrocarbure décomposé, en ligne grâce à un spectromètre à transformée de Fourier, ou bien hors ligne avec une chromatographie en phase gazeuse couplée à trois détecteurs dont un spectromètre de masse.

Le dispositif (Figure 24) permettant de caractériser le flux d'hydrocarbure chauffé est dérivé de celui utilisé par N. Gascoin [10]. Cependant, pour répondre aux nouveaux besoins, des modifications et améliorations ont été apportées au banc de pyrolyse en vue d'une étude en transitoire. De plus l'apport de deux nouveaux outils tels qu'un spectromètre infrarouge à transformées de Fourier (IRTF) ainsi qu'un spectromètre de masse (SM) couplé à la chromatographie en phase gazeuse (CPG) déjà présente sont des atouts supplémentaires pour l'analyse physico-chimique des produits de pyrolyse.



Figure 24 : Dispositif expérimental COMPAREX

1. Le montage expérimental

Un bref aperçu du banc expérimental est donné dans ce paragraphe afin de donner une vue d'ensemble (Figure 25) du système qui sera ensuite détaillé point par point dans les paragraphes suivants. Le dispositif expérimental est équipé d'un système d'injection composé d'une pompe doseuse volumétrique qui prélève l'hydrocarbure dans un réservoir et d'une électrovanne qui permet l'acheminement du fluide dans le reste du banc. Le débit réglable du fluide est imposé par la pompe. Le fluide s'écoule dans des tubulures en acier inoxydable 316L de diamètre externe 1/8" (diamètre interne de 1,76mm) et est acheminé dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable 316L de diamètre externe 1/4" (diamètre interne de 4,57mm). Ce réacteur traverse un four qui chauffe le fluide et permet de simuler l'effet thermique de la chambre de combustion du moteur. Une armoire électrique permet l'alimentation du four, de la pompe et de l'électrovanne. Elle est équipée d'interrupteurs qui actionnent ces trois éléments et aussi d'un interrupteur d'arrêt d'urgence qui coupe l'alimentation en cas de problème sur le banc. Le fluide s'échauffe et se décompose dans le four. Le fluide est ensuite refroidi en circulant dans un échangeur thermique afin de protéger les équipements aval. La pression de l'écoulement est régulée automatiquement par un système déverseur, composé d'un capteur et d'une vanne pneumatique proportionnelle. Le refroidissement puis la détente des produits de pyrolyse provoquent l'apparition de deux phases, liquide et gazeuse.

Le fluide biphasique est alors recueilli dans un séparateur de phase dans des conditions de pression et de température ambiante. Ce séparateur est équipé de différentes voies qui permettent d'acheminer les phases liquides ou gazeuses du fluide. Une voie équipée d'une vanne recueille les liquides dont la masse est mesurée chaque seconde avec une balance informatisée. Une autre voie achemine une partie des gaz vers un brûleur afin de consommer la majeure partie des gaz produits lors de la pyrolyse de l'hydrocarbure. Cette voie est également équipée d'un clapet anti-retour pour éviter tout retour de flamme dans le dispositif. L'autre partie des gaz emprunte une troisième voie qui se divise en deux pour alimenter les techniques d'analyse. Une voie achemine le gaz vers la cellule de mesure du spectromètre IRTF, et l'autre voie vers l'analyseur CPG/SM. Le gaz est alors analysé par ces techniques afin de fournir la composition de la phase analysée ainsi que la quantité des produits. Chacun des instruments est géré par un ordinateur.

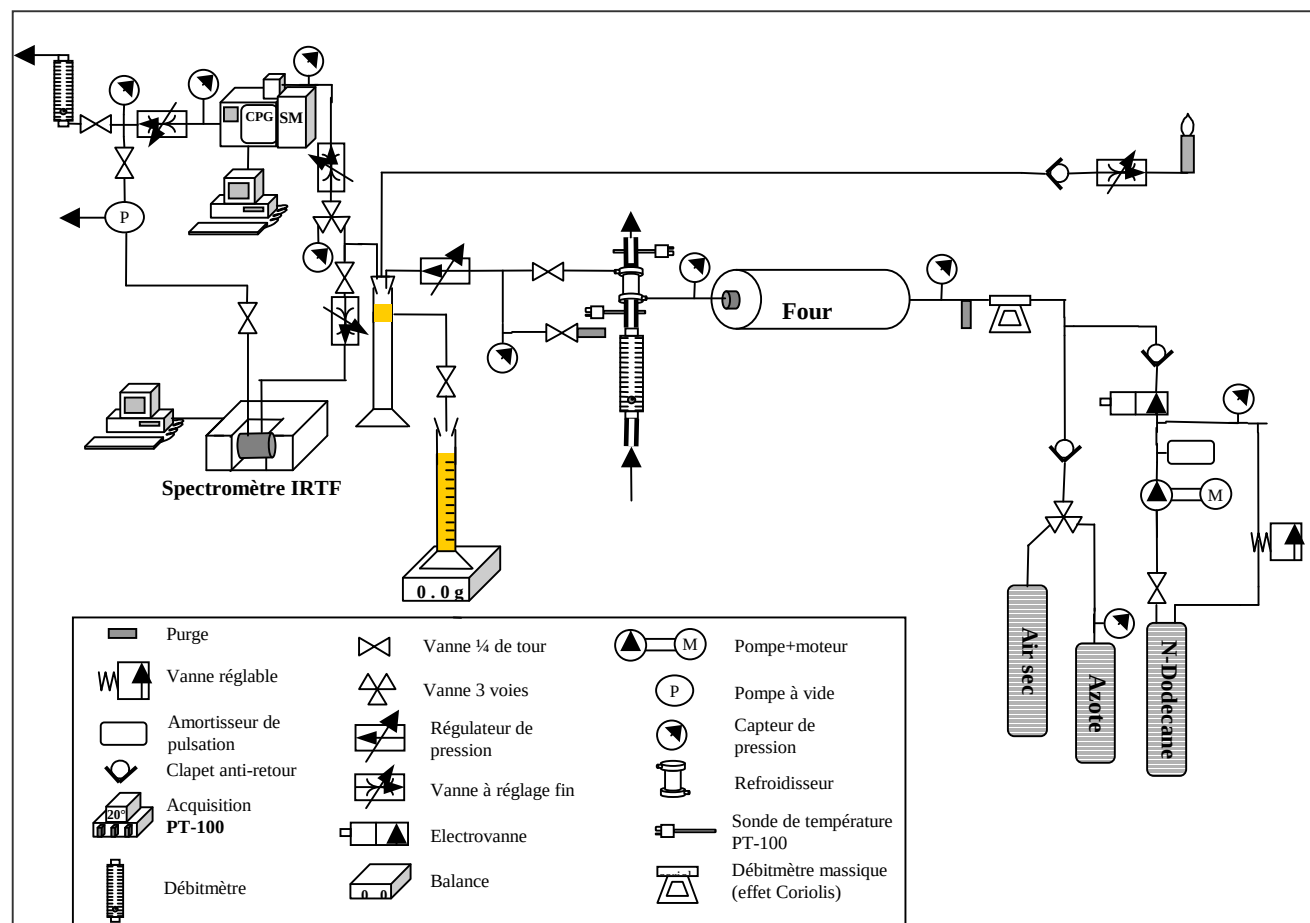


Figure 25 : Schéma général

Le banc expérimental est équipé de différents capteurs dont le signal est acquis grâce à une centrale d'acquisition. Les signaux sont recueillis sur ordinateur et traité par l'opérateur. Des capteurs de pression sont situés en amont et en aval du four, une rangée de thermocouples est disposée dans le four permettant un relevé de la température le long de l'axe de celui-ci. Le débit est mesuré entre le système d'injection et le four à l'aide d'un débitmètre massique à effet Coriolis. Tous ces paramètres permettent un contrôle permanent du dispositif expérimental.

1.1. Le système d'injection

L'injection d'hydrocarbure se fait grâce à une pompe doseuse volumétrique LEWA à membrane métallique et cylindrée variable (type FCMk1). Elle est équipée d'un moteur et d'un variateur de vitesse VARMECA de Leroy Somer (71 VMA A21M ; 250W). L'hydrocarbure est stocké dans un réservoir en verre d'une capacité d'un litre avant d'être prélevé par la pompe (Figure 26). Un cache peut être placé sur le réservoir le cas échéant afin de préserver le carburant de la lumière. Le circuit après la pompe se divise en deux parties. La première (en rouge sur le schéma) constitue une sécurité, grâce à une vanne à clapet réglable en fonction de la pression. Lorsque la valeur de consigne est atteinte, la vanne s'ouvre et le liquide est réinjecté dans le réservoir, maintenant ainsi une pression constante dans le système d'injection, évitant tout endommagement. La deuxième partie (en vert) constitue le cheminement du fluide vers la suite du dispositif expérimental. Un amortisseur de pulsation permet de limiter les variations de pression dues au fonctionnement de la pompe. L'injection du fluide est ensuite contrôlée par une électrovanne ou vanne à soufflet.

En parallèle, un système d'injection d'azote ou d'air (en bleu) est prévu pour pouvoir purger le banc expérimental si besoin.

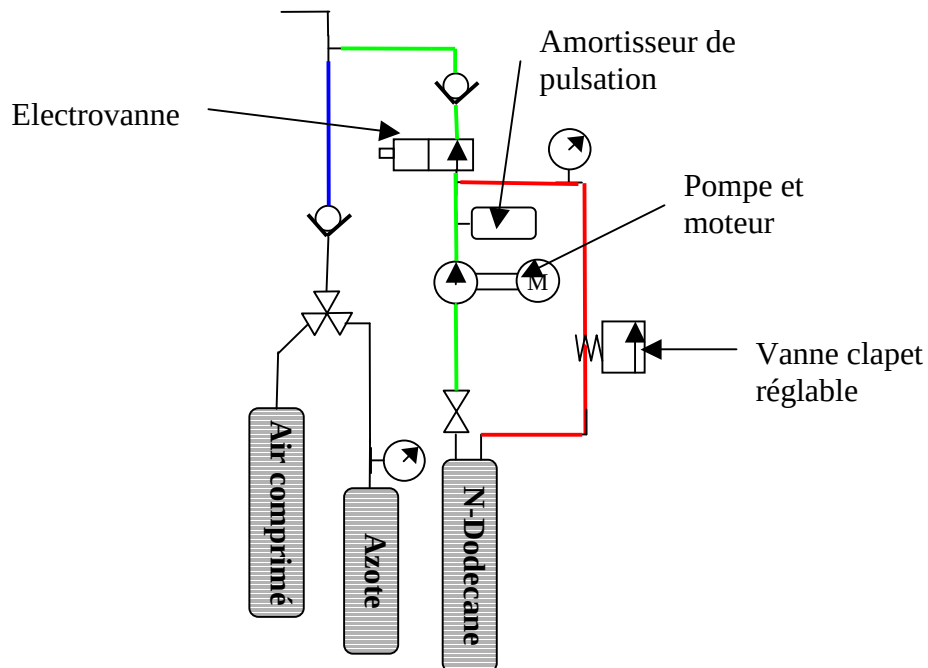


Figure 26 : Schéma de principe du système d'injection

1.2. Le four de pyrolyse

L'élément qui permet de chauffer le fluide est un four (CARBOLITE, STF16-450B) d'une puissance nominale de 6 kW. Il est composé en son centre d'un tube de travail en alumine recristallisée RCA circulaire de diamètre interne 45mm (Figure 27). Ce tube est chauffé par rayonnement à l'aide de 6 éléments chauffants. A l'intérieur de ce tube est disposé le canal de pyrolyse, constitué, selon les cas, d'un tube en acier inoxydable 316L ou en titane de diamètre externe 1/4" et de diamètre interne de 4,35 mm. Des écrous à l'extrémité de ce tube permettent le raccord avec le reste du banc.

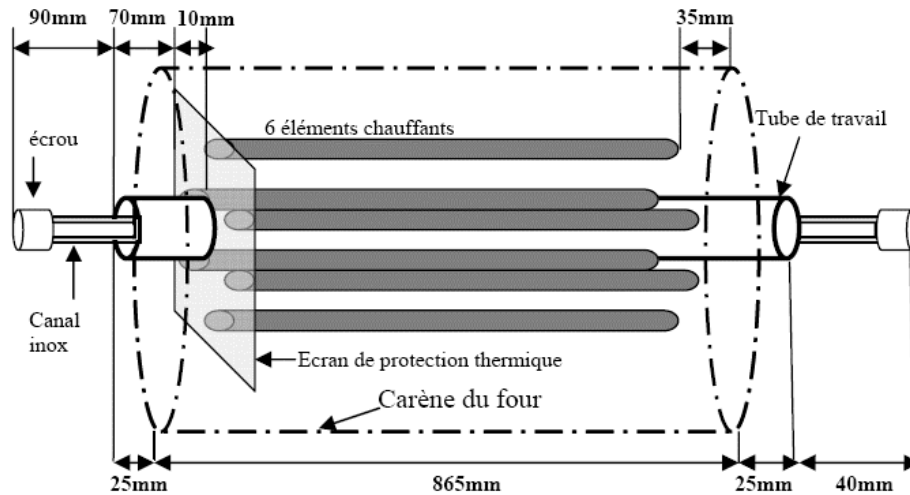


Figure 27: Schéma de principe du four.

1.3. Le refroidisseur

Le refroidisseur est un élément du banc qui a été conçu pour l'application. Dans ce refroidisseur à flux croisé, des spires de fluide chaud s'enroulent autour d'une conduite d'eau (Figure 28). Il est équipé de deux sondes PT-100 qui mesurent la température de l'eau en amont et en aval du refroidisseur.

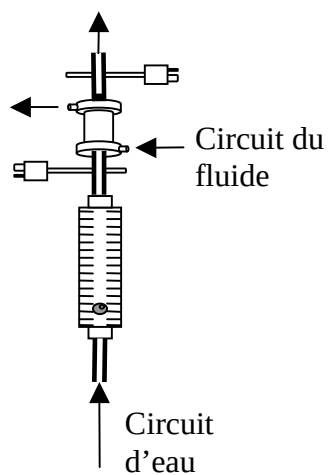


Figure 28 : Schéma de principe du refroidisseur

Le nombre de spires nécessaire pour refroidir le fluide chaud à été évalué par des calculs préliminaires (bilan d'échange global thermique stationnaire sur le fluide chaud, l'eau, le bloc et l'environnement extérieur) [10]. Par exemple, pour un débit de fluide de 20 g.s^{-1} , il a été estimé que 10 spires permettaient d'abaisser la température de 1000°C à 200°C (Figure 29).

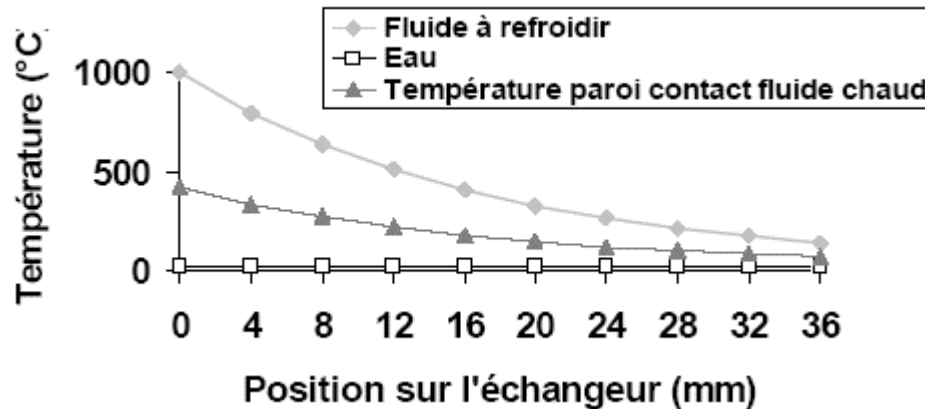


Figure 29 : Répartition de température des fluides dans le refroidisseur [10]

1.4. Le régulateur de pression

Ce régulateur de pression (SAMSON) permet de maintenir une pression stable dans le dispositif de pyrolyse et à une valeur souhaitée. Il est composé de différents éléments qui permettent son fonctionnement. Tout d'abord un capteur de pression prend la mesure de celle-ci en un point du procédé en amont du régulateur. C'est ce qui détermine son mode de fonctionnement (ici en mode déverseur). Le signal du capteur est recueilli par un boîtier de commande qui permet d'afficher la valeur de la pression, de fixer une consigne et de régler les paramètres PID (le gain proportionnel $K_p=20$, le facteur de temps intégrale $T_n=3$, le facteur de temps dérivée $T_v=30$). Un descriptif des réglages de ces valeurs est fourni en Annexe 2. Ce régulateur agit sur un positionneur électro-pneumatique qui actionne une micro vanne constituée d'une tige en acier inoxydable qui obstrue plus ou moins le circuit du fluide. La régulation de pression est alors assurée.

1.5. Le séparateur de phase

Le séparateur de phase a subi plusieurs évolutions. Compte tenu des conditions de pression et de température déjà évoquées au sein du séparateur, une éprouvette graduée classique permet de visualiser le niveau de liquide recueilli. Cependant, le problème du remplissage et de la variation du volume mort de gaz existe. Une solution a été envisagée (Figure 30). Un système étanche d'évacuation des liquides est créé dans la partie haute de l'éprouvette. Un volume d'eau est disposé dans l'éprouvette de manière à ce que sa surface soit légèrement en dessous de l'évacuation. En effet, les produits liquides issus de la pyrolyse ont une densité inférieure à celle de l'eau. N'étant pas miscibles dans l'eau, ils forment une phase surnageante. Ce dispositif permet de maintenir un volume constant de liquide dans le séparateur de phase d'environ 20 mL, mais également un volume mort de gaz réduit et constant (environ 30 mL). Ces paramètres favorisent considérablement l'aspect transitoire du banc, car les volumes morts et donc les temps de séjours sont réduits.

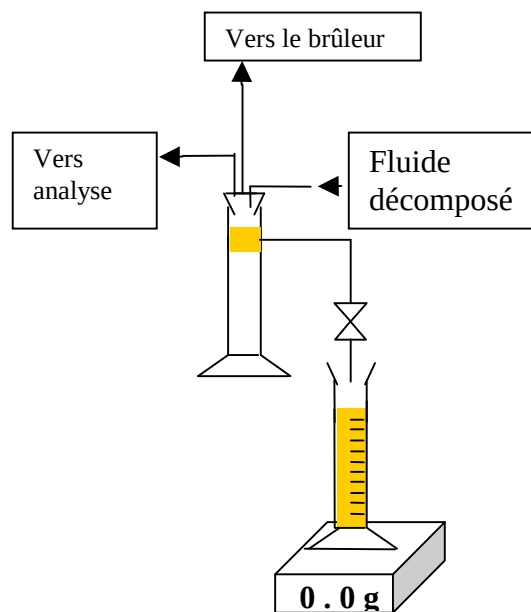


Figure 30 : Schéma de principe du séparateur de phase

Une évaluation du temps de remplissage de ce volume mort de gaz peut être proposée à l'aide d'une équation différentielle. Considérons que le gaz présent initialement dans l'éprouvette soit de l'air, la solution de cette équation est la suivante :

$$C_{gaz}(t) = 1 - e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (2.1)$$

avec C_{gaz} la fraction volumique de gaz dans l'éprouvette, Q le débit volumique initial de gaz (celui-ci dépend du taux de gazéification, mais pour un taux moyen de 50 vol.%, Q vaut $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et V le volume mort qui vaut $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

Pour une concentration correspondant à 99% de gaz, on a $t = -\frac{V}{Q} \ln(0,01) = 3,3 \text{ s}$. Si le taux de gazéification est d'environ 1%, donc très faible, $t = 166,4 \text{ s}$. Si il est de 100%, $t = 1,66 \text{ s}$. Par rapport au système précédent, le temps de renouvellement de la cellule a été divisé par dix car le volume maximum du séparateur de phase était de 300 ml.

L'écoulement de liquide est régulé par une vanne manuelle avant d'être recueilli pour la pesée. Lorsque la gazéification est très avancée il suffit de fermer cette vanne rendant ainsi étanche le séparateur de phase. Les gaz quant à eux sont évacués vers un brûleur et vers les systèmes d'analyse.

1.6. Les voies d'analyse

La voie qui achemine les gaz vers les techniques d'analyse se divise en deux. La première voie (Figure 31) achemine l'échantillon de gaz au sein de la cellule de mesure du spectromètre IRTF. Cette voie est régulée en température à l'aide de cordons chauffants dont la consigne est de 100°C (en rouge sur le schéma). Cela permet de préchauffer le gaz et d'éviter toute condensation dans les tubulures. Une vanne de réglage fin en entrée de la voie et en entrée de la cellule de mesure permettent de réguler l'apport de gaz tout en limitant son refroidissement lors de la détente ; et ainsi obtenir une pression de travail de 50 mbar (comme cela sera justifié au paragraphe 2.3 de ce chapitre). Dans ces conditions de pression, le débit massique dans la voie vers le spectromètre IRTF a été estimé entre $4 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ et $10 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ (Annexe 3). A la sortie de la cellule une pompe à vide à palette, permet préalablement de faire le vide dans la cellule et de créer une dépression permettant le flux de gaz dans cette voie. Une vanne trois voies sur le circuit de gaz permet de pouvoir injecter de l'azote pour purger la cellule.



85

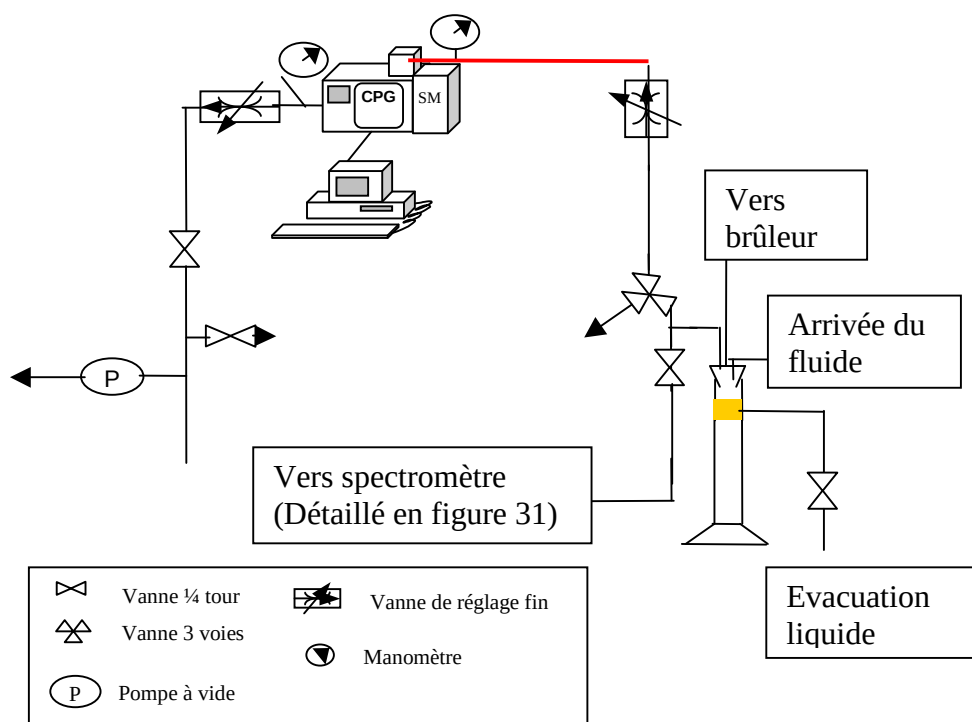


Figure 32 : Schéma de principe de la voie CPG-SM

L'acquisition du spectromètre de masse et la nouvelle disposition ont permis d'optimiser les longueurs des voies de prélèvement. En effet, la longueur de la voie CPG mesure environ 50 cm contre 3 m pour l'ancienne configuration. Cela réduit d'un facteur 6 les temps de séjour des gaz dans ces voies et facilite donc l'étude transitoire de la pyrolyse.

1.7. La ligne du brûleur

La voie qui achemine les produits gazeux de pyrolyse vers le brûleur a été conçue pour minimiser les pertes de charges afin d'être le plus proche possible de la pression atmosphérique dans le séparateur de phase. Avec un débit maximum de gaz de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, la différence de pression entre le séparateur de phase et l'atmosphère n'est que de 50 mbar environ. Il s'agit de la surpression nécessaire pour ouvrir le clapet anti-retour de sécurité.

1.8. Estimation des temps de séjour dans le dispositif expérimental

Une estimation du temps de séjour du fluide dans le dispositif expérimental est réalisée par calcul. Le principe de calcul est donné en Annexe 4.

Plusieurs temps de séjour sont estimés par calcul en fonction des conditions expérimentales (Tableau 9). Quand le débit massique vaut $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, on calcul les temps de séjour pour un taux de gazéification de 0% et de 100%. Cela permet d'établir une fourchette de temps entre le minimum qui peut être estimé et le maximum. Dans le premier cas, la phase du fluide est entièrement liquide. Donc le temps de séjour peut être calculé jusqu'au séparateur de phase. La masse volumique retenue est celle du dodécane ($\rho = 750 \text{ kg.m}^{-3}$), hydrocarbure représentatif de la majorité des carburants. Dans le deuxième cas, le temps de séjour est estimé par calcul avec les expressions ci-dessus dans la partie amont (phase entièrement liquide) et aval du four (phase entièrement gazeuse), mais dans le four, où ont lieu les réactions de décomposition et le passage de la phase liquide à la phase gazeuse, seul un calcul numérique permet de fournir le temps de séjour. On se basera alors sur les valeurs établies dans la thèse de N. Gascoin [10].

De nouveaux calculs numériques ont été réalisés à l'aide d'un modèle intitulé NANCYNETIK [10] sur les temps de séjour dans le canal de pyrolyse. Pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, le temps de séjour calculé varie de 126s à 97s entre 625°C et 750°C . Et pour un débit de fluide de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, le temps de séjour calculé dans le canal de pyrolyse varie entre 76,6s et 60,8s pour des températures comprises entre 650°C et 800°C . Ces valeurs sont intermédiaires par rapport à celles fournies dans le tableau 9. Tout d'abord les valeurs fournies dans ce tableau sont exprimées pour un taux de gazéification nul et pour un taux de 100%. Cela signifie que les températures correspondantes sont faibles pour le taux nul (inférieure à 550°C). Pour la valeur estimée au taux de 100%, les valeurs retenues dans la thèse de Gascoin correspondent à une température maximale d'environ 850°C . Il est donc observé que les estimations du temps de séjour présentées dans le tableau encadrent celles données par calcul numériques. Elles permettent de donner une idée du temps de séjour du fluide dans le canal de pyrolyse car il ne peut pas être mesuré.

		amont	four	aval (four-séparateur)	séparateur	ligne CPG/SM	ligne spectro IRTF	ligne brûleur
	Phase	L	L ou L+V ou supercritique	L ou V	L ou V	V	V	V
m=0,1 g/s	tgaz=0%	18.3	123	21	150			
	tgaz=100%	18,3	40	0.06	0.36	1	5 + 140	2
m=0,05 g/s	tgaz=0%	37	246	42	300			
	tgaz=100%	37	80	0.12	0.72	2	10 + 280	4

Tableau 9 : Temps de séjour (en secondes) estimés en fonction de différents paramètres expérimentaux

Le temps de séjour de la phase liquide est plus important que celui de la phase gazeuse, cela est dû à la masse volumique. De l'injection jusqu'au séparateur de phase inclus, on estime le temps de séjour à environ 312 secondes avec un fluide entièrement liquide, pour un taux de gazéification de 0% et pour un débit initial de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ le temps de séjour est deux fois plus grand.

Pour un taux de gazéification de 100%, les temps de séjour sont beaucoup plus faibles jusqu'au séparateur de phase. Il est estimé à environ 109 secondes pour un débit initial de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ et à 188 secondes pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$. Il faut ajouter respectivement 1 seconde et 2 secondes pour obtenir le temps de séjour de la voie CPG/SM et de la voie du brûleur. Par contre pour la voie du spectromètre IRTF, le temps de séjour est beaucoup plus grand à cause du volume important de la cellule et du très faible débit.

Cette étude sur les temps de séjour donne une vue globale du passage du fluide dans les différents dispositifs du banc expérimental. Celui-ci dépend des conditions expérimentales, mais il peut varier, entre l'injection et le séparateur, entre 60s dans les cas les plus favorables et 320s pour les cas les moins favorables. Par exemple un test de mesure de temps de séjour avec un gaz présenté en Annexe 5 (c'est-à-dire dans un cas le plus favorable), a permis de mesurer une valeur de 63s entre l'injection et la mesure réalisée par le spectromètre IRTF. A ces temps doivent s'ajouter les temps de renouvellement du séparateur de phase (0,4s à 300s). Puis les voies d'analyse sont séparées avec un temps de séjour de 2 à 4s pour la voie CPG et 5 à 10s pour la voie spectromètre IRTF. Sur la voie du spectromètre il faut ajouter le temps de renouvellement de la cellule de mesure qui vaut 140 à 280s.

2. Le système d'analyse par spectrométrie IRTF

L'étude est dirigée vers une analyse en ligne en continu d'un mélange d'hydrocarbures gazeux. Comme il a été évoqué au chapitre 1, le choix s'est porté sur cette technique d'analyse grâce à la possibilité de la technique à s'adapter à la configuration future du moteur. C'est à dire qu'il est envisageable d'utiliser un IRTF embarquable sur le moteur, ce qui n'est pas le cas avec une technique telle que le couplage GC/MS.

2.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction matière-rayonnement. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules sont modifiées. Pour que le rayonnement soit absorbé, il existe une condition nécessaire d'absorption :

$$h\nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.2)$$

avec ν_0 la fréquence du rayonnement incident, h la constante de Planck, et ΔE la différence entre deux niveaux d'énergie caractérisés par des nombres quantiques différents.

Cela a pour effet de modifier l'énergie des liaisons au sein de la molécule et engendre les vibrations et rotations de ces liaisons. Il existe différents modes de vibrations dus à la géométrie de la molécule. Ils peuvent être classés en deux groupes, d'une part les vibrations de valence ou d'élongation symétriques ou antisymétriques (qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison), et d'autre part les modes de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons. Les molécules sont alors assimilées à des oscillateurs harmoniques et la fréquence de vibration dépend de la masse des atomes et des forces de liaison. Un mode de vibration donné est donc caractéristique d'un groupe chimique de la molécule. On parle de spectre résolu de vibration-rotation lorsque les pics du spectre mettent en jeu les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels (Figure 33). C'est le cas pour des molécules à l'état gazeux et à faible pression.

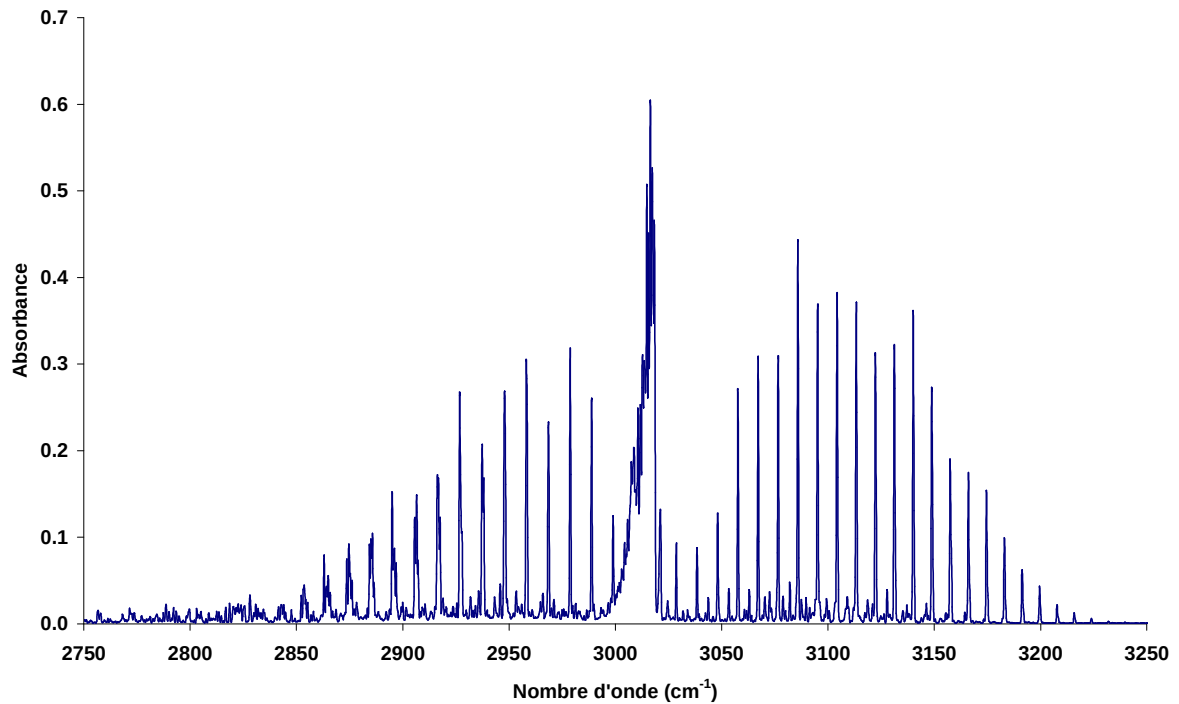


Figure 33 : Spectre de rotation-vibration du méthane à 50 mbar et 0.05 cm^{-1} de résolution

D'un point de vue général (Figure 34), le matériel utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Comme son nom l'indique, le principe est basé sur une transformée de Fourier. Une source émet un faisceau infrarouge (étape 1) qui traverse un interféromètre de Michelson classique (étape 2). Le faisceau traverse ensuite l'échantillon (étape 3) et est analysé par un détecteur (étape 4). Un traitement informatique (étape 5) basé sur une transformée de Fourier transforme le signal obtenu par le détecteur en un spectre infrarouge (étape 6) de l'échantillon correspondant.



Figure 34 : schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF

L'interféromètre de Michelson est composé de deux miroirs plans perpendiculaires, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Une séparatrice semi-réfléchissante (ici en KBr) est située au centre et inclinée à 45° du rayonnement infrarouge incident. Celle-ci sépare le faisceau incident en deux faisceaux vers les miroirs qui les réfléchissent vers la séparatrice. Les deux signaux émergents sont de mêmes amplitudes mais peuvent être en phase ou déphasés selon la position δ du miroir mobile. Le signal ainsi obtenu est appelé interférogramme ($V(\delta)$). Ce signal s'écrit différemment selon le type de source utilisé, or dans le cas présent la source est infrarouge continue d'où :

$$V(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (2.3)$$

C'est là qu'intervient la transformée de Fourier, afin d'obtenir le spectre $I(\nu)$, variation de l'intensité en fonction du nombre d'onde, à partir de $V(\delta)$. La transformée de $V(\delta)$ donne alors :

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2.4)$$

Le calcul du spectre de transmission se fait alors en plusieurs étapes. Il faut d'abord acquérir le signal de la référence c'est à dire sans échantillon (S_0), puis il faut acquérir le signal avec l'échantillon (S_1) et le spectre de transmission est obtenu point par point par le calcul du rapport S_1/S_0 . La transmittance est la capacité d'un milieu à transmettre une énergie incidente. L'absorbance quant à elle est la capacité d'un milieu à absorber l'intensité

lumineuse d'un rayonnement incident. Elle s'exprime en fonction de la transmittance par la formule suivante :

$$A = -\log T \quad (2.5)$$

où T est la transmittance exprimée par le rapport S_1/S_0 .

2.2. Instrumentation

Le matériel utilisé pour l'étude est un spectromètre IRTF **Nicolet 6700** (Thermo Electron Corporation).

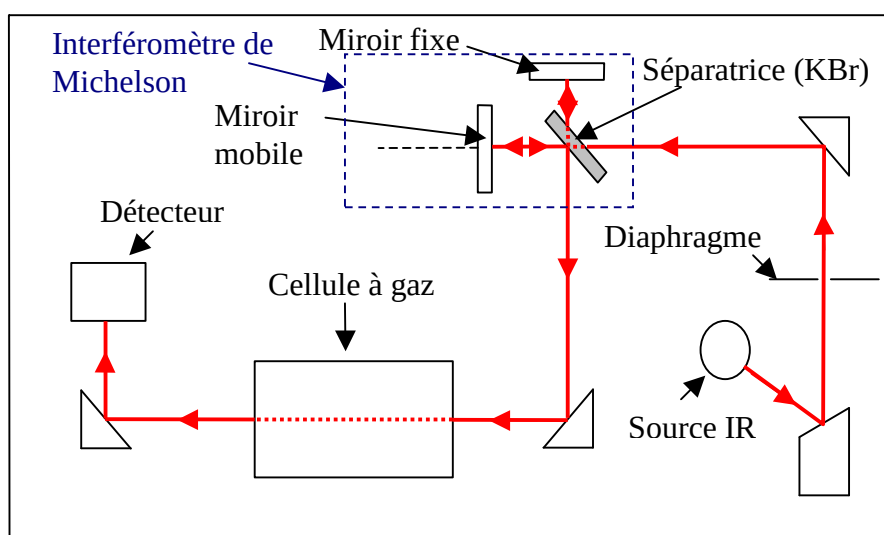


Figure 35 : Schéma de principe du spectromètre IRTF

Le rayonnement, émis par une source infrarouge continue, traverse un diaphragme avant d'être dévié vers l'interféromètre de Michelson grâce à des miroirs. Puis il est dirigé vers la cellule contenant le gaz à analyser. La cellule de mesure est de forme cylindrique et son volume est de 100 cm^3 . Deux raccords en acier inox sont fixés sur le dessus de la cellule pour pouvoir la raccorder au montage expérimental disposant des mêmes types de raccord (Swagelock), créant ainsi une entrée et une sortie. Chacun de ces raccords est équipé d'une vanne pour pouvoir isoler la cellule de mesure. Aux deux extrémités de la cellule sont situées des fenêtres en BaF_2 sur le chemin optique du faisceau infrarouge. Sur l'un de ces raccords est monté un capteur de pression. La cellule est équipée d'un manchon réglé en température, permettant de la chauffer en évitant ainsi une condensation des gaz ou de l'eau. La valeur

pour les études a été fixée à 100°C. Une fois que le rayonnement a traversé cette cellule il est dirigé vers un détecteur. Il s'agit d'un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated TriGlycide Sulfate) qui convertit la chaleur des photons du rayonnement en courant électrique. Ce type de détecteur est modérément sensible et rapide (Annexe 6).

Le dispositif peut également utiliser un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride), mais celui-ci sera consacré au montage permettant une mesure du fluide chaud directement en sortie de four, dispositif qui est présenté dans le chapitre 4.

2.3. La méthode d'étalonnage

2.3.1. Mise au point des réglages du spectromètre.

Différents paramètres importants sont à considérer pour la mise au point de la méthode de quantification. Certains sont directement liés au réglage du spectromètre IRTF comme la résolution, le gain et le nombre de balayage. D'autres comme la température et la pression dans la cellule sont liés aux conditions d'acquisitions des spectres.

La limite de pression dans la cellule de mesure a pu être établie avec l'acquisition du spectre d'absorption infrarouge du propane. En effet, dans la liste des gaz étudiés, le propane est celui qui possède la plus forte absorbance. En se mettant dans les conditions où l'on aurait 100% de propane comme produit de pyrolyse, le signal mesuré ne doit pas saturer le détecteur (Figure 36). Il faut donc régler la pression de manière à ne pas avoir un signal trop fort.

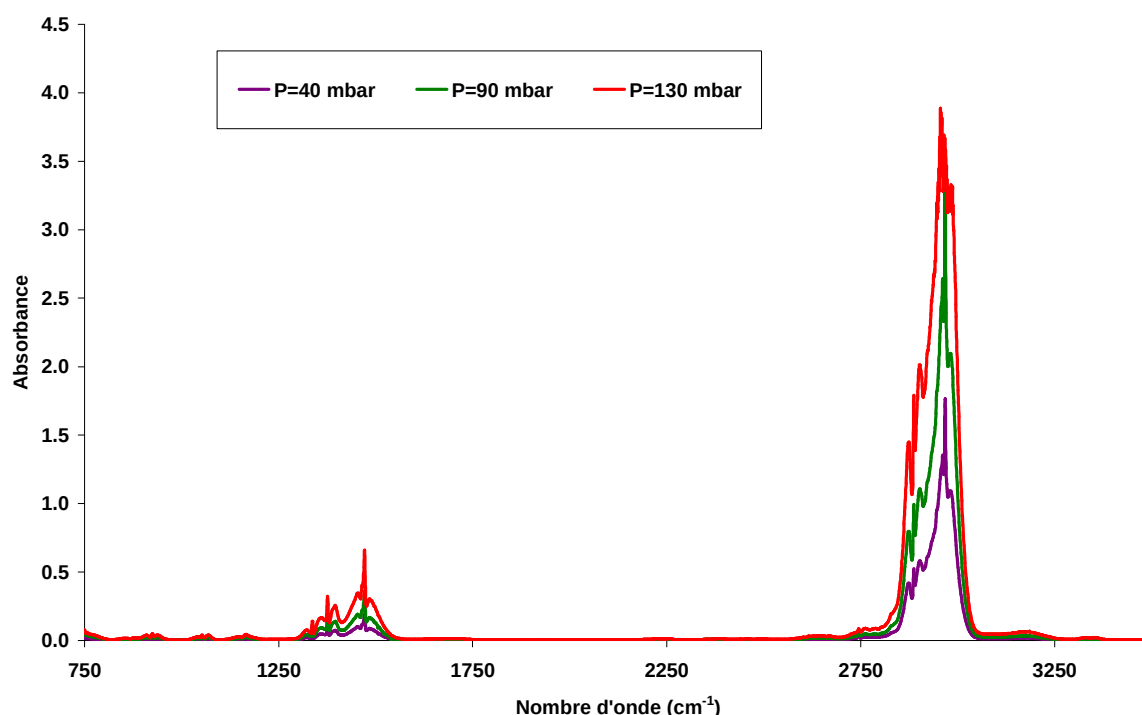


Figure 36 : Influence de la pression sur le spectre d'absorption IR du propane pur

Le seuil de sensibilité du détecteur correspond à une absorbance de 6, dans ces conditions (pour un gain de 1, une ouverture de 17%). Au-delà le détecteur est saturé. De plus pour respecter la linéarité du détecteur pour la majorité des espèces, il est conseillé par le fabricant de ne pas dépasser la moitié de ce seuil. Or à 130 mbar, le maximum d'absorbance du propane est d'environ 3,7. Suite à cette étude, la pression maximale de travail est fixée à 100 mbar. De plus la valeur de la pression partielle d'un produit de pyrolyse étant inférieure au seuil établi, la valeur maximale d'absorbance recommandée ne sera jamais atteinte. Deux pressions ont donc été envisagées pour la méthode de quantification : 50 mbar et 100 mbar.

La température de la cellule n'est pas à négliger. Elle a été fixée à 100°C (Annexe 9) dans le but d'éviter toute condensation de vapeur d'eau et des gaz à analyser et de limiter la désorption des molécules adsorbées sur les parois de la cellule. La faible pression dans la cellule diminue également ce risque.

Les paramètres propres au spectromètre sont le gain, le nombre de balayage ou de « scans », la résolution et l'ouverture du diaphragme. La source infrarouge est un paramètre qui influence aussi la qualité du spectre, mais ici les paramètres d'alimentation de la source ne peuvent pas être modifiés (tension : 11,5 V, courant : 1,4 A). L'effet de ces paramètres sur la qualité du signal infrarouge est évalué dans ce paragraphe. La dynamique de mesure n'est pas observée elle le sera au paragraphe 2.2 du chap4). Le gain est fixé à 1 car au-delà le signal

serait amplifié et le problème de saturation observée avec la pression serait encore plus important. La pression pourrait être revue à la baisse pour palier à cette difficulté. Mais gérer une pression encore plus faible que 50 mbar dans la cellule de mesure n'est pas envisageable. Il faut donc faire un compromis entre le gain et la pression.

Le nombre de balayage correspond au nombre de spectres acquis pour fournir un spectre résiduel d'absorption infrarouge qui est le résultat de la moyenne de ce nombre d'acquisition. Il est important car il intervient principalement dans la durée d'acquisition. Plus le nombre de balayage est important, plus le temps d'acquisition est grand. Il a été observé qu'un plus grand nombre de balayage réduit le nombre et l'intensité du bruit sur la ligne de base dans la zone d'absorption de l'eau entre 3400 et 4000 cm^{-1} et entre 1300 et 2000 cm^{-1} mais n'influence pas l'intensité du signal mesuré. Or sur cette dernière zone, certains composés absorbent. La valeur de 32 balayages a été retenue pour la conception des méthodes de quantification. Mais pour une acquisition en ligne, il est préférable de réduire ce temps d'acquisition. Le nombre de balayage est fixé à 4 pour le fonctionnement en temps réel afin d'obtenir un spectre toutes les 15 secondes environ au lieu de 120 secondes pour 32 balayages (avec le détecteur DTGS).

La résolution est l'aptitude du spectromètre à différencier les signaux de deux raies voisines. Pour le méthane par exemple, qui possède des raies d'absorption fines et proches les unes des autres, la diminution de la résolution diminue l'intensité des raies et ne permet plus de séparer certaines (Figure 37). Les valeurs de résolution (intervalle de mesure recouvrant trois points du spectre) retenues pour la quantification sont 0,5 cm^{-1} et 2 cm^{-1} car au-delà la sélection des zones de quantification est beaucoup moins précise par manque de raies bien définies.

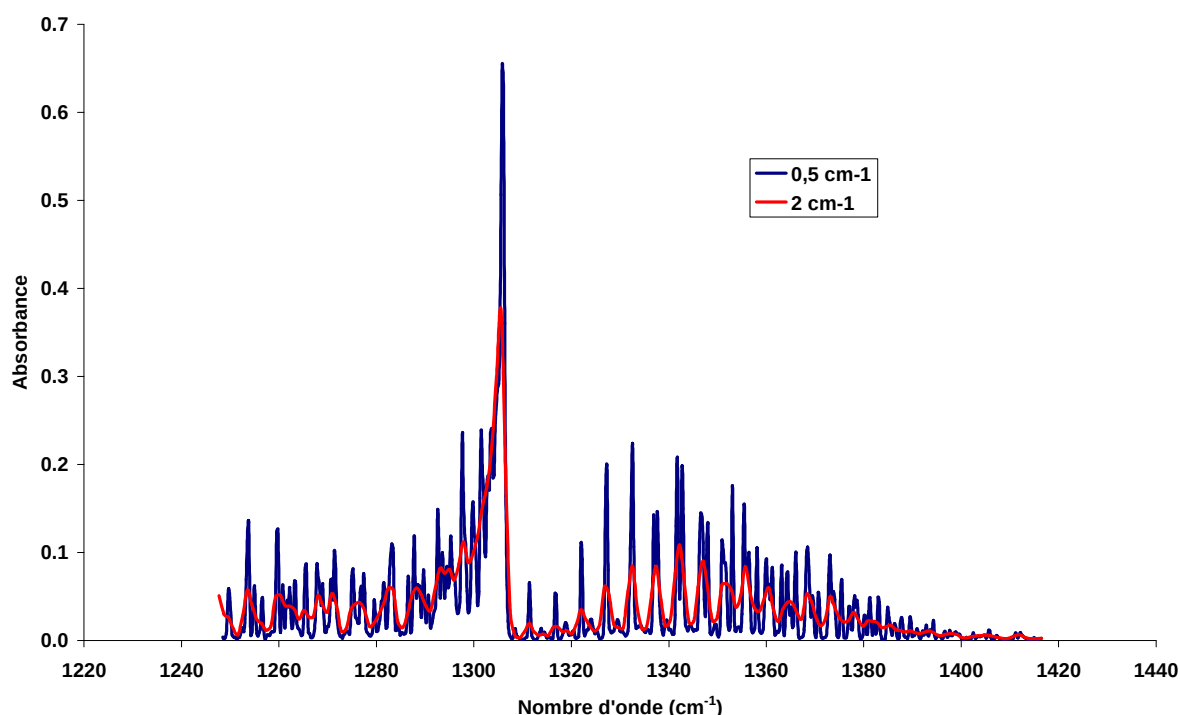


Figure 37 : Influence de la résolution sur quelques raies d'absorption du méthane

2.3.2. Conception des méthodes de calibration

Une quantification avec un spectromètre IRTF est possible si l'appareil est étalonné avec les éléments que l'on souhaite quantifier. Ici il s'agit des gaz légers, et non des composés lourds dont une fraction seulement, due à la pression de vapeur saturante, est observable en phase gazeuse. Ces composés de faible masse molaire sont présents en majorité dans la phase gazeuse lors de la pyrolyse de l'hydrocarbure. Ces gaz sont le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6), le propylène (C_3H_6) et le propane (C_3H_8). L'hydrogène, molécule symétrique diatomique, n'est pas observable en infrarouge. L'acétylène est observée à l'état de trace [10] et n'est donc pas d'intérêt.

La première étape de l'étalonnage consiste à acquérir les spectres étalons des composés. Ces spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes, présentées dans le paragraphe 2.2.1 :

- un nombre de balayage de 32,
- une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et de 2 cm^{-1} ,
- une température de 100°C pour la cellule (température qui évite toute condensation des gaz étudiés ainsi que la vapeur d'eau),

- une pression absolue de gaz de 50mbar environ et 100mbar.

Les cinq gaz approvisionnés chez Air Liquide et initialement prévus pour l'étalonnage sont purs : méthane N35 (99.95%), éthylène N35, éthane N45 (99.995%), propylène N25 (99.5%) et propane N35. Différentes dilutions sont réalisées au laboratoire dans de l'azote N50 (99.999%) et les concentrations choisies sont 5%, 10%, 25% 50%, et le gaz pur 100% (fractions molaires). Les impuretés présentes sont H₂O, O₂, N₂, H₂, C_nH_m selon le type de bouteille.

Soit la fraction molaire $X_i = \frac{n_i}{n_T}$ avec n_i le nombre de mole de l'espèce considérée et n_T le

nombre de mole totale. En résonnant en pression partielle : $X_i = \frac{P_i}{P_T}$ avec P_i la pression

partielle de l'espèce correspondante et P_T la pression totale de l'étalon. Celle-ci a été fixée à 3000 mbar. Donc en fonction de la fraction molaire souhaitée, le gaz étalon est injecté jusqu'à une pression donnée (150 mbar pour 5%, 300 mbar pour 10%, 750 mbar pour 25% et 1500 mbar pour 50%). Puis la bouteille de gaz est complétée avec l'azote jusque 3000 mbar.

L'incertitude sur les fractions molaires dépend donc de la quantité injectée :

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} = \frac{\Delta P_i}{P_i} + \frac{\Delta P_T}{P_T} \quad (2.6)$$

Le capteur de pression affichant une valeur à 1 mbar près, l'incertitude vaut :

$\frac{\Delta X_i}{X_i} = 0,7\%$ pour un étalon dilué à 5% dans l'azote et $\frac{\Delta X_i}{X_i} = 0,1\%$ pour un étalon dilué à

50% dans l'azote. Les étalons conçus sont donc moins précis pour les faibles concentrations.

Le protocole expérimental est le suivant : un vide primaire est réalisé dans la cellule de mesure à l'aide d'une pompe à palette. Le spectre de référence (Figure 38), ou background est acquis dans ces conditions, la sortie et l'entrée de la cellule étant fermées.

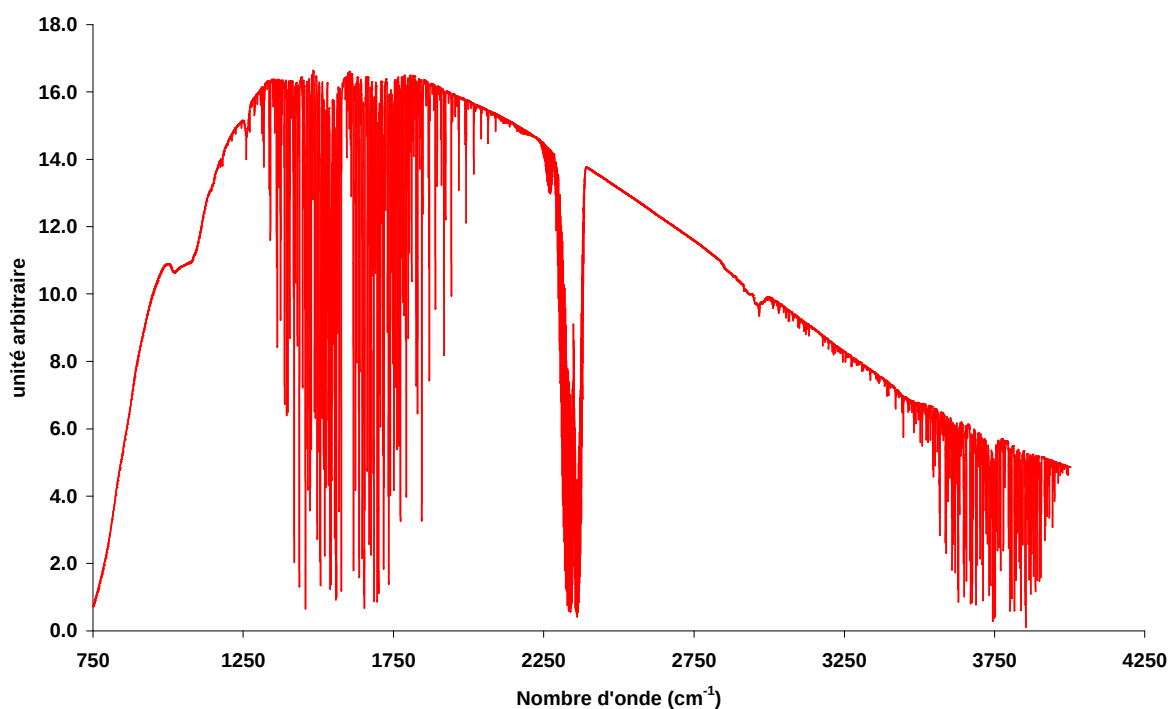


Figure 38 : Spectre référence, ou background

Sur le spectre de référence figure 38 sont visibles les raies d'absorption des gaz présents sur le trajet optique du faisceau, c'est-à-dire ceux de l'atmosphère qui sont analysables en infrarouge : le dioxyde de carbone et l'eau. Entre 1300 et 2000 cm^{-1} les raies présentes correspondent au mode de déformation de l'eau. Entre 2250 et 2400 cm^{-1} , on observe le mode de vibration du CO_2 et entre 3400 et 4000 cm^{-1} on observe le mode de vibration de l'eau.

Puis on injecte l'échantillon de gaz, par exemple du méthane (Figure 39), en ouvrant la vanne d'entrée et en régulant en sortie grâce à une vanne de réglage fin afin d'obtenir la pression souhaitée. Les vannes d'entrée et de sortie sont ensuite fermées et l'acquisition du spectre lancée après quelques secondes de stabilisation. La pression lors de l'analyse varie très peu, de l'ordre de 1 mbar à 2 mbar ce qui signifie que la cellule est bien étanche, et que cette variation est plutôt due aux fluctuations thermiques.

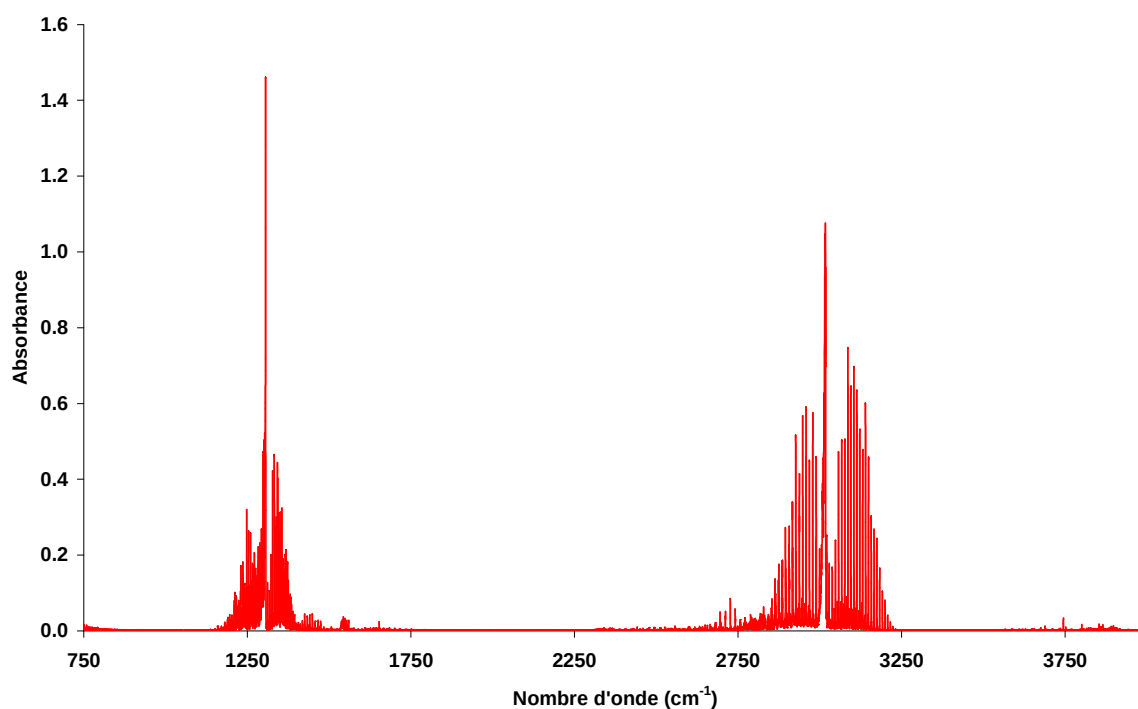


Figure 39 : Spectre d'absorption IR du méthane avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et une pression de 100 mbar dans la cellule

Lorsque l'acquisition est terminée, la vanne de sortie est ouverte afin d'aspirer l'échantillon. De l'azote est injecté dans la cellule plusieurs fois afin de bien la purger. Puis une nouvelle acquisition peut être réalisée. On obtient alors un réseau de spectres pour tous les gaz en fonction de leur concentration (Figure 40).

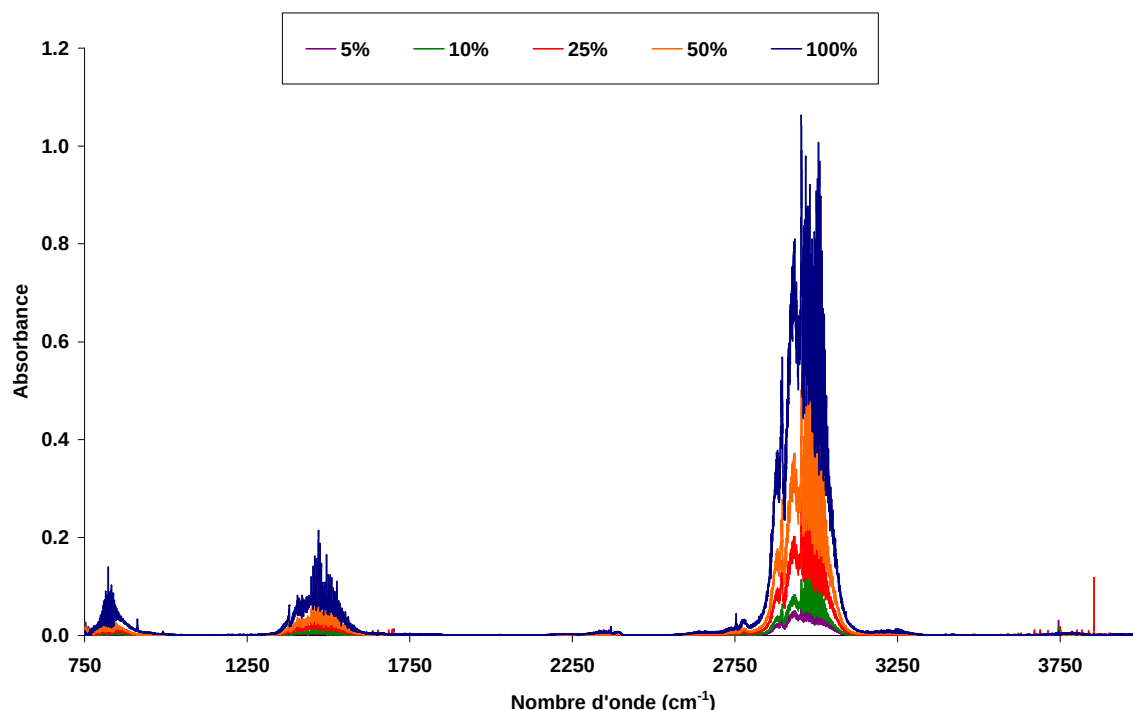


Figure 40 : Spectre d'absorption IR de l'éthane pur (en bleu) et à différente concentration dans l'azote, 50% (en orange), 25% (en rouge), 10% (en vert) et 5% (en violet)

Avec ces spectres il faut maintenant créer une méthode permettant la quantification des espèces. Il existe différentes méthodes permettant la calibration en spectrométrie IRTF [50] [51] [52]. La « Classical Least Squares » (CLS), «Partial Least Square » (PLS), la loi de Beer Lambert, ou la « Principal Component Regression » (PCR) sont les méthodes de bases pour réaliser une calibration. Pour cette étude, la méthode CLS, basée sur ce principe, sera utilisée. Elle prend en compte les interactions que peuvent avoir entre eux les différents composés. Or les espèces qui sont analysées sont de la même famille, alcanes ou alcènes, et vont donc absorber dans les mêmes régions et créer des interférences. C'est pourquoi cette méthode est bien adaptée au besoin. La méthode PLS prend en compte de fortes influences entre les espèces et les déplacements en nombre d'onde des raies. Cette méthode est mieux adaptée dans le cas d'échantillons solides multicomposants. Les autres méthodes ne sont pas adaptées à de l'analyse multicomposants.

Le principe de l'analyse multi composants s'applique ici [31]. Si l'échantillon à analyser est un mélange de plusieurs composés et si il n'y a pas, pour chaque espèce, des points du

spectre où seule une espèce unique absorbe, en admettant l'additivité des absorbances pour chacune des longueurs d'onde, on aboutit à un système d'équations linéaires :

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_{11}C_1d + \varepsilon_{12}C_2d + \dots + \varepsilon_{1n}C_nd \\ A_2 &= \varepsilon_{21}C_1d + \varepsilon_{22}C_2d + \dots + \varepsilon_{2n}C_nd \\ &\dots \\ A_p &= \varepsilon_{p1}C_1d + \varepsilon_{p2}C_2d + \dots + \varepsilon_{pn}C_nd \end{aligned} \quad (2.7)$$

où A_p est l'absorbance du mélange au nombre d'onde p ($p > n$), ε_{pi} est le coefficient d'extinction molaire du soluté i au nombre d'onde p , C_i est la concentration molaire du soluté i , et d l'épaisseur ou le chemin optique traversant l'échantillon.

Ces équations peuvent s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_p \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \dots & \varepsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{p1} & \varepsilon_{p2} & \dots & \varepsilon_{pn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & \dots & C_n \end{pmatrix} \times d \quad (2.8)$$

ou

$$|A| = |\varepsilon| |C| d \quad (2.9)$$

avec $|A|$ la matrice absorbance (dimension $p \times n$), $|\varepsilon|$ la matrice des coefficients d'extinction molaire (dimension $p \times n$), et $|C|$ la matrice des concentrations (dimension $n \times m$).

La matrice $|\varepsilon|$ est obtenue grâce à l'acquisition des spectres étalons, appelés aussi couramment les « standards ». En calculant le rang de cette matrice il est possible de vérifier si toutes les espèces absorbent et interfèrent entre elles puisqu'il y est égal. Le but est d'obtenir la matrice $|C|$, donc la courbe d'étalonnage donnant la concentration calculée en fonction de la concentration réelle, à l'aide d'une application numérique. Cette application est fournie par le logiciel *TQ Analyst* (Thermo Electron Corporation).

Plusieurs paramètres sont nécessaires et sont à intégrer pour l'application :

- la longueur du trajet optique traversant l'échantillon ; celle-ci est connue et vaut 100 mm,
- les composants à étalonner ainsi que l'unité de quantification ; elle sera donnée en % (fraction molaire),

- les spectres des standards avec la valeur de la température et de la pression (en torr) au cours de l'acquisition (il est nécessaire de se retrouver pour l'étalonnage dans les mêmes conditions que pour l'analyse),
- les régions spectrales utilisées pour le calcul numérique.

Ces régions spectrales sont la base du calcul de quantification. Elles sont sélectionnées afin de limiter au maximum les interactions entre espèces. Pour cela, il suffit de superposer les spectres standards des cinq espèces gazeuses à quantifier (Figure 41). Les régions d'absorption les mieux adaptées sont ensuite choisies.

La région spectrale comprise entre 2700 et 3200 cm^{-1} (Figure 42) est une région riche en absorption. En effet la majorité des espèces absorbent sur ces nombres d'onde. Il semble donc très compliqué de choisir une région pour quantifier à cet endroit.

Cependant certaines bandes d'absorption sont isolées et possèdent peu d'interférences avec d'autres espèces (Figure 43). C'est le cas pour l'éthylène entre 1875 et 1950 cm^{-1} , pour le propylène entre 1600 et 1680 cm^{-1} et pour le méthane entre 1250 et 1310 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas les plus intenses des espèces car il s'agit du mode de vibration de valence ou d'élongation de la liaison C=C pour les alcènes, et du mode de vibration de déformation du radical $-\text{CH}_3$ pour le méthane (Figure 42). Mais elles sont retenues pour la méthode car elles sont isolées, ce qui évite toute erreur de quantification dues aux interférences avec d'autres espèces. Pour l'éthane, les bandes d'absorption principale sont superposées aux bandes des autres composés. Il existe cependant une bande entre 800 et 840 cm^{-1} qui est épargnée et qui servira à la quantification de l'éthane (Figure 44)

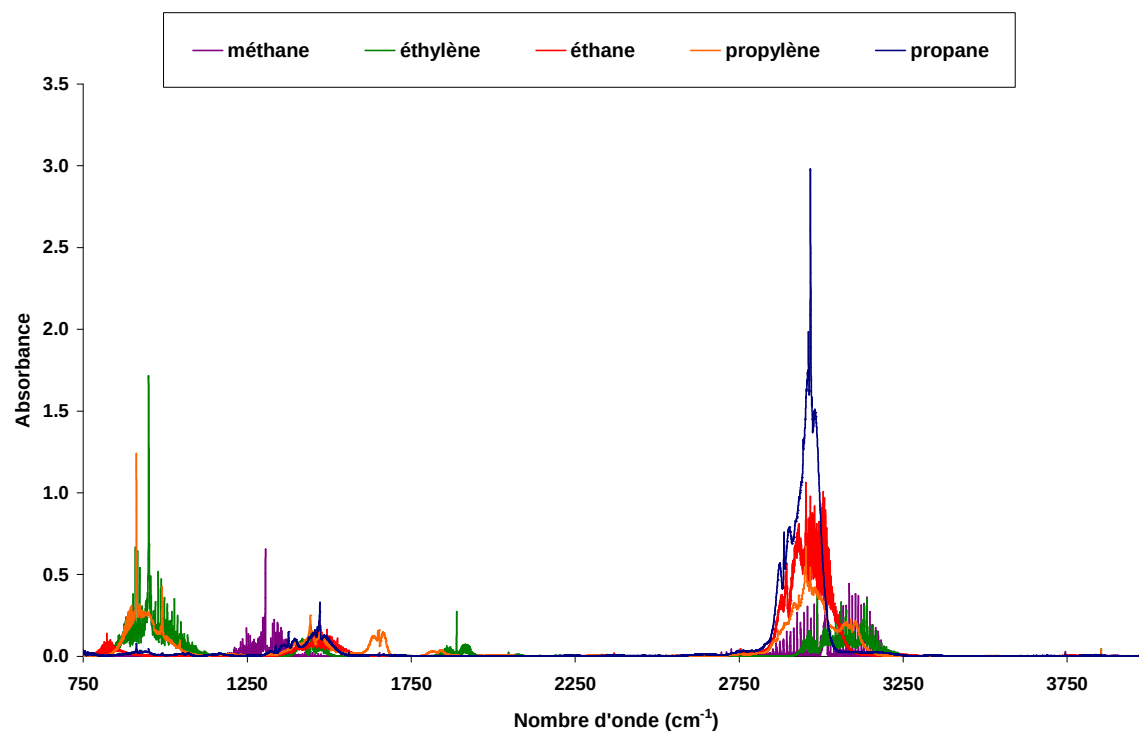


Figure 41 : Spectre d'absorption des standards purs entre 750 et 4000 cm⁻¹

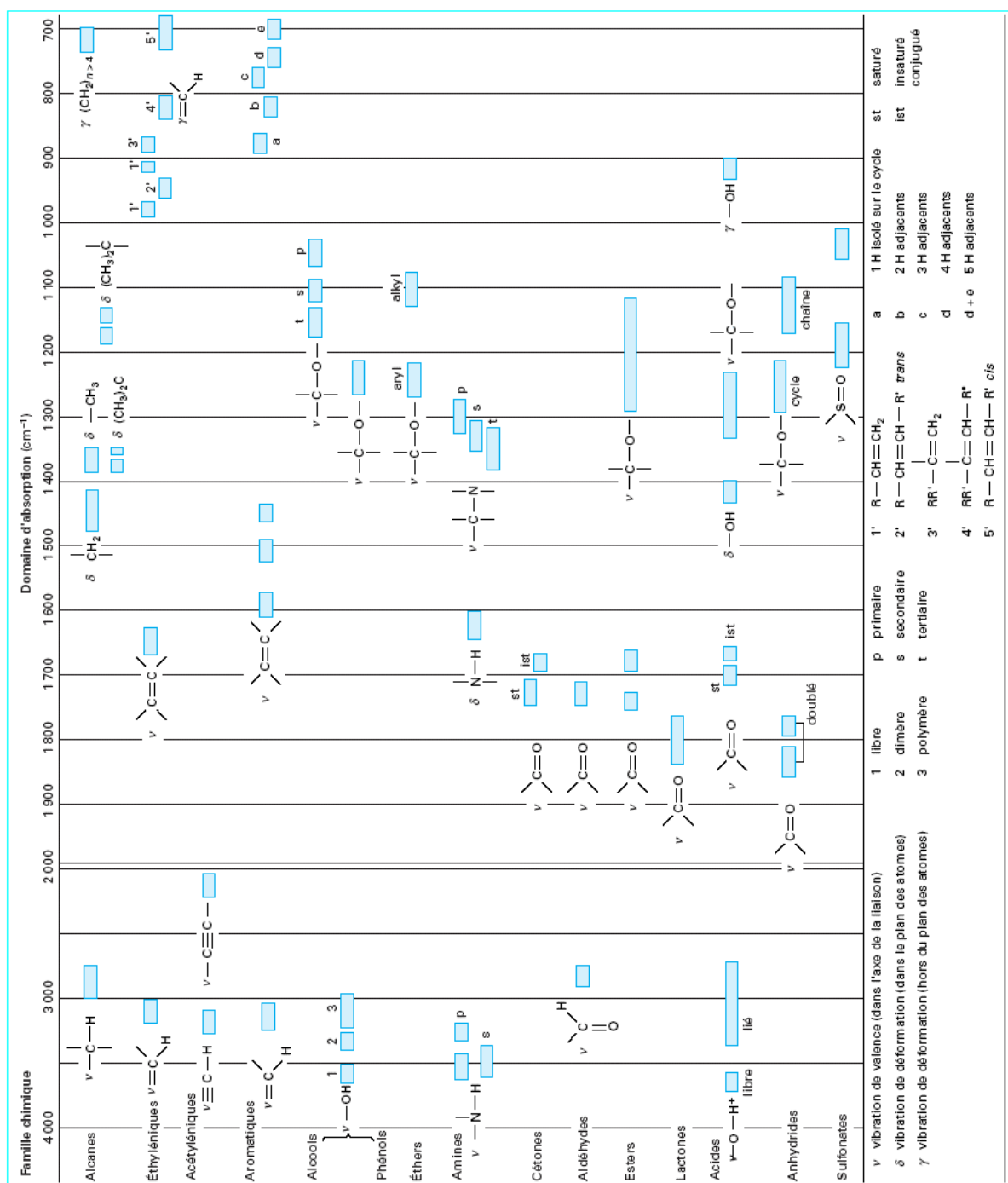


Figure 42 : Corrélation vibrations-fréquences de groupe en infrarouge [31]

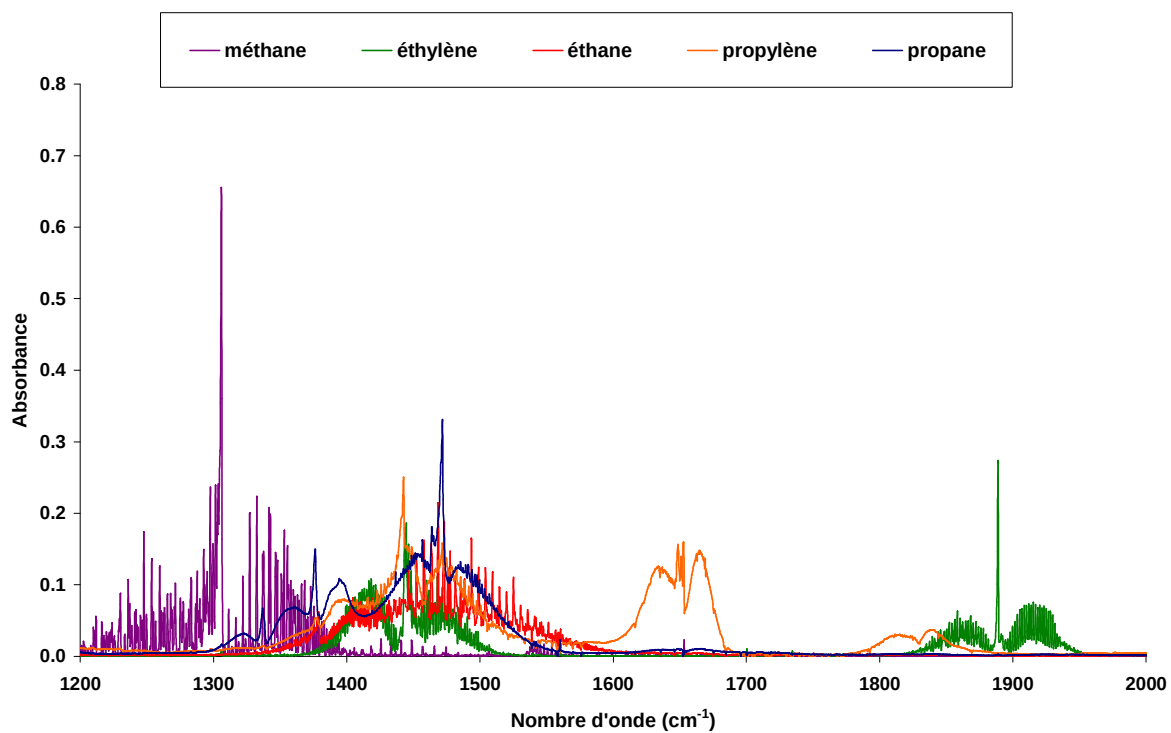


Figure 43 : Spectre d'absorption des standards purs entre 1200 et 2000 cm^{-1}

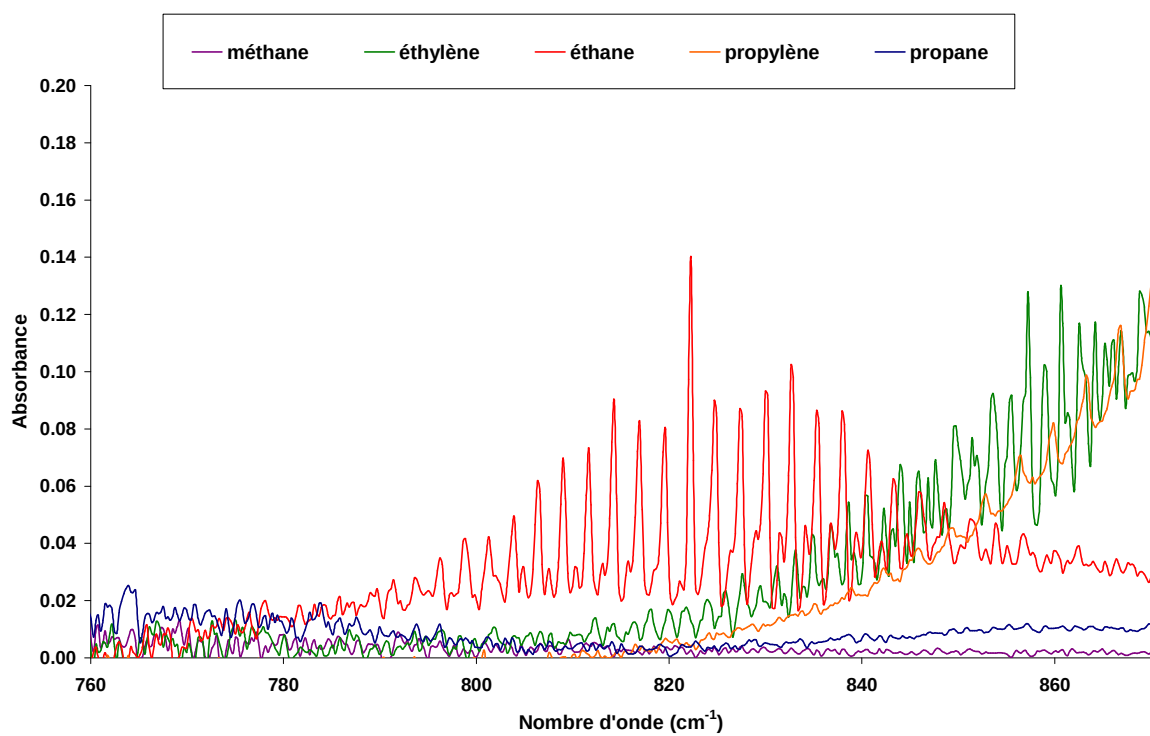


Figure 44 : Spectre d'absorption des standards purs entre 760 et 870 cm^{-1}

Pour le propane, il n'y a pas de bande d'absorption sans interférence des autres espèces. Il faut donc choisir la région la plus absorbante et des interférences limitées. En effet, même si la méthode de calcul tient compte de ces interférences, il ne faut pas que le niveau d'absorbance du composé à quantifier soit égal ou seulement légèrement supérieur à celui de l'espèce qui interfère. Les erreurs générées par la méthode seront alors trop grandes. La région sélectionnée pour le propane est comprise entre 2800 et 2950 cm^{-1} . Il s'agit de la zone de vibration de valence de la liaison C-H, zone où tous les hydrocarbures absorbent.

Le résultat obtenu par le calcul de calibration est une droite représentant la valeur de la concentration calculée par la méthode en fonction de la valeur initiale de la concentration des standards (Figure 45). Cela permet de vérifier le bon comportement de la méthode. Ce n'est pas le cas par exemple avec la calibration du propylène à 50 mbar et une résolution de 0,5 cm^{-1} (Figure 46). Le point représenté par une croix est bien en dessous de la droite de calibration issue des autres points. Il n'est donc pas intégré au calcul pour éviter une erreur de calibration.

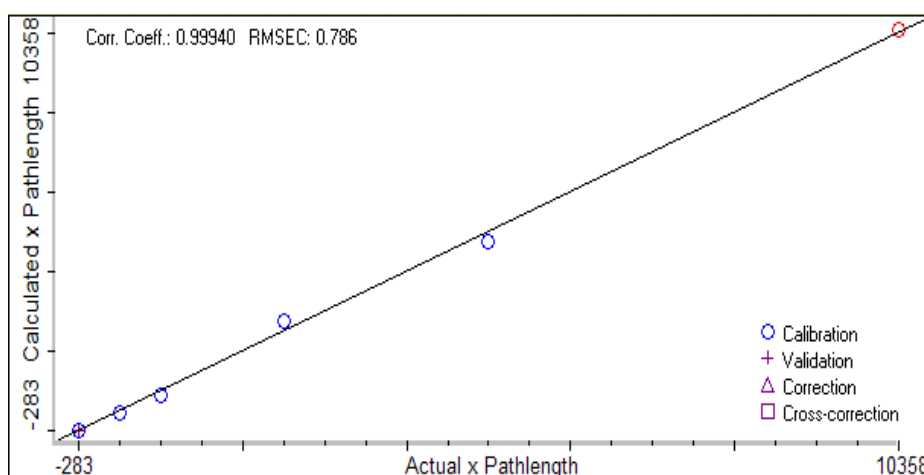


Figure 45 : Droite de calibration du méthane (50 mbar, résolution 0,5 cm^{-1})

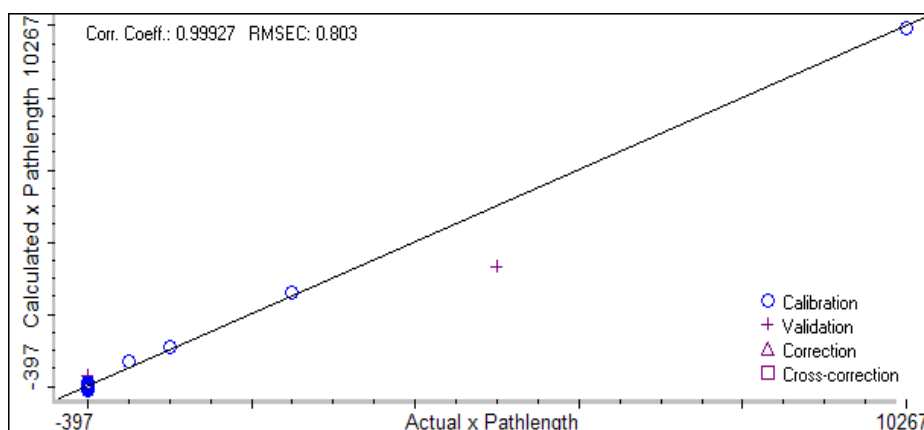


Figure 46 : Droite de calibration du propylène (50 mbar, résolution 0,5 cm⁻¹)

Il faut préciser que plusieurs méthodes de calibration ont été réalisées en faisant varier deux paramètres, la pression de mesure dans la cellule (50 mbar ou 100 mbar) et la résolution du spectromètre (0,5 cm⁻¹ ou 2 cm⁻¹). Comme il n'est pas envisageable de travailler avec toutes ces méthodes, nous en avons sélectionné une. Un tableau compare les différents résultats de coefficients de corrélation des courbes de calibration en fonctions des différents paramètres.

	50 mbar 0,5 cm ⁻¹	100 mbar 0,5 cm ⁻¹	50 mbar 2 cm ⁻¹	100 mbar 2 cm ⁻¹
Méthane	0,99940	0,99914	0,99928	0,99871
Ethylène	0,99974	0,99845	0,99763	0,99883
Ethane	0,99758	0,99733	0,99744	0,99913
Propylène	0,99927	0,98856	0,99732	0,99555
Propane	0,99559	0,99700	0,99496	0,99714

Tableau 10 : Coefficients de corrélation des droites de calibration

La méthode à 50 mbar et 0,5 cm⁻¹ de résolution possède une majorité des meilleurs coefficients. C'est le cas pour le méthane, l'éthylène et le propylène. Pour les autres espèces, l'éthane arrive à la deuxième place et le propane à la troisième. Cette méthode semble être la mieux adaptée. Cela sera confirmé dans le paragraphe suivant.

2.4. Validation de la méthode de quantification

2.4.1. Choix de la méthode

Des tests de quantification sont réalisés avec les méthodes créées à partir de mélange gazeux connus (Tableau 11). Ces mélanges sont issus de bouteilles de gaz étalons *Air Liquide*. Trois mélanges sont ainsi disponibles. Ils sont composés des cinq gaz étudiés pour la calibration plus de l'hydrogène et de l'azote qui n'absorbent pas dans le domaine infrarouge, et de l'acétylène. Les différentes compositions et la présence d'une espèce non calibrée permettront de déterminer si cela a une influence sur le résultat. L'acétylène absorbe dans le domaine infrarouge et risque d'influencer les résultats.

	mélange 1		mélange 2		mélange 3	
	Concentration (% molaire)	Incertitude relative	Concentration (% molaire)	Incertitude relative	Concentration (% molaire)	Incertitude relative
H2	23.52	2%	51.32		4.548	2%
N2					7.61	2%
C2H2	9.61	3%	4.65	3%	1.923	3%
CH4	41.455		19.76	2%	4.974	2%
C2H4	5.09	2%	9.68	2%	41.795	
C2H6	2.192	2%	5.02	2%	14.85	2%
C3H6	16.07	3%	4.54	3%	9.6	3%
C3H8	2.063	2%	5.03	2%	14.7	2%

Tableau 11 : composition des mélanges étalon et leurs incertitudes relatives

Il faut donc vérifier si l'acétylène (C_2H_2), ne faisant pas partie des espèces calibrées, interfère avec l'un des cinq autres gaz dans une région sélectionnée pour la calibration. Un spectre d'absorption infra rouge de la bibliothèque « EPA Vapor Phase », index 2909, est comparé avec ceux des autres composés. Il en résulte une seule interférence avec le méthane dans la région spectrale $1250-1320\text{ cm}^{-1}$ (Figure 47), région utilisée pour la calibration de ce composé. **Il faudra donc rester vigilant sur le résultat de quantification des espèces.**

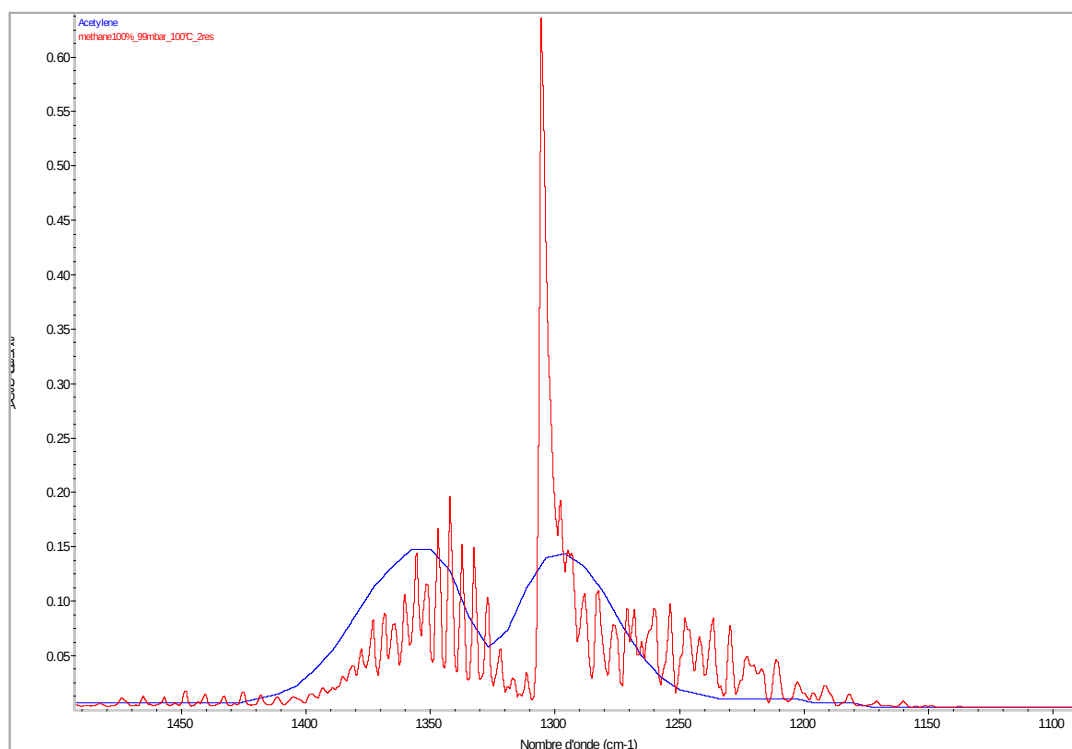


Figure 47 : spectre infrarouge de l'acétylène (paramètres inconnus) et du méthane (99 mbar et 2 cm⁻¹ de résolution)

Le spectre d'absorption infrarouge de chacun des trois mélanges est acquis et la méthode de quantification est appliquée à ces spectres. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphiques en fonction des paramètres de la méthode, c'est-à-dire de la pression d'analyse, ou bien de la résolution (Tableau 12, Figure 48).

Lorsque la concentration est faible (inférieure à 5%) les écarts sont très importants. Notamment pour la méthode 50 mbar et 2 cm⁻¹ où l'écart atteint plus de 700% pour l'éthane. La bande de quantification de l'éthane étant peu intense, le passage à une résolution moins bonne réduit les raies d'absorption, ce qui a pour effet d'augmenter les erreurs. De plus les écarts sur le méthane sont également élevés par rapport aux autres composés. Cette méthode est donc à exclure pour quantifier les produits de pyrolyse. Une autre méthode qui ne semble pas convenir est celle à 100 mbar et 2 cm⁻¹. Les écarts sur le méthane restent très importants, quelque soit la concentration (supérieur à 40%). Les écarts pour le propane, compris entre 30% et 50%, sont également trop élevés. En comparaison, la méthode à 50 mbar et 0,5 cm⁻¹ est celle qui convient le mieux. Ce qui confirme le choix du paragraphe précédant concernant les coefficients de corrélation. Pour des concentrations supérieures à 5% environ, les valeurs des écarts sont constantes et ne dépassent pas 17%, ce qui est beaucoup plus acceptable

concernant l'étude envisagée. La dernière méthode (100 mbar et 0,5 cm⁻¹) et ne peut pas être retenue à cause des écarts importants observés sur le propylène, entre 20% et 100% selon la concentration.

Parmi les résultats de la méthode à 50 mbar et 0,5 cm⁻¹, il est possible d'observer une surestimation de la fraction de méthane pour les deux premiers mélanges. Or ces mélanges contiennent respectivement 9,61 %molaire et 4,65 %molaire d'acétylène, composé susceptible d'influencer le résultat de quantification. Plus la fraction est importante et plus le résultat du méthane est surestimé. La présence d'une espèce étrangère à la méthode de quantification dans le mélange à analyser semble influencer le résultat des autres composés.

résultats de quantification									
	mélange 1	50mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	50mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif
CH ₄	41.455	48.18	16.22%	43.34	4.55%	30.78	25.75%	24.53	40.83%
C ₂ H ₄	5.09	5.31	4.32%	5.61	10.22%	5.04	0.98%	2.8	44.99%
C ₂ H ₆	2.192	5.29	141.33%	2.41	9.95%	18.1	725.73%	1.39	36.59%
C ₃ H ₆	16.07	15.89	1.12%	13.21	17.80%	15.47	3.73%	14.57	9.33%
C ₃ H ₈	2.063	0.83	59.77%	1.65	20.02%	2.59	25.55%	2.95	43.00%

résultats de quantification									
	mélange 2	50mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	50mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif
CH ₄	19.76	23.01	16.45%	19.13	3.19%	8.05	59.26%	8.9	54.96%
C ₂ H ₄	9.68	10.34	6.82%	11.34	17.15%	9.89	2.17%	8.78	9.30%
C ₂ H ₆	5.02	4.96	1.20%	6.17	22.91%	12.99	158.76%	5.13	2.19%
C ₃ H ₆	4.54	4.66	2.64%	0*	100.00%	4.57	0.66%	5.38	18.50%
C ₃ H ₈	5.03	5.83	15.90%	6.12	21.67%	5.29	5.17%	7.44	47.91%

résultats de quantification									
	mélange 3	50mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 0,5cm ⁻¹	Ecart relatif	50mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif	100mbar 2cm ⁻¹	Ecart relatif
CH ₄	4.974	4.19	15.76%	3.94	20.79%	0*	100.00%	0.2	95.98%
C ₂ H ₄	41.795	39.15	6.33%	42.37	1.38%	43.69	4.53%	37.89	9.34%
C ₂ H ₆	14.85	15.44	3.97%	17.92	20.67%	14.78	0.47%	14.7	1.01%
C ₃ H ₆	9.6	8.97	6.56%	5.2	45.83%	9.96	3.75%	10.5	9.38%
C ₃ H ₈	14.7	16.78	14.15%	16.28	10.75%	16.55	12.59%	18.98	29.12%

Tableau 12 : résultats de quantification et écarts relatifs des mélanges étalons

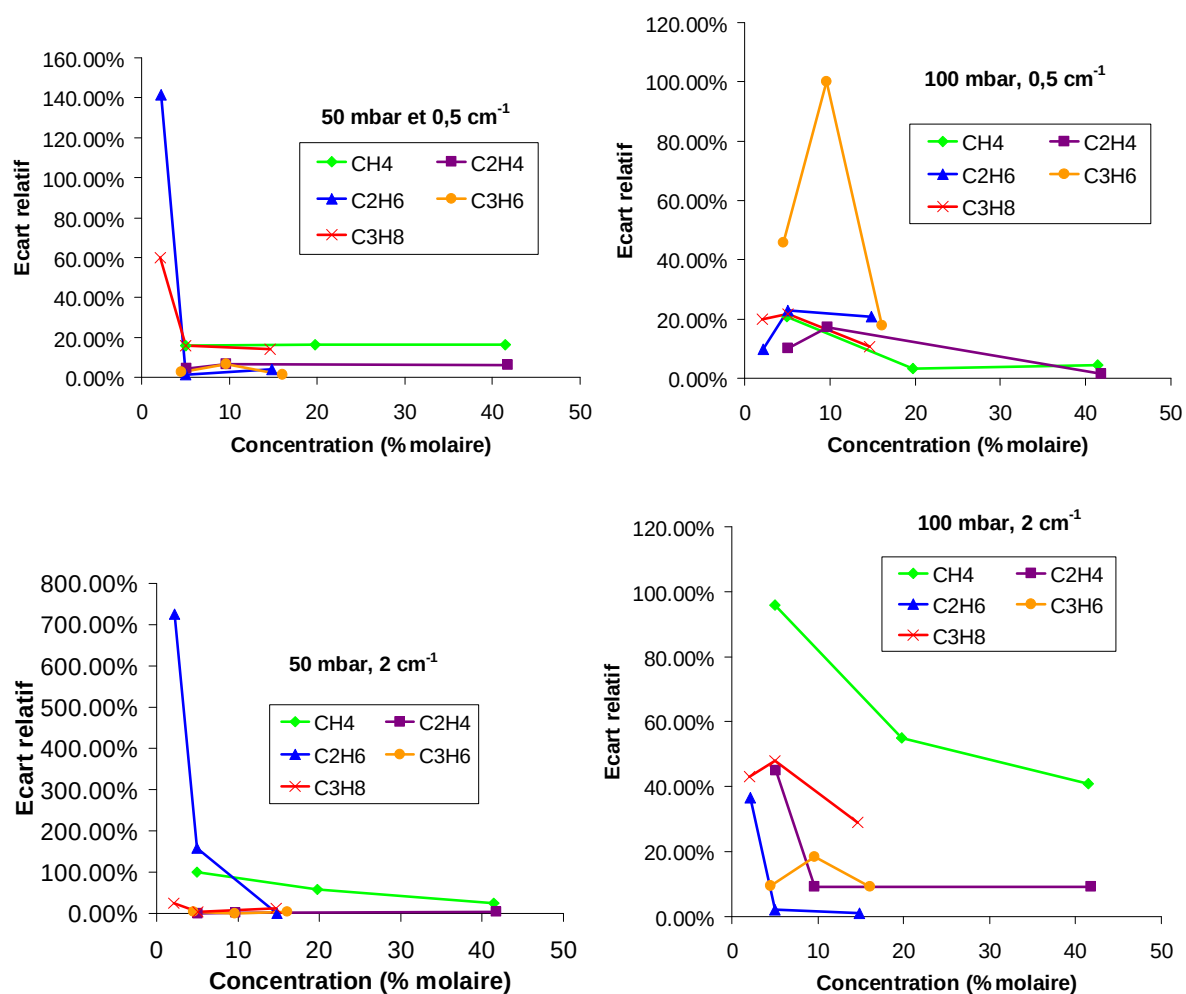


Figure 48 : Influence de la concentration et de la méthode de quantification sur les erreurs relatives par espèce

En conclusion, la méthode retenue pour les quantifications futures de produits de pyrolyse est celle dont les paramètres sont 50 mbar de pression dans la cellule d'analyse associée à une résolution de 0,5 cm⁻¹. Pour la suite des chapitres 2 et 3, tous les résultats de quantification donnés par spectrométrie infrarouge seront ceux de cette méthode.

Il apparaît également qu'une limite de quantification existe, car pour une concentration inférieure à 4% molaire, les écarts sont tels que les résultats ne sont pas exploitables.

Au-delà de cette limite, les deux composés qui possèdent les plus grands écarts sont le propane et le méthane, la valeur moyenne étant d'environ 16% pour les deux alors que les écarts des autres espèces ne dépassent pas 7%. Or dans la méthode de quantification, la zone sélectionnée pour le propane est une zone où les autres composés interfèrent, ce qui augmente

les erreurs de quantification commises. Pour le méthane ici, dans le mélange il y a présence d'acétylène dont la zone interfère avec celle du méthane comme il a été mentionné plus tôt.

La précision souhaitée au niveau des résultats pour cette étude n'est pas très élevée. Il est estimé qu'un écart absolu entre la valeur mesurée et la valeur réelle de 2% est acceptable. La position des tests de quantification par rapport à cette limite permettra de donner une indication supplémentaire quant à la validation de la méthode (Figure 49). Pour les faibles concentrations, un écart absolu de 2% entraîne des écarts relatifs importants. C'est ce qui a pu être observé, et inversement pour des concentrations élevées, le même écart absolu entraîne de faibles écarts relatifs. Or les espèces à quantifier sont les composés majoritaires de la phase gazeuse et les quantités attendues lors de la décomposition de l'hydrocarbure ne seront pas si faibles.

Quinze tests de quantification (Figure 49) possèdent un écart absolu avec la valeur du mélange étalon inférieur à 1%. Cela représente la moitié de la population des tests. Seulement 5 mesures sont notablement supérieures 2%. Le reste des points sont inférieurs à 2% ou à la limite de ce seuil. Cela représente donc 25 mesures sur une population de 30 tests, soit 83,3 % sont en accord avec les attentes de précision souhaitées.

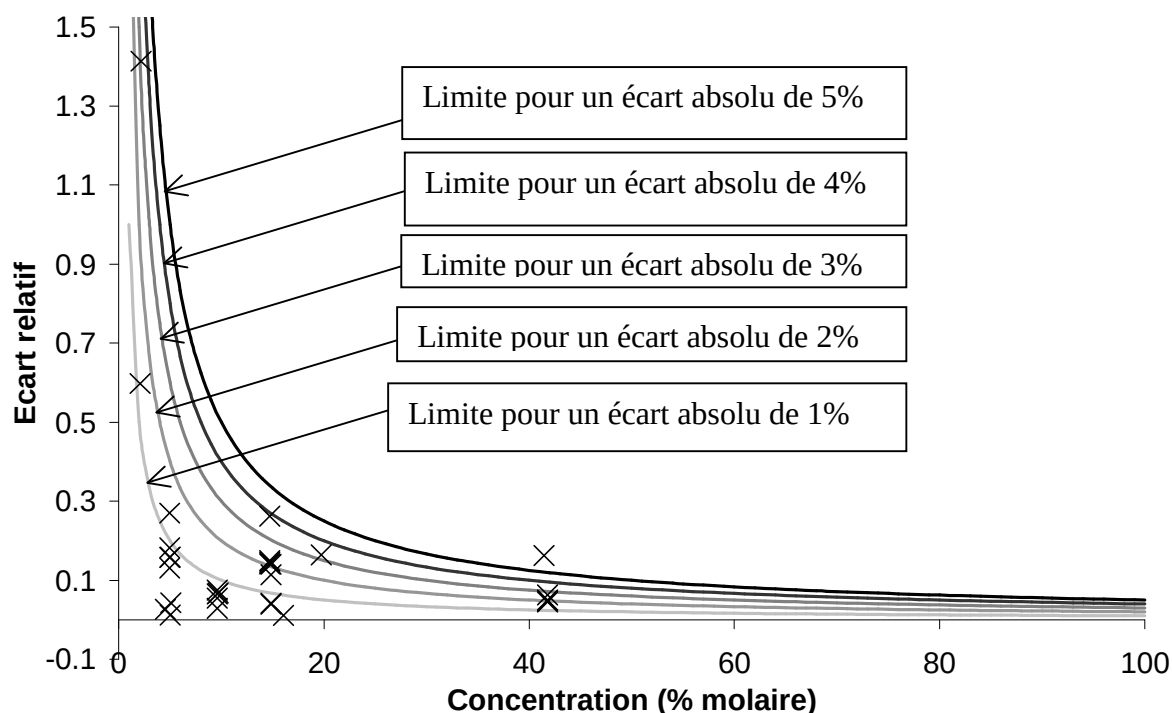


Figure 49 : Répartition des écarts sur les tests de quantification.

2.4.2. Recherche et calcul des incertitudes.

Au cours de la conception de la méthode de quantification, plusieurs étapes interviennent pendant lesquelles des incertitudes peuvent être commises et peuvent intervenir sur les erreurs de la méthode.

Dans un premier temps la conception des standards engendre des incertitudes. Les standards sont conçus à partir d'une dilution d'un gaz d'un niveau de pureté donnée dans de l'azote. Cette dilution est réalisée à l'aide de la mesure d'une pression partielle avec un capteur de pression qui possède sa propre incertitude.

La deuxième source d'erreur qui peut être définie est la variation de pression dans la cellule de mesure. Celle-ci est réglée par la lecture de la pression à l'aide d'un capteur. En effet la résolution de celui-ci étant de 1 mbar, la pression souhaitée dans la cellule est donc de $50 \text{ mbar} \pm 1 \text{ mbar}$. Cependant, en cours de manipulation, la pression peut augmenter ou diminuer car la régulation est manuelle. Il est déjà arrivé que la pression atteigne 55 mbar pendant quelques secondes avant d'être réglée pour revenir à la consigne.

Il existe dans un troisième temps une erreur sur la mesure de l'absorbance du composé. D'après la loi de Beer-Lambert [31], l'absorbance s'exprime :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} LC \quad (2.10)$$

ou A_{λ} est l'absorbance à une longueur d'onde donnée, ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire qui est propre au composé analysé à une longueur d'onde donnée, L la longueur du chemin optique du faisceau traversant l'échantillon, et C la concentration du composé.

Cette relation peut s'exprimer en fonction de la pression partielle du composé et de la température. D'après la loi des gaz parfaits :

$$P_i V_i = n_i R_i T_i, C_i = \frac{n_i}{V_i} = \frac{P_i}{R_i T_i} \quad (2.11)$$

$$A_{\lambda i} = \varepsilon_{\lambda i} L \frac{P_i}{R_i T_i} \quad (2.12)$$

pour une longueur d'onde donnée. $\varepsilon_{\lambda i} L$ peut être déterminé à partir d'une droite d'étalonnage représentant la concentration en fonction de l'absorbance du composé i pur. Le coefficient

directeur de cette droite est directement le produit $\varepsilon_{\lambda}L$. Le rapport $\frac{P_i}{R_iT_i}$ est déterminé en fonction du composé analysé.

Le calcul de l'erreur donne alors $\frac{\Delta A_{\lambda i}}{A_{\lambda i}} = \frac{\Delta P_i}{P_i} + \frac{\Delta T_i}{T_i}$ pour une longueur d'onde donnée.

Dans le cas d'un mélange, en restant dans le domaine linéaire de l'absorbance et pour une température uniforme du mélange, il vient alors :

$$A_{\lambda} = \frac{L}{RT} \sum (\varepsilon_{\lambda i} P_i) \quad (2.13)$$

La quatrième source d'erreur est le choix des zones de quantification qui interagissent sur la courbe d'étalonnage des espèces.

Toutes ces sources d'erreurs engendrent des écarts de mesures qui ont été montrés dans le paragraphe précédents. Ainsi il a pu être estimés une incertitude de quantification du méthane de 17%, de l'éthylène de 7%, de l'éthane de 4%, du propylène de 7% et du propane de 16%.

Cependant il faut ajouter à ces incertitudes les erreurs de reproductibilité. Celle-ci a été déterminée avec plusieurs acquisitions du spectre d'absorption infrarouge du mélange étalon 3 dans les mêmes conditions expérimentales. La pression relevée dans la cellule est de 51 mbar, la température vaut 100°C et la résolution est de 0,5 cm⁻¹. La cellule est purgée avec de l'azote puis le vide est réalisé. La L'acquisition du spectre de référence est renouvelée entre chaque injection. La méthode de quantification est alors appliquée sur les spectres. Quatre séries de mesures sont réalisées et le résultat est donné en fraction molaire (%) pour chaque gaz (Tableau 13).

	1	2	3	4
Méthane	4,07	4,19	3,63	4,32
Ethylène	39,70	39,15	39,81	43,68
Ethane	16,55	15,44	14,22	16,93
Propylène	9,88	8,97	10,13	10,32
propane	16,90	16,78	16,84	18,55

Tableau 13 : Reproductibilité de la méthode de quantification sur un mélange étalon

Un traitement statistique permet de déterminer l'incertitude par espèce pour ce mélange.

	moyenne	écart moyen	écart type
méthane	4.0525	0.21	0.30
éthylène	40.585	1.55	2.08
éthane	15.785	0.96	1.22
propylène	9.825	0.43	0.60
propane	17.2675	0.64	0.86

Tableau 14 : traitement statistique sur la reproductibilité de la méthode de quantification

La moyenne est définie par :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.14)$$

avec x_i les résultats du tableau 13 et N le nombre de mesure. L'écart moyen est défini par

$$\overline{\Delta x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}| \quad (2.15)$$

L'écart type est défini par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}|^2} \quad (2.16)$$

Les erreurs relatives relevées sont de 10,4% pour le méthane, 7,6% pour l'éthylène, 9,9% pour l'éthane, 8,7% pour le propylène et 7,4% pour le propane.

Au final, les incertitudes de mesures de la méthode de quantification des gaz analysés sont de 28% pour le méthane, 15% pour l'éthylène, 14% pour l'éthane, 16% pour le propylène et 24% pour le propane.

2.5. Estimation du temps d'échauffement du gaz dans la cellule d'analyse du spectromètre IRTF.

Afin de s'assurer que le gaz est à la bonne température dans la cellule (proche de 100°C) un calcul est réalisé sur le temps nécessaire pour chauffer ce gaz.

Dans un premier temps il faut estimer la température d'entrée du mélange de gaz dans la cellule. Celui-ci subit une détente isentropique entre le séparateur de phase et la cellule

d'analyse. La pression passe de 1 bar à 50 mbar. On utilise alors l'expression : $P\rho^{-\gamma} = cste$, donc entre le séparateur et la cellule l'expression :

$$P_1\rho_1^{-\gamma} = P_2\rho_2^{-\gamma} \quad (2.17)$$

avec P_1 la pression dans le séparateur de phase (1 bar), ρ_1 la masse volumique du gaz dans le séparateur, P_2 et ρ_2 la pression et la masse volumique dans la cellule, et γ est le rapport des chaleurs spécifiques. Le mélange de gaz étant composé majoritairement des cinq gaz quantifiés, on estime que la masse volumique et le rapport des chaleurs spécifiques sont une moyenne représentative de ces gaz. ρ_1 vaut donc environ $1,2 \text{ kg/m}^3$ (du méthane $0,68 \text{ kg/m}^3$ au propane $1,91 \text{ kg/m}^3$, dans des conditions normales de pression et de température) et γ vaut environ 1,2 (méthane 1,3 ; propane 1,13).

$$\text{Donc } \rho_2 \approx 0,14 \text{ kg.m}^{-3}$$

D'après la loi des gaz parfait :

$$T_2 = \frac{P_2}{r\rho_2} \quad (2.18)$$

avec T_2 la température du gaz à l'entrée de la cellule.

$$\text{Donc } T_2 = 123 \text{ K}$$

Le gaz est principalement chauffé par convection. Le temps de chauffe peut alors être déduit de l'expression suivante :

$$mC_p \frac{(T_s - T_2)}{\Delta t} = hS(T_p - T_s) \quad (2.19)$$

$$\Delta t = \frac{mC_p(T_s - T_2)}{hS(T_p - T_s)} \quad (2.20)$$

avec m la masse de gaz dans la cellule ($m = \rho_2 V = 1,4.10^{-5} \text{ kg}$ où V est le volume de la cellule de 100 cm^3), C_p la chaleur massique à pression constante

$$(C_p = \frac{\gamma.r}{\gamma-1} \approx \frac{1.2}{0.2} 280 \approx 1400 \text{ J.kg}^{-1} \text{ K}^{-1}), \quad h \text{ le coefficient de convection } (h \approx 10 \text{ W.m}^{-2} \text{ K}^{-1}),$$

S la surface d'échange entre la cellule et le gaz ($S = 0,013 \text{ m}^2$), T_p la température de paroi de la cellule ($T_p = 373 \text{ K}$) et T_s la température du gaz souhaitée à l'instant t .

Le temps estimé pour porter le gaz à la même température que la paroi est infini, mais pour une température proche des 100°C comme par exemple $T_s=99^\circ\text{C}$, $\Delta t \approx 38\text{s}$.

Ce temps est assez conséquent, mais il faut voir que les valeurs choisies pour les différents coefficients sont approximatives et volontairement défavorisant.

Ce temps de chauffe est inférieur au temps de séjour ou de renouvellement du gaz dans la cellule qui a été estimée à environ 140 secondes. Donc on peut estimer que le gaz a atteint la température souhaitée dans la cellule. Les mêmes conditions que celles de l'étalonnage sont donc respectées.

De plus il en ressort qu'il est préférable de travailler à faible pression dans la cellule si le débit reste constant. En effet la masse de gaz augmenterait avec la pression et le temps de chauffe serait beaucoup trop grand par rapport au temps de séjour dans la cellule.

2.6. Exemple d'acquisition en temps réel de la composition de la phase gazeuse des produits de pyrolyse.

Grâce à la méthode de quantification, l'analyse en fonction du temps de la composition gazeuse issue des produits de pyrolyse est désormais possible. Ceci est un progrès par rapport aux analyses réalisées par la chromatographie en phase gazeuse qui ne permettent qu'une mesure de la composition gazeuse à un instant donné. Le bon fonctionnement de ce dispositif a pu être vérifié en comparant les mesures obtenues avec la CPG et celles obtenues avec le spectromètre IRTF afin de valider la méthode de quantification sur les différentes expérimentations. Ceci sera présenté au chapitre 3. L'exemple présenté ci-dessous est le cas d'une étude sur le dodécane circulant dans un tube en titane, pour une pression de 60 bar, un débit de 0.1 g.s^{-1} , et une température de consigne dans le four de 550°C à 750°C par paliers de 50°C en 50°C .

La configuration retenue du spectromètre IRTF pour ces études de validation de principe permet l'acquisition d'un spectre infrarouge toutes les 15 secondes. Les phénomènes transitoires observés ici sur le signal de température sont plutôt lents et leur suivi en ligne par FTIR ne pose donc pas de problème. Une évolution transitoire plus rapide est néanmoins possible puisqu'une version « rapide » du dispositif d'analyse est disponible (présenté au chapitre 4). Elle utilise notamment un détecteur plus rapide et plus sensible (MCT) ainsi

qu'une cellule de mesure à petit chemin optique placée in situ dans le procédé. On observe ici, sur la Figure 50, la mesure en temps réel de la quantité des cinq gaz étudiés présents dans la phase gazeuse des produits de pyrolyse. Cette évolution est représentative de la gazéification de l'hydrocarbure en fonction de la température. Les fortes variations observées sur certaines courbes sont dues à la sensibilité de la technique et à l'erreur de mesure et de quantification de la méthode. Une visualisation en 3D des spectres correspondants est disponible grâce à une option du logiciel utilisé (Figure 51).

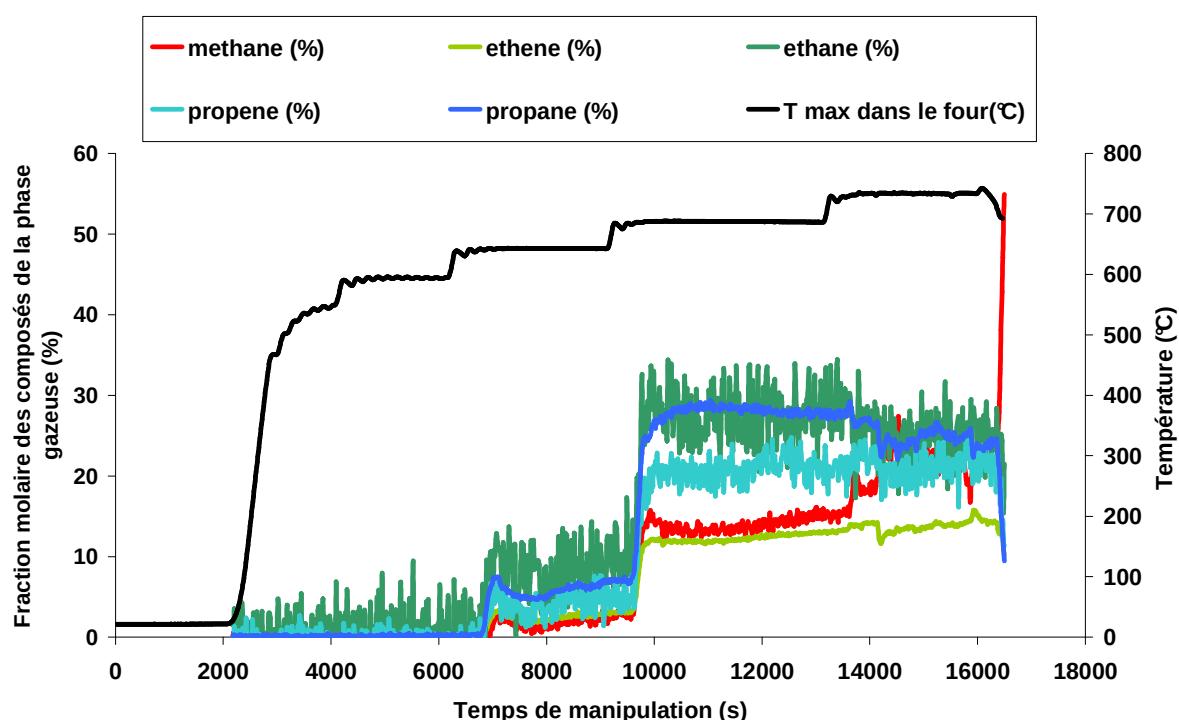


Figure 50 : Evolution de la quantité des espèces gazeuses mesurées en FTIR en fonction du temps

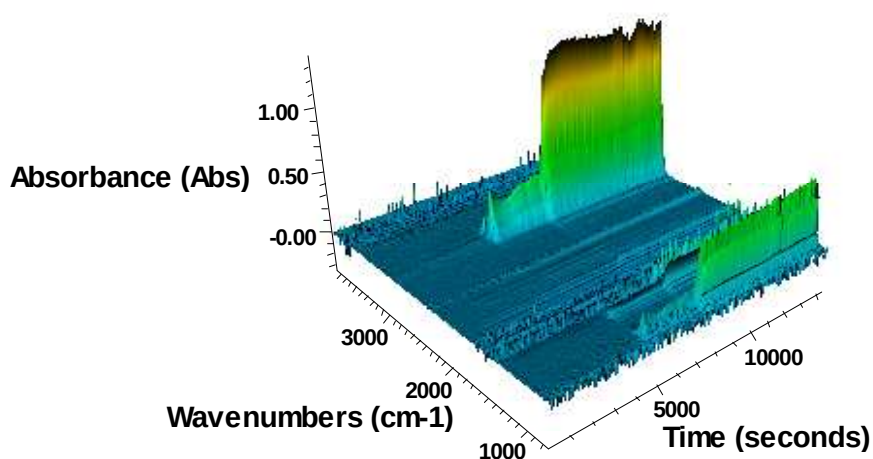


Figure 51 : vue en 3D de l'évolution du spectre infrarouge des produits de pyrolyse gazeux

3. Le couplage CPG/SM

Le rôle d'un chromatographe est de séparer les constituants d'un mélange. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est constituée de différentes parties : un système d'injection, un système de séparations des composés (colonnes capillaires ou remplies) et un ou plusieurs détecteurs. Dans le cas présent, le dispositif d'analyse est varié. Il s'agit d'un chromatographe CP-3800 (VARIAN). Il possède deux dispositifs d'injection. Un système de 10 boucles de prélèvement puis d'injection pour les gaz (azote gaz vecteur sur TCD et helium sinon), et un injecteur classique pour les liquides (helium gaz vecteur). Un montage de colonnes capillaires permet la séparation des composés provenant des différents échantillons, gazeux où liquides. Le dispositif est également équipé de trois types de détecteur : un FID (détecteur à ionisation de flamme), un TCD (catharomètre, détecteur à conductivité thermique) et un spectromètre de masse à trappe ionique.

3.1. Le matériel.

3.1.1 L'injection

Les échantillons produits par le dispositif expérimental sont de deux natures : soit gazeux, soit liquide. C'est pourquoi le dispositif d'analyse est équipé de deux systèmes d'injection.

3.1.1.1 L'injection des liquides

L'injecteur (Varian, 1177) est une zone chauffée où l'échantillon est introduit au moyen d'une seringue, puis vaporisé et mélangé au gaz vecteur. Aux vues des faibles quantités de produit injecté, les volumes des seringues utilisées sont en général de l'ordre de 1 à 10 μL . Le gaz vecteur peut être de différentes natures, mais il doit être neutre vis-à-vis des solutés et de la phase stationnaire des colonnes capillaires. Dans le cas présent il s'agit d'hélium (gaz vecteur utilisé pour la trappe ionique du spectromètre de masse). Ce gaz vecteur constitue la phase mobile. Il permet de véhiculer les éléments du mélange jusqu'au détecteur à travers la colonne capillaire. Le débit de ce gaz est maintenu constant pour améliorer les performances du chromatographe (dans le cas de l'étude le débit est de 1 mL par minute). La viscosité variant avec la température, un régulateur électronique ajuste la pression du gaz en fonction de cette température pour maintenir le débit constant.

Deux modes d'injection peuvent être utilisés. Le mode dit en split ou bien le mode en splitless. Le mode splitless est utilisé dans le cas d'échantillon naturellement dilué. En effet, la totalité de l'échantillon injecté est introduit dans la colonne. Le mode split est utilisé dans le cas d'échantillon concentré. Ce mode permet d'évacuer une fraction importante du mélange vaporisé hors de l'injecteur, directement à l'évent, dans le cas d'échantillons trop concentrés. Un débit de fuite est créé à l'aide d'une électrovanne ce qui permet de gérer la quantité de produit éliminé. C'est ce mode qui sera utilisé pour l'étude, car les échantillons liquides injectés sont constitués d'hydrocarbures, certains en forte concentration (jusque 100% si l'hydrocarbure n'est pas décomposé). De plus ce débit de fuite permet de purger l'injecteur, une fois que l'échantillon est introduit dans la colonne.

La température de l'injecteur est en générale déterminée à partir de la température d'ébullition du composé le plus lourd, en veillant bien sûr de ne pas dépasser la valeur

maximale tolérée par le dispositif (250 à 280°C selon le type d'injecteur). Pour l'étude, la température de l'injecteur liquide a été fixée à 270°C⁵.

3.1.1.2 L'injection des gaz.

Le système d'injection des gaz est complexe (Figure 52). Il est constitué d'un ensemble de boucles de prélèvement, au nombre de dix, d'un volume de 5 mL, et piloté par le logiciel VALVE CONTROL 32 (VARIAN). Ce dispositif permet d'automatiser les prélèvements des gaz ainsi que leur injection (Valco Instruments Co. Inc.) [10]. Il est en plus étuvé à 200°C (le maximum autorisé étant 220°C) pour empêcher les gaz prélevés de se condenser dans les boucles.

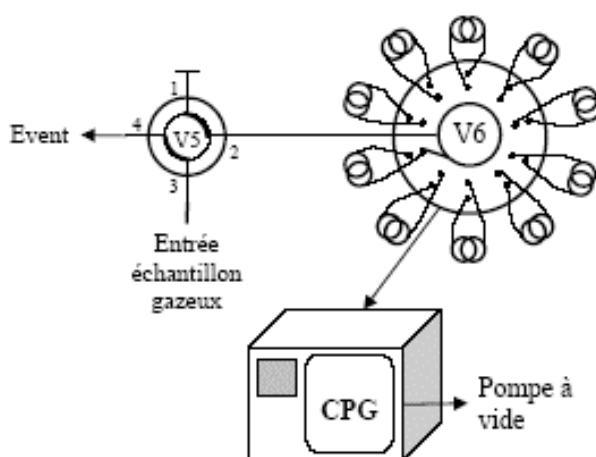


Figure 52 : schéma du système de prélèvement des gaz

3.1.2 Le four et les colonnes capillaires.

La colonne capillaire est l'élément essentiel à la séparation en chromatographie. Elle est constituée d'un tube de silice à l'intérieur duquel est déposé sur les parois un film chimique appelé phase stationnaire. C'est cette phase qui est à l'origine de la séparation des constituants du mélange. En effet les fonctions chimiques de cette phase sont caractérisées par leur polarité. Il existe deux types de phase stationnaire, les phases dites polaires et les phases dites

⁵ Ceci a pour intérêt d'injecter simultanément et « instantanément » tous les composés puis de les condenser brusquement en tête de colonne afin de les éluder peu à peu par la température de chauffage dans le four à colonne.

peu polaires ou apolaires. Les constituants sont donc plus ou moins retenus dans la colonne en fonction de leur polarités et affinité avec la phase stationnaire, et de leur volatilité. Cela entraîne des vitesses d'élution différentes et permet de les séparer en fonction du temps. La colonne peut également être caractérisée par sa longueur, son diamètre interne et par l'épaisseur de phase stationnaire. Tous ces paramètres influent sur la qualité de la séparation des composés.

Comme les interactions des composés avec la phase stationnaire sont fonction de la température, la colonne est placée dans un four. Ainsi en augmentant la température, l'élution des composés du mélange est facilitée et le temps d'analyse réduit. Cela dit une certaine limite de température ne doit pas être dépassée sous peine de détériorer la colonne capillaire. Cette température est fonction du type de colonne. De plus, une augmentation trop rapide de température ne permettrait pas une bonne séparation.

En générale, une programmation de température est employée pour permettre la séparation et la détection de composés variés. Les éluants sont piégés en tête de colonne à basse température (légèrement inférieure à la température de vaporisation du solvant pour les liquides par exemple). Puis une rampe de température est appliquée afin de vaporiser progressivement les différents constituants du mélange.

Pour le montage expérimental, plusieurs colonnes sont nécessaires afin de pouvoir analyser à la fois les gaz et les liquides. A cause de la complexité du dispositif et pour des raisons de réglage de débit et de pression, deux configurations ont été créées. Pour l'analyse des liquides, seul le spectromètre de masse est utilisé comme détecteur. Le montage au sein de la CPG est donc simplifié. Une colonne capillaire (VF-5ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m) est directement branchée entre l'injecteur et le spectromètre de masse (Figure 53). Le gaz vecteur est alors l'hélium.

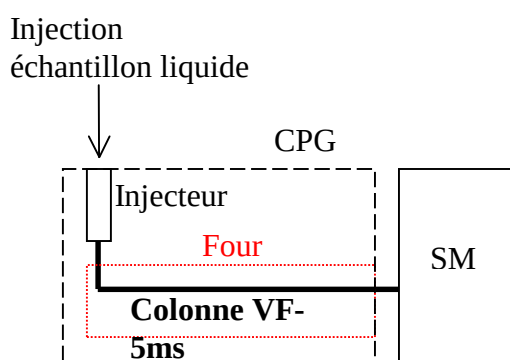


Figure 53 : Schéma de la configuration du couplage CPG/SM en injection liquide

Dans cette configuration, la méthode d'analyse utilisée est appelée fullscan ou balayage. Tous les ions produits dans la source sont analysés à un instant donné (voir paragraphe 3.1.3.3.). Le spectre obtenu à partir de ces ions moléculaires et fragments ionisés est représentatif de la molécule injectée dans la source du spectromètre de masse. Il représente l'intensité du signal mesuré (%) en fonction du rapport m/z (Figure 54). Il existe des bases de données qui contiennent des milliers de spectres de masse et qui permettent l'identification des produits analysés. Si cela n'est pas possible, l'identification est faite par l'opérateur à partir des ions observés.

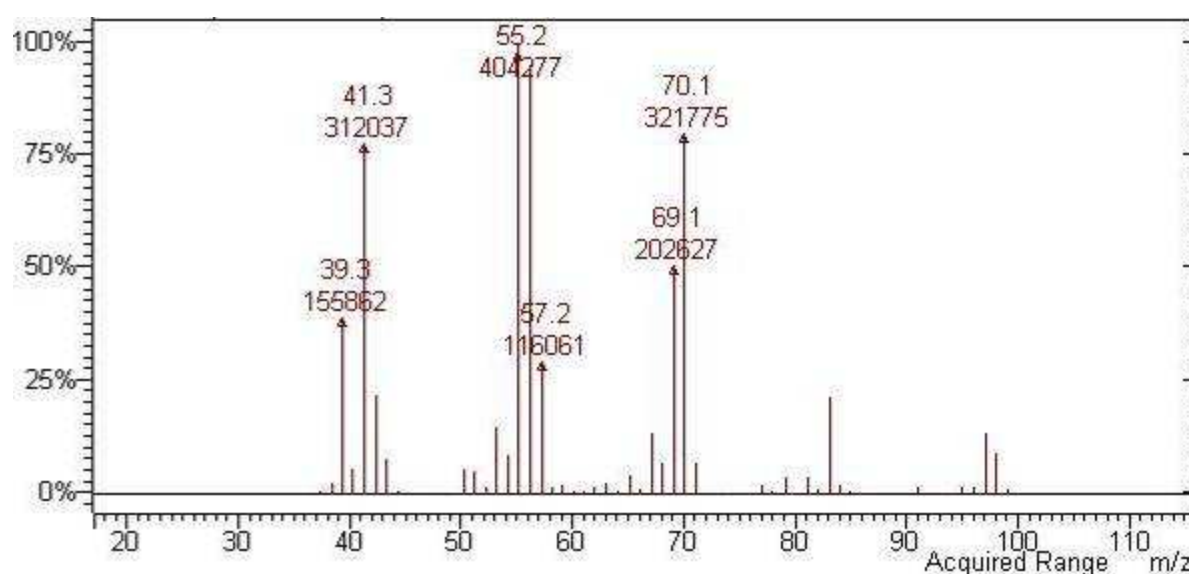


Figure 54 : Spectre de masse de l'heptène obtenu à partir de l'analyse d'un échantillon liquide après pyrolyse du dodécane

Le chromatogramme est obtenu à partir de la mesure du courant ionique total (TIC), exprimé en nombre de coups (nombre de particules captées), en fonction du temps (Figure 55). Les différents pics observés correspondent alors à chacun des composés du mélange injecté dans la CPG qui ont été séparés par la colonne. A chaque point de cette courbe correspond un spectre de masse des ions analysés à l'instant donné. Les composés ainsi séparés peuvent être identifiés grâce à leur spectre de masse.

La quantification de ces produits est également possible. Il faut pour cela étalonner l'appareil avec les composés à quantifier.

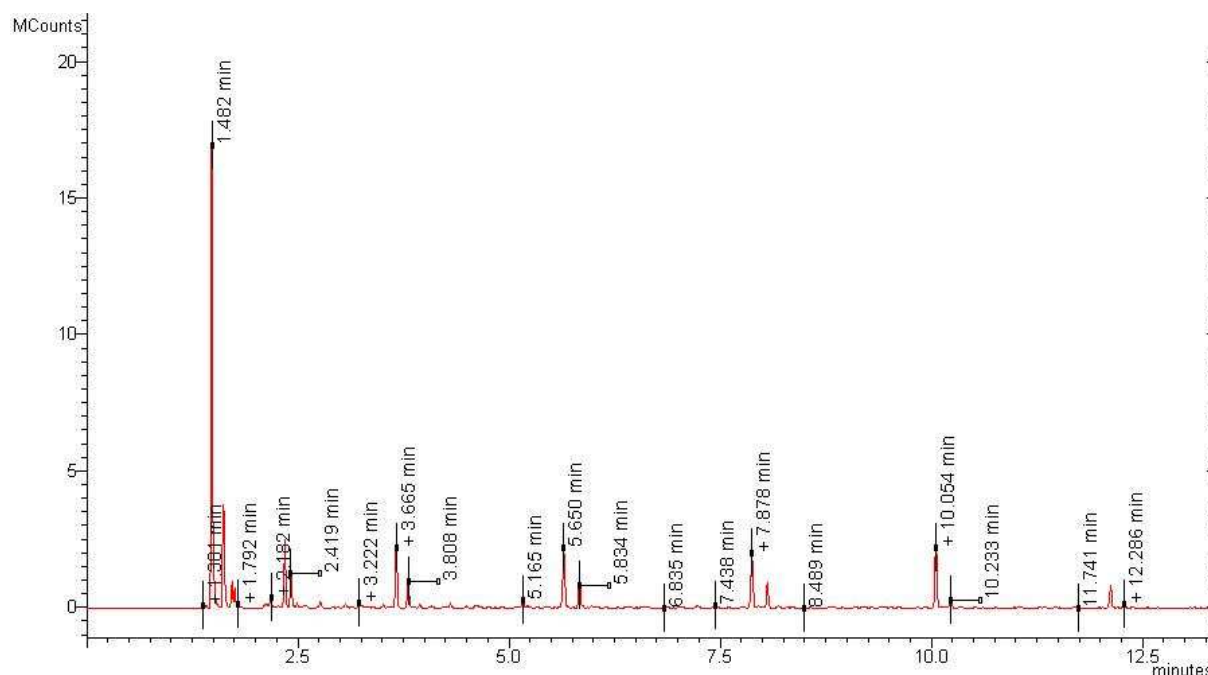


Figure 55 : Chromatogramme d'un échantillon liquide de dodécane décomposé

Le montage de l'analyse de la phase gazeuse est plus complexe. En effet, l'utilisation de plusieurs détecteurs nécessite un montage de plusieurs colonnes (Figure 56). Il y également deux type de gaz vecteur. L'azote est utilisé comme gaz vecteur pour le TCD, alors que pour l'autre voie vers le FID et le spectromètre de masse, le gaz vecteur utilisé est de l'hélium.

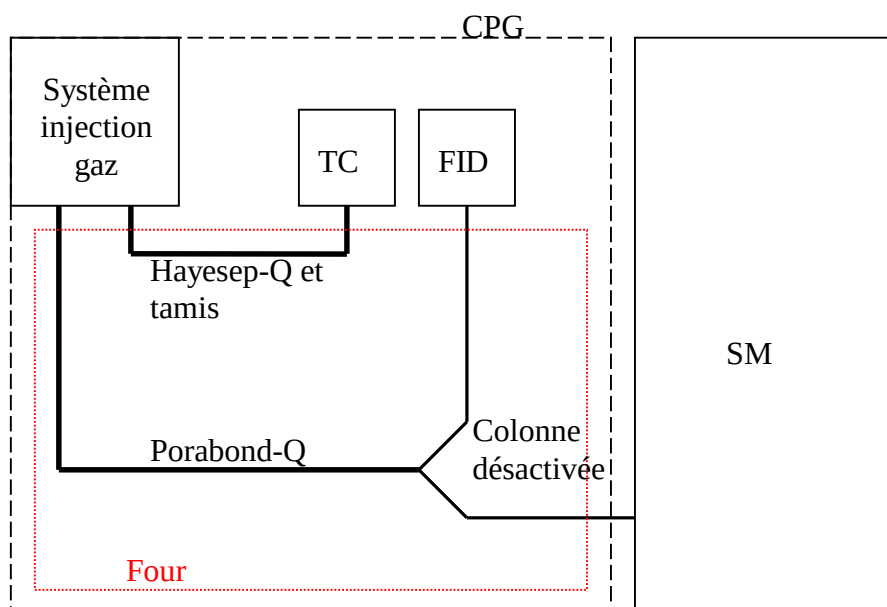


Figure 56 : Schéma de la configuration du couplage CPG/SM en injection gaz

Un dispositif de boucle et de vanne permet d'injecter le gaz sur deux voies différentes. La première achemine l'échantillon vers le TCD. Celui-ci traverse une première colonne (HAYESEP-Q, 2,5 m, 1/8", 2 mm) puis un tamis moléculaire avant d'être introduit dans le détecteur. Ce trajet permet d'analyser les composés de très faible masse molaire comme l'hydrogène (Figure 57). Le détecteur est configuré de manière à acquérir le signal de H₂ puis il est coupé afin de limiter l'encrassement.

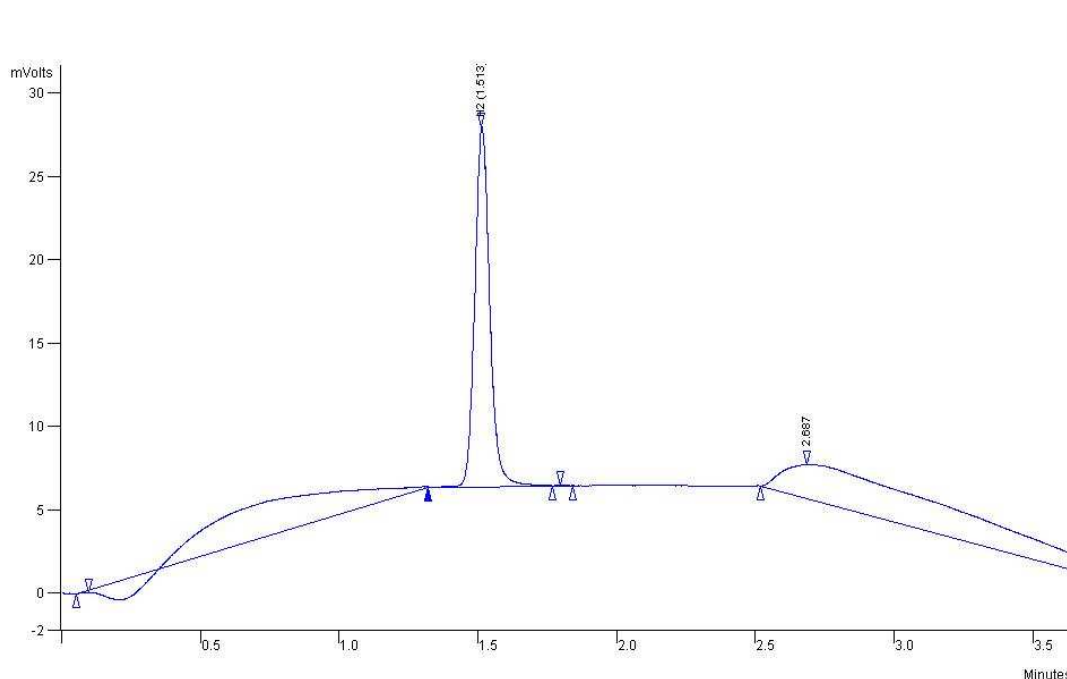


Figure 57 : Signal de l'hydrogène mesuré par le TCD

Dans la deuxième voie, l'échantillon traverse dans un premier temps une colonne capillaire Porabond-Q (25m, 0,53 mm, 10 µm). Elle sépare les différents constituants du mélange gazeux. Puis dans le but d'utiliser à la fois le détecteur FID et le spectromètre de masse, un raccord à colonne capillaire relie les deux détecteurs à la sortie de la Porabond-Q au moyen de colonnes désactivées. Ces colonnes servent de « rallonges » car elles ne contiennent pas de phase stationnaire. Les longueurs de ces colonnes sont prévues de manière à obtenir une perte de charge donc un débit de gaz équivalents dans les deux voies.

Le signal est donc acquis simultanément sur les deux détecteurs (Figure 58) et permet l'analyse des composés organiques présents dans la phase gazeuse. Des différences existent entre le signal acquis par le spectromètre de masse (en rouge sur la figure) et le signal acquis par le FID (en vert). Tout d'abord le premier pic chromatographique présent sur le signal du FID (0,76 min) n'apparaît pas sur le signal du spectromètre de masse. Ce pic correspond à la

molécule de méthane (CH_4) de masse molaire 16 g.mol^{-1} . Or le balayage du spectromètre de masse ne commence qu'à partir du rapport m/z de 35. De cette manière, on s'affranchit des molécules d'eau et d'air qui pourraient polluer les analyses. Le méthane n'est donc pas analysable en spectrométrie de masse. Cependant, son signal n'est pas perdu car il est détecté sur le FID.

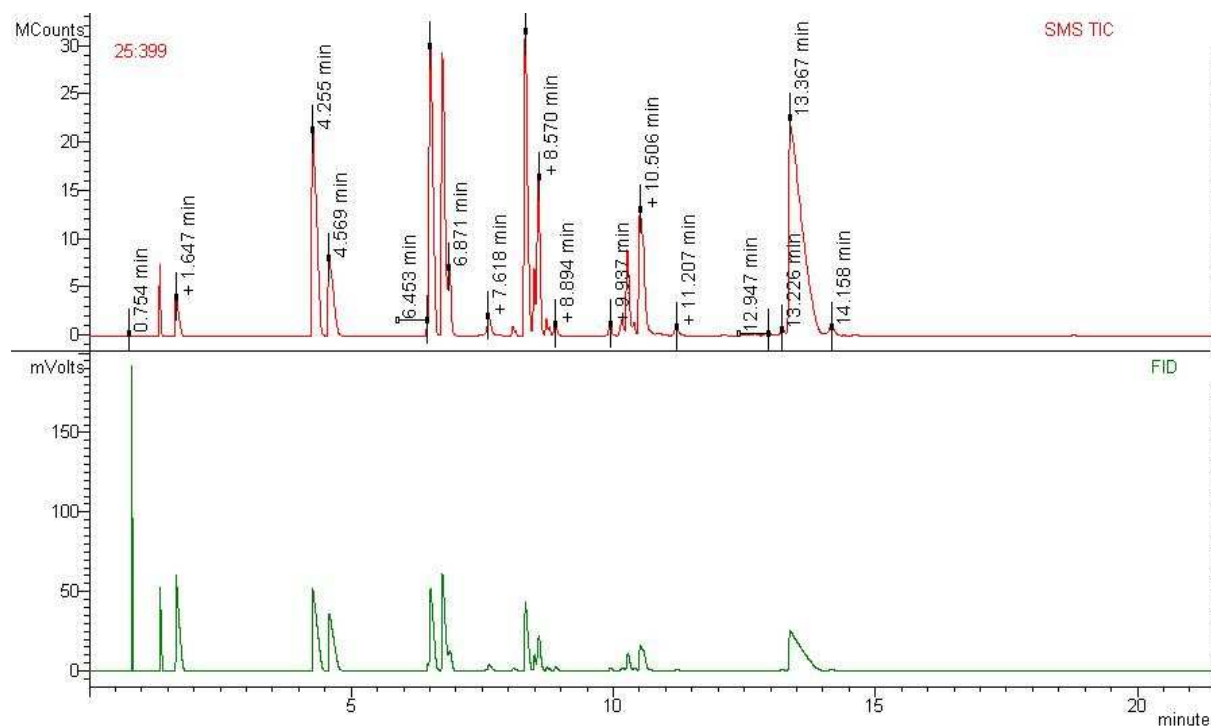


Figure 58 : Signal d'une phase gazeuse acquis simultanément avec le FID et spectromètre de masse

3.1.3 Les détecteurs

La CPG était équipée de deux détecteurs. Il s'agit un TCD (détecteur à conductivité thermique ou catharomètre) et d'un FID (détecteur à ionisation de flamme). Pour les besoins de l'étude, un spectromètre de masse a été couplé à la technique existante, ajoutant ainsi un troisième détecteur. Une ligne de transfert chauffée dans laquelle est insérée la colonne capillaire issue du four permet de relier le spectromètre à la CPG.

3.1.3.1 Le détecteur FID

Ce type de détecteur est un moyen d'analyse présenté au cours du chapitre 1 paragraphe 3.1. Le gaz vecteur et l'éluant arrivent, à la sortie de la colonne, dans un petit brûleur dont la

flamme est alimentée par un mélange hydrogène-air (Figure 59). La combustion produit des ions carbonés qui sont collectés par une électrode annulaire portée à un potentiel positif (de l'ordre de 300V). L'extrémité du brûleur est elle portée à un potentiel négatif. Les ions issus de la combustion du soluté créent un courant qui est amplifié par un électromètre. Le signal obtenu est proportionnel au débit massique de soluté dans le détecteur. Celui-ci est très sensible, il commence à détecter à partir de 20 à 100 pg/s. Cependant ce type de détecteur ne convient pas pour les composés inorganiques.

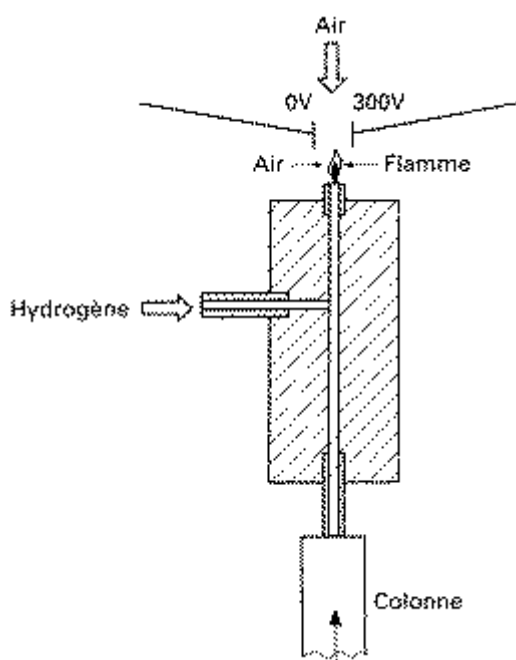


Figure 59 : Schéma de principe d'un détecteur à ionisation de flamme [35]

3.1.3.2 Le catharomètre

Le TCD (Figure 60), un moyen d'analyse présenté au chapitre 1 paragraphe 3.1, est basé sur une comparaison du flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur associé au soluté. Le détecteur possède deux filaments métalliques tungstène-rhénium placés dans un bloc thermostaté. Autour d'un filament circule le gaz vecteur qui possède une forte conductibilité thermique, et l'autre filament plonge dans le gaz en sortie de colonne (gaz vecteur plus soluté). Ces filaments sont montés en pont de Wheatstone alimenté par une tension constante. Lorsqu'un soluté passe dans le détecteur, une variation de la conductibilité thermique du gaz vecteur apparaît, entraînant le déséquilibre du

pont. Le signal obtenu est alors proportionnel à la concentration du composé analysé. Ce type de détecteur est universel mais sa sensibilité (de l'ordre du μg) est beaucoup moins importante que le FID.

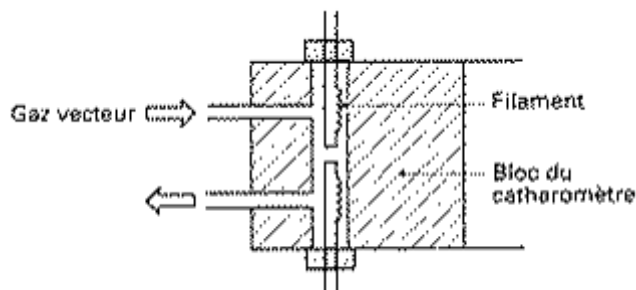


Figure 60 : Schéma de principe d'un catharomètre [35]

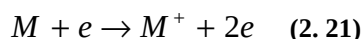
3.1.3.3 Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse, présenté également chapitre 1 paragraphe 3.1, est une technique d'analyse qui permet l'identification et la quantification des solutés séparés par la CPG. Il s'agit d'un spectromètre de masse utilisé pour les couplages CPG/SM 4000 (VARIAN) qui a été couplé à la CPG du banc expérimental. Pour éviter toute condensation des solutés, il est relié à la CPG grâce à une ligne de transfert chauffée à 300°C , à l'intérieur de laquelle passe la colonne capillaire. Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur l'application d'un champ électromagnétique sur des particules chargées afin de les séparer selon leur rapport masse/charge. Pour cela l'appareil est équipé de trois éléments principaux. Une source qui permet de créer les particules chargées, un analyseur pour séparer les particules selon leur rapport masse/charge et un détecteur pour « compter » ces particules.

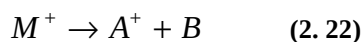
3.1.3.3.1 La source

La source est l'élément qui permet de créer les ions gazeux à partir des molécules provenant de CPG. En spectrométrie de masse il existe différents types de sources [34] selon la nature du composé à analyser. Dans le cas présent, les solutés arrivant directement à l'état gazeux dans la source, le spectromètre est équipé d'une source à ionisation électronique. Les molécules entrant dans la source sont bombardées par un faisceau d'électrons. Ce faisceau est issu d'un filament de tungstène ou de rhénium porté à haute température ($1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$) par

courant électrique. A l'aide d'un jeu de lentilles et de champs électromagnétiques, le faisceau est focalisé dans la chambre de ionisation où sont injectées les molécules via la colonne du chromatographe. L'énergie cinétique des électrons ainsi créés est comprise entre 10 et 100 eV. De manière générale, une valeur standard mondiale de 70 eV est utilisée afin de faciliter les comparaisons avec les bases de données et donc les interprétations. Cette énergie a pour effet dans un premier temps d'arracher un électron à la molécule. Il y a alors formation de l'ion moléculaire M^+ :



Puis dans un deuxième temps, il y a formation de fragments A^+ et B issus de la dissociation de l'ion moléculaire :



Les phénomènes se répètent tant que l'énergie des électrons est suffisante pour ioniser ou fragmenter les molécules. La source crée ainsi une population d'ions fragments de rapport masse/charge (m/z) égale et inférieure à la masse initiale de la molécule. L'analyseur a pour rôle, ensuite, de séparer ces ions.

Cependant, dans le cas du spectromètre de masse 4000 (VARIAN), l'analyseur est un piège à ion, ou trappe ionique. L'ionisation peut être réalisée suivant deux méthodes : soit une ionisation en source externe, soit en source interne. Dans le cas de la source externe, la ionisation est effectuée en dehors de l'analyseur, puis les ions formés sont introduits dans la trappe par des lentilles (appelées gate). Dans le cas de la source interne, les molécules sont directement ionisées dans l'analyseur.

Initialement les premiers essais étaient réalisés en configuration source externe. Cependant un problème a été rencontré. Le spectre acquis était très mal identifié. Les alcanes et alcènes étaient mal reconnus à cause des ions majoritaires du spectre de masse qui ne correspondaient pas avec ceux de la bibliothèque de référence. Au cours du transfert des ions entre la chambre de ionisation et la trappe ionique, il y avait une perte d'information non négligeable. Par exemple, pour identifier une molécule, la bibliothèque de donnée (NIST MS) donne une liste de résultats susceptibles de correspondre à l'élément recherché. Or dans la configuration source externe, la molécule recherchée pouvait ne pas être dans la liste ou très bas dans le tableau (environ 30 résultats). Cette configuration n'était pas adaptée aux besoins. Il a fallu changer de configuration et passer en ionisation interne. Dans cette configuration les résultats étaient bien meilleurs. Le composé se retrouvait dans le début de la liste des résultats en bibliothèque. L'ionisation étant réalisée à l'intérieur de la trappe, il n'y a pas de transfert

d'ions entre la chambre d'ionisation et l'analyseur et donc pas de perte de données. C'est dans cette deuxième configuration que les études ont été réalisées.

3.1.3.3.2 L'analyseur

L'analyseur a pour but de séparer les ions produits par la source en fonction du rapport m/z . Le spectromètre est équipé d'un piège à ions, dit trappe ionique (Figure 61). Elle est constituée d'une électrode annulaire et de deux électrodes couvercle, appelée également électrodes chapeau. Ces électrodes en acier chromé recouvert d'une fine couche de silice, sont séparées par des isolants électriques en Silcosteel, appelés spacers. Les électrodes chapeau sont percées en leur centre afin de laisser passer d'un côté les électrons d'ionisation, et de l'autre les ions vers le détecteur. De plus la trappe est chauffée, car la température des électrodes joue sur le taux de fragmentation du composé et sur la forme des pics chromatographiques. La valeur maximale à ne pas dépasser est 220°C, sous peine de détériorer les électrodes.

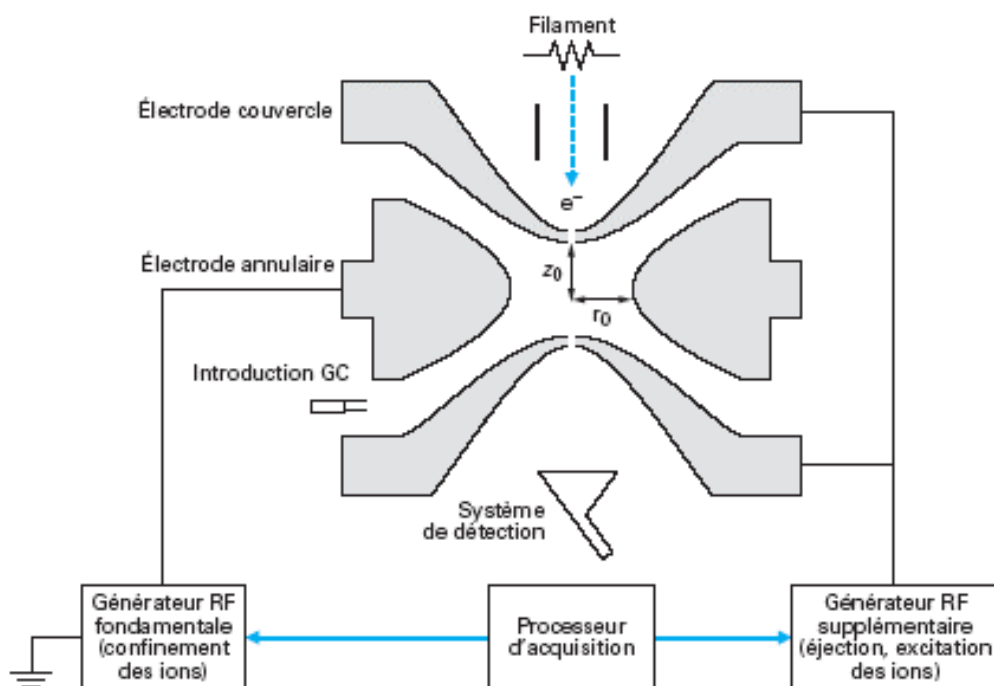


Figure 61 : Schéma d'une trappe ionique [7]

Les ions sont piégés dans la trappe en appliquant un potentiel électrique sur l'électrode annulaire :

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (2.23)$$

où U est une tension continue, V l'amplitude de la tension oscillante, ω la fréquence angulaire. Le potentiel électrique en un point de coordonnées r et z à l'intérieur de la trappe s'écrit :

$$\Phi = (U + V \cos \omega t) \frac{(r^2 - 2z^2)}{(r_0^2 + 2z_0^2)} \quad (2.24)$$

r_0 et z_0 étant les dimensions de la trappe.

Les ions sont alors piégés dans la trappe grâce au champ ainsi créé. Les équations de mouvement d'un ion de masse m et de charge ze au sein de ce champ sont :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z}{dt^2} - z \frac{4ze(U - V \cos \omega t)}{mz_0^2} &= 0 \\ \frac{d^2 r}{dt^2} + r \frac{2ze(U - V \cos \omega t)}{mr_0^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Ces équations peuvent s'écrire sous la forme d'équations différentielles du second ordre appelée équation de Mathieu en réalisant un changement de variable :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z}{d\varepsilon^2} - z(a_z - 2q_z \cos 2\varepsilon) &= 0 \\ \frac{d^2 r}{d\varepsilon^2} + r(a_r - 2q_r \cos 2\varepsilon) &= 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\omega t}{2} \\ a_z = -2a_r &= \frac{-16zeU}{m\omega^2(r_0^2 + z_0^2)} \\ q_z = -2q_r &= \frac{8zeV}{m\omega^2(r_0^2 + z_0^2)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

L'analyse de l'équation de Mathieu conduit à la détermination dans l'espace de zones de stabilité des ions de masses différentes suivant les dimensions de la trappe ionique et des valeurs de U et V appliqués sur les électrodes. Le mouvement des ions est contenu dans la trappe pour certaines valeurs de a et q (Figure 62), à l'intérieur de la zone délimitée par les courbes bleues.

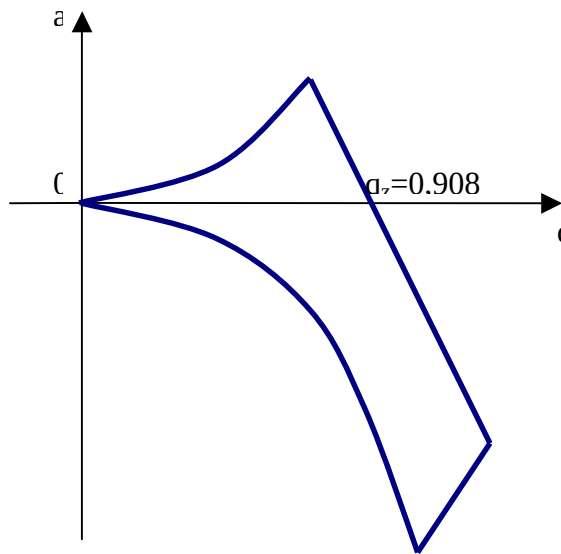


Figure 62 : Diagramme de stabilité d'une trappe ionique

La manière la plus simple pour la suite est de n'utiliser qu'une partie de ce diagramme en annulant la valeur de la tension U de l'électrode annulaire et de n'appliquer que la composante $V \cdot \cos \omega t$. Ainsi le diagramme de stabilité est réduit à la portion de l'axe q compris entre $q=0$ et $q=0,908$.

Les ions de chaque masse oscillent dans la trappe suivant r et z à des fréquences qui leurs sont propres (suivant une figure dite de LISSAJOUS). Ces fréquences sont appelées fréquence séculaire, et elles dépendent des paramètres de stabilité (a_z, q_z).

$$\omega_z = \frac{1}{2} \beta_z \omega = \frac{1}{2} \left(a_z + \frac{q_z}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \omega \quad (2.28)$$

Le balayage et l'éjection des ions se fait ensuite en appliquant sur les électrodes chapeau, une variation du potentiel $V_z \cos \omega_z t$. Les ions sont éjectés les uns après les autres vers le détecteur en fonction de leur rapport m/z croissant.

3.1.3.3.3 Le détecteur

Le détecteur est de type multiplicateur d'électrons channeltron. C'est un détecteur qui a la forme d'une corne d'abondance (Figure 63). L'intérieur du détecteur est enduit d'un alliage Plomb/Oxyde de plomb qui a la propriété d'émettre des électrons suite à un choc.

Les ions éjectés de la trappe sont tout d'abord accélérés vers une dynode de conversion portée à un potentiel de +/- 10 kV. Cela permet de convertir les ions en électrons. Puis ces électrons émis par la dynode de conversion viennent heurter la cathode (détecteur channeltron). Celle-ci est portée à un potentiel entre 1000 et 3000 V de manière à obtenir un gain d'environ 10^5 . C'est-à-dire que l'impact d'un électron dans la cathode, produit à sa sortie 10^5 électrons. On parle alors de cascade électronique. Les électrons sont ensuite récupérés par l'électronique de mesure.

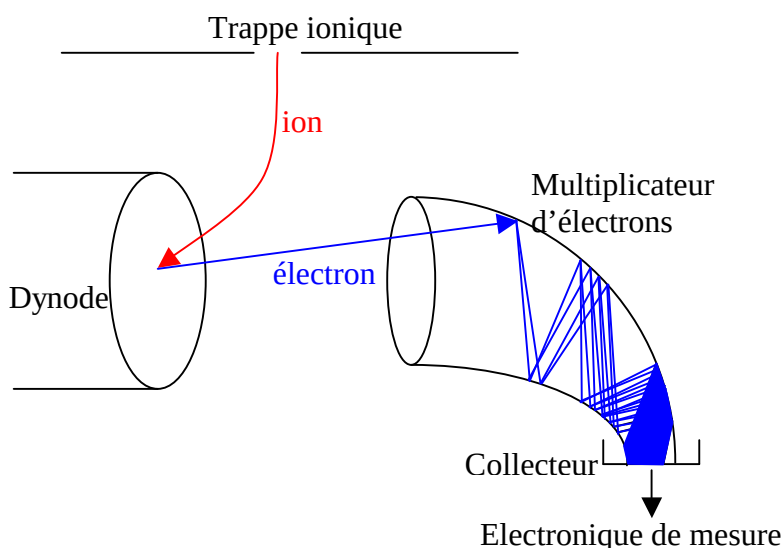


Figure 63 : Schéma du détecteur

3.1.3.3.4 Le système de pompage

Afin de garantir le bon fonctionnement du dispositif, les particules telles que les électrons d'ionisation et les ions formés ne doivent pas entrer en collisions avec d'autres particules parasites. Il faut donc que l'ensemble soit sous vide. Le spectromètre de masse est donc équipé d'un dispositif de mise à vide constitué de deux pompes à vide mises en série. La première, une pompe à palette, permet de faire un vide primaire dans l'enceinte. Une fois ce vide primaire atteint, la deuxième pompe, une pompe turbo moléculaire, se met en marche et

permet d'obtenir des vides jusque 10^{-4} à 10^{-5} mbar. Les molécules parasites telles que l'azote, l'oxygène et l'eau sont ainsi évacuées, mais les molécules non ionisées provenant de la colonne le sont également. De plus un bon vide permet de préserver les filaments du spectromètre de masse, car ils sont sensibles à la pression qui réduit leurs durées de vie.

3.2. Etalonnage du couplage CPG/SM

Tout comme pour la spectroscopie infrarouge, un étalonnage de l'appareil est nécessaire pour quantifier les produits analysés. Il faut donc réaliser deux calibrations, une pour les gaz et une autre pour les liquides.

3.2.1. Calibration de la phase gazeuse

Les droites de calibrations sont réalisées à l'aide des mélanges étalons présentés dans la partie étalonnage du spectromètre IRTF (Tableau 11). Une droite de calibration est obtenue pour chacune des espèces présentes dans ces mélanges, c'est-à-dire l'hydrogène, le méthane, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le propylène et le propane.

Il faut tout d'abord acquérir le signal de ces mélanges. La bouteille de gaz étalon est roulée horizontalement pendant quelques secondes afin d'homogénéiser le mélange. Cela évite une stratification des espèces dans la bouteille. Puis celle-ci est reliée au système de boucles de gaz qui permet l'injection de l'échantillon. Un vide primaire est effectué dans les boucles de prélèvement. Puis l'échantillon est injecté dans la boucle jusqu'à obtenir une pression de 950 mbar. Un capteur de pression permet de lire celle-ci en sortie du système des boucles. L'acquisition du chromatogramme est effectuée. Dans le but d'avoir une droite de calibration du méthane, on utilisera le signal obtenu par le FID (Figure 64). Dans l'ordre d'apparition des pics, on trouve le méthane, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le propylène et le propane. Le signal de l'hydrogène étant obtenu sur le TCD, il n'est pas visible sur cette figure.

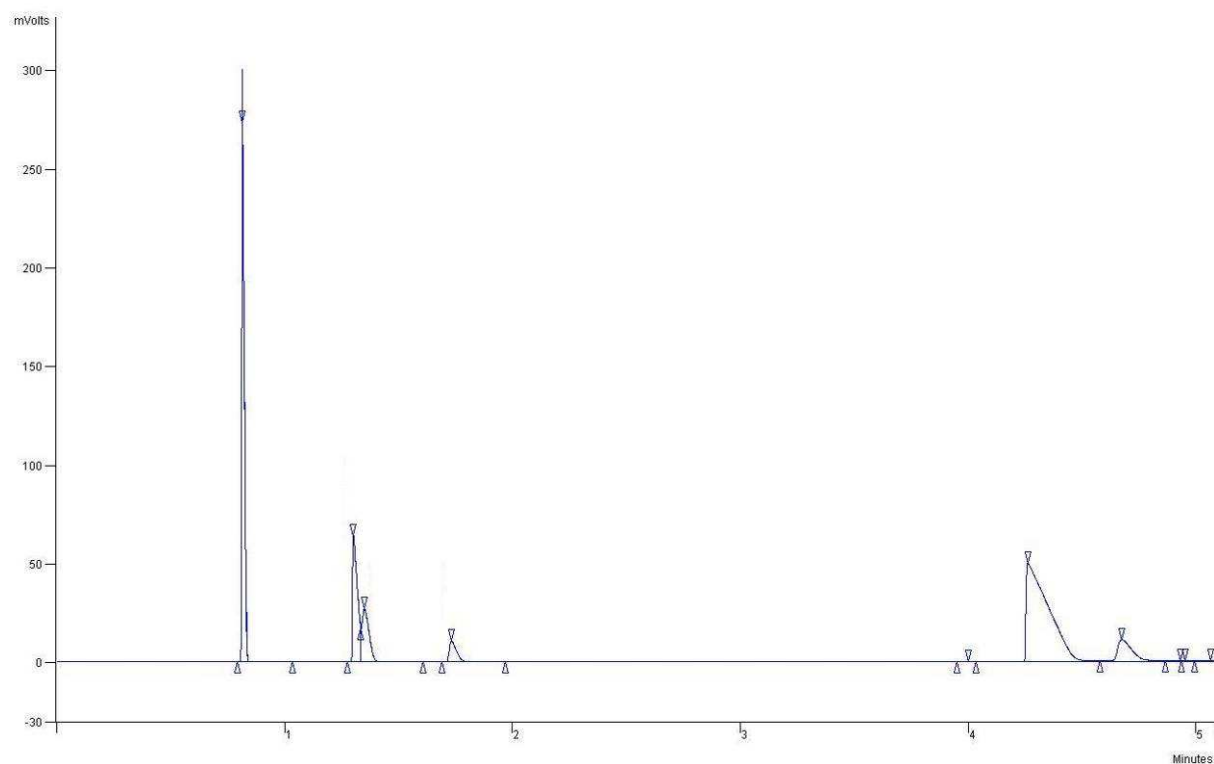


Figure 64 : Signal FID d'un mélange étalon

Les droites de calibrations sont donc obtenues pour chaque espèce en traçant la droite représentant l'aire du pic en fonction de la quantité de produit (Figure 65).

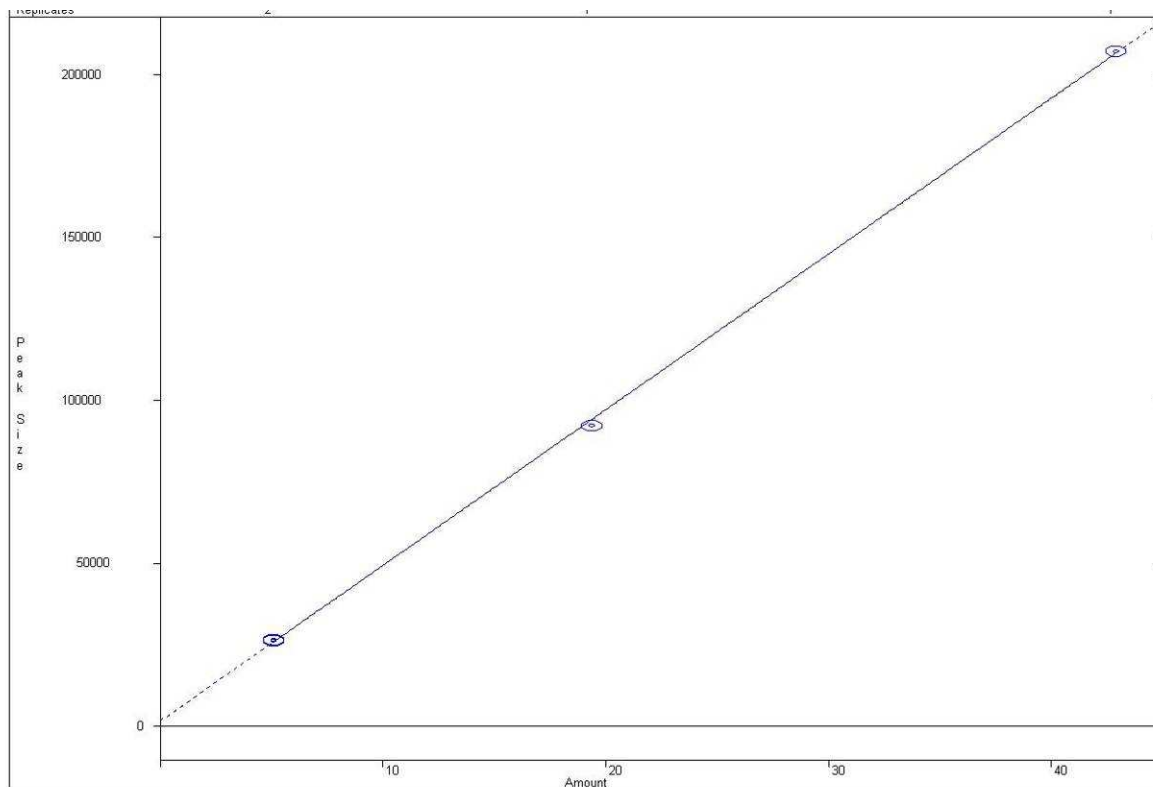


Figure 65 : droite de calibration du méthane ($R^2=0,999790$, $Y=4,7783.10^3X+1,5528.10^3$)

Les produits de pyrolyse sont recueillis dans le séparateur de phase qui sépare d'un côté les gaz et de l'autre côté les liquides qui sont pesés. Avec la pesée du liquide sortant, le taux de gazéification peut être calculé.

$$\tau_{gaz} = \left(1 - \frac{m_{liquidefinal}}{m_{initiale}}\right) \times 100 \text{ en \%} \quad (2.29)$$

Le taux de pyrolyse est défini par la formule suivante :

$$\tau_{pyro} = \left(1 - \frac{m_{carburantfinal}}{m_{initiale}}\right) \times 100 \text{ en \%} \quad (2.30)$$

La phase gazeuse des produits de pyrolyse est analysée par la CPG/SM. L'étalonnage de celle-ci n'a été réalisé qu'avec les 7 gaz suivants : hydrogène, méthane, acétylène, éthylène, éthane, propylène et propane. Pour l'étude de COMPARER 1, seules ces espèces gazeuses étaient quantifiées, du fait de l'absence du spectromètre de masse. Or les mélanges à analyser

sont plus complexes et possèdent des espèces supplémentaires (Figure 66). A cette température le taux de gazéification est de 77%. Ces espèces présentes sur le chromatogramme peuvent être identifiées grâce au spectromètre de masse. Ainsi les composés majoritaires identifiés sont du 1-butène ($t_r=6,53$ min), n-butane ($t_r=6,76$ min), du 1-pentène ($t_r=8,34$ min), 1,3-pentadiène ($t_r=8,51$ min), n-pentane ($t_r=8,59$ min), du 1-hexène ($t_r=10,28$ min), du n-hexane ($t_r=10,52$ min) et du n-pentane ($t_r=13,36$ min). Il n'est pas envisageable de négliger la présence de ces espèces étant donné la valeur de l'aire des pics chromatographiques.

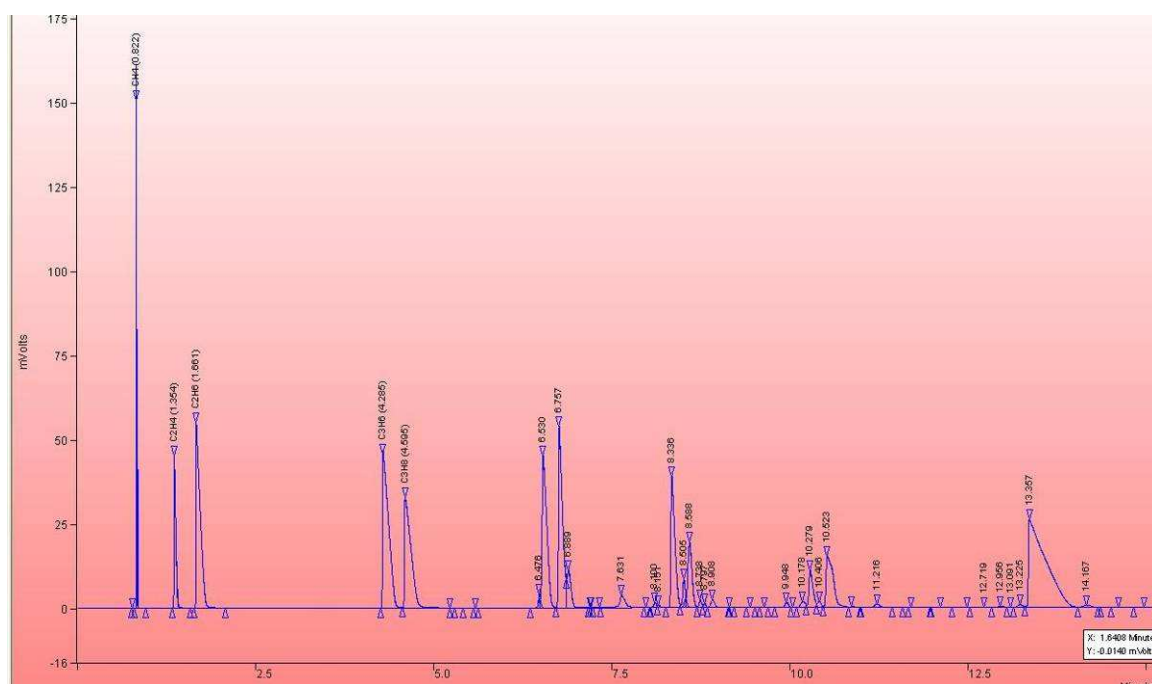


Figure 66 : Chromatogramme des produits de pyrolyse gazeux du n-heptane à 750°C

Il n'y avait pas de moyen d'identifier ces composés, donc aucune analyse quantitative n'était possible. Afin de mieux caractériser les mélanges gazeux de pyrolyse, il a été choisi dans le cadre du projet COMPARER-2 de mener les analyses jusqu'au couple alcane/alcène à 8 atomes de carbone. Le temps d'analyse en ligne de la chromatographie ne permet pas d'analyser des hydrocarbures au-delà du n-octane.

La méthode aboutissant à la quantification de tous ces composés est décrite ci-dessous. Elle est présentée ici pour les espèces analysées par le détecteur FID. L'hydrogène, qui est analysé par le TCD et dont le volume de la boucle d'injection est différente 50 μ l), est traité séparément des autres espèces. Tout d'abord l'étalonnage de la chromatographie permet de tracer la relation entre l'aire du pic chromatographique et la fraction molaire du composé

(fraction molaire des bouteilles étalons). Cependant il est nécessaire de travailler directement avec des nombres de mol si d'autres composés doivent être quantifiés. Le nombre de mol total présent dans les boucles d'injection est défini par la loi des gaz parfaits:

$$n_T = \frac{P_T V}{RT} \quad (2.31)$$

avec $P_T = 0,960.10^5 Pa$ la pression totale dans les boucles, $V = 250.10^{-9} m^3$ le volume des boucles, et $T = 473K$ la température des boucles.

Donc le nombre de mol dans les boucles vaut $n_T = 6,10.10^{-6} moles$

Dans le cas de l'hydrogène, le volume est de $50.10^{-9} m^3$, donc le nombre de mol total vaut $n_T^{H_2} = 1,22.10^{-6} moles$

Le nombre de mol pour chaque composé étalonné est calculé avec le produit de la fraction molaire de la bouteille étalon X_i^* et du nombre de mol total :

$$n_i = X_i^* n_T \quad (2.32)$$

Il est possible ensuite de tracer la relation entre l'aire du pic chromatographique et le nombre de mol du composé (Figure 67).

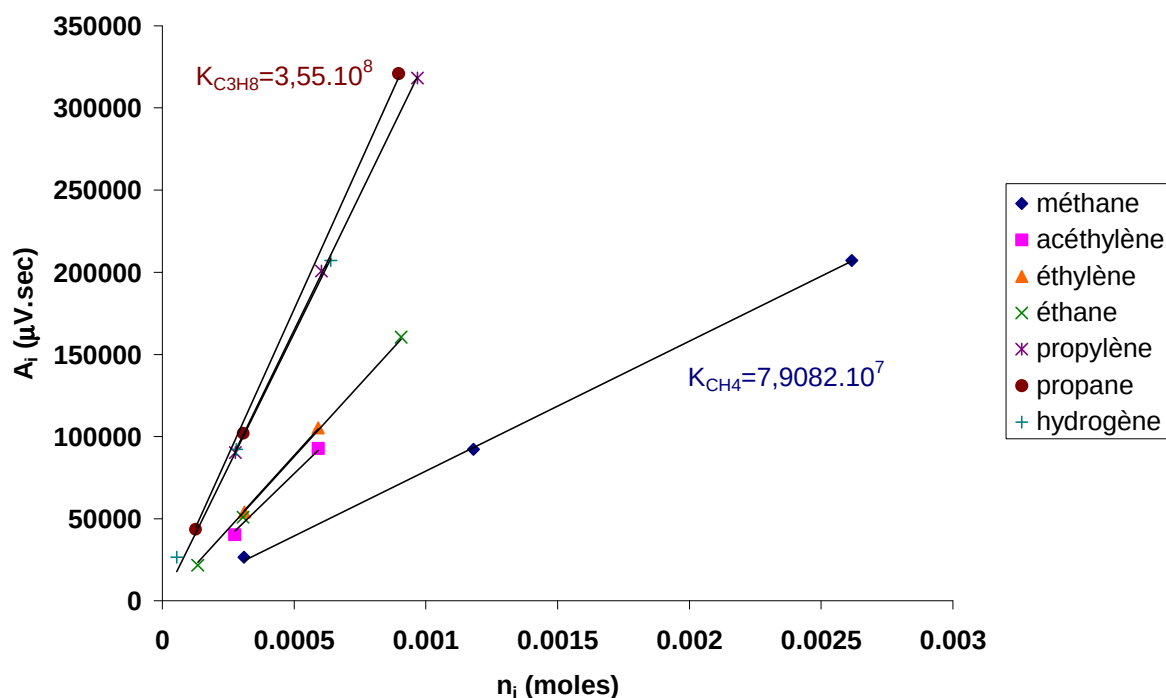


Figure 67 : Evolution du coefficient d'étalonnage molaire K_i pour les espèces étalonnées en CPG

Ces relations permettent de déterminer le coefficient K_i (pente de chacune des droites) pour chaque espèce étalonnée. Par exemple sur la Figure 67 sont reportés les valeurs du coefficient K_i du méthane et celui du propane. Ce coefficient est ensuite tracé en fonction de la masse molaire de l'espèce. Ces relations sont linéaires par famille de composé. Or comme le nombre de point est limité (6 espèces), la relation retenue est unique pour les alcanes et les alcènes confondus. Elle est représentée sur la Figure 68. Avec cette relation, il est possible d'obtenir le coefficient K_i pour chaque espèce, y compris celles dont la masse molaire est supérieure aux composés étalonnés. La valeur du K_i coefficient de l'hydrogène a été placée sur le graphique, mais il est traité différemment des autres espèces pour les raisons évoquées en début de paragraphe.

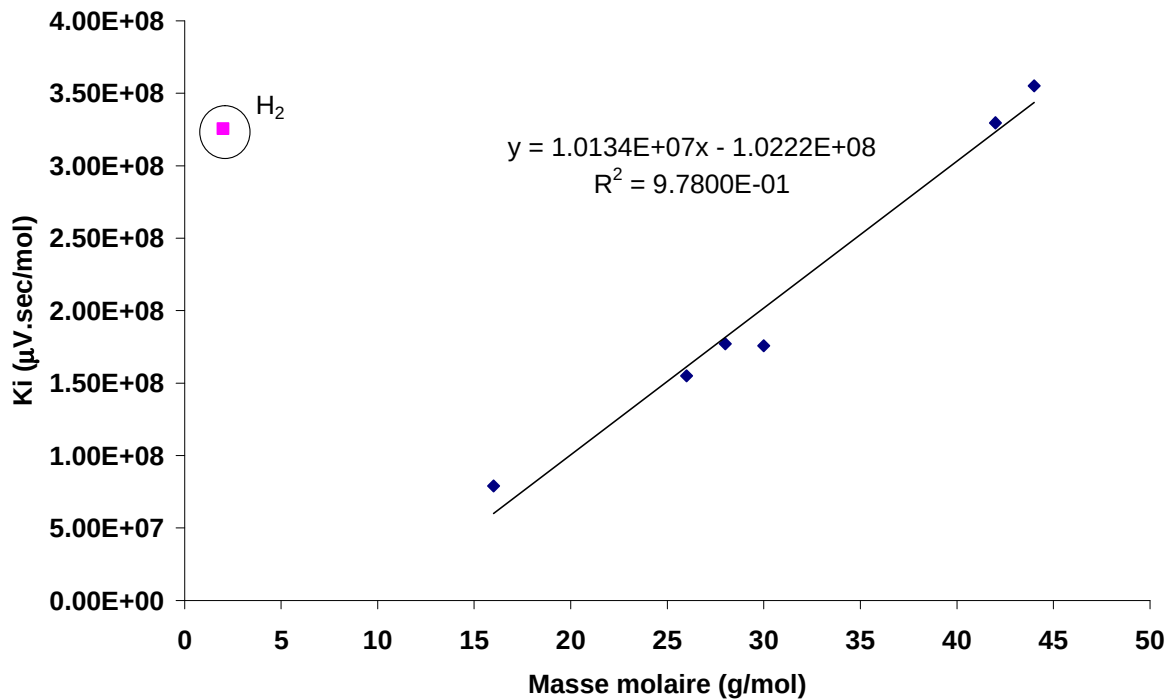


Figure 68 : Relation entre le Ki et la masse molaire toutes espèces confondues

A partir de la valeur du Ki obtenu, il est possible d'en déduire le nombre de mol du composé dans un échantillon passant dans le détecteur en utilisant la formule suivante :

$$n_i = \frac{A_i}{K_i} \quad (2.33)$$

L'aire du composé i est déterminée grâce au signal du détecteur intégré sur le chromatogramme. Cette méthode est appliquée à chaque composé présent dans le mélange gazeux. Dans le cas de l'hydrogène, la valeur du nombre de mol doit être multiplié par 5, car le volume injecté est cinq fois plus petit que celui des autres espèces.

Ainsi il est possible de déterminer la fraction molaire de chaque espèce par la formule suivante :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (2.34)$$

La limite de cette méthode réside dans le fait que l'on considère que les espèces quantifiées représentent la totalité de la phase gazeuse. Or, il est possible que d'autres composés soit produits au-delà de la masse molaire correspondant au n-octane.

3.2.2. Calibration du spectromètre de masse pour l'analyse liquide

Dans les meilleures conditions de pyrolyse, la phase liquide est très riche en produits de décomposition. Les familles observées étant principalement des alcanes, alcènes, aromatiques et cycliques. Au cours des études antérieures, plus de 100 molécules ont pu être identifiées dans la phase liquide des produits de pyrolyse pour des taux importants de décomposition. Cependant, seule une vingtaine d'espèces sont en quantité majoritaire et les autres en quantité trop faible (inférieure à 1% de fraction massique). Une liste de 20 composés regroupant les quatre familles de produits a été créée pour réaliser l'étalonnage du spectromètre de masse en liquide (Tableau 15).

Espèce	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	70.13
Pentène	C ₅ H ₁₀	70.13
Pentane	C ₅ H ₁₂	72.15
Benzène	C ₆ H ₆	78.11
Cyclohexène	C ₆ H ₁₀	82.15
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.18
Toluène	C ₇ H ₈	92.14
Heptène	C ₇ H ₁₄	98.19
Heptane	C ₇ H ₁₆	100.2
Octène	C ₈ H ₁₆	112.22
Octane	C ₈ H ₁₈	114.23
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128.17
Décène	C ₁₀ H ₂₀	140.27
Décane	C ₁₀ H ₂₂	142.28
Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	170.34
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	178.23
Tétradécène	C ₁₄ H ₂₈	196.38
Tétradecane	C ₁₄ H ₃₀	198.39
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	202.25

Tableau 15 : Listes des espèces pour l'étalonnage des liquides

Parmi ces espèces, trois d'entre elles se trouvent à l'état solide (anthracène, naphthalène et pyrène). Elles seront donc traitées séparément des autres qui sont liquides.

Une solution mère est préparée avec 500 µl de chaque étalon liquide (prélèvement à la micropipette avec une précision de 1% pour un volume de 500 µl, soit une erreur de 5 µl). Cela représente 17 étalons, pour un volume total de 8500 µl (avec une erreur de plus ou moins 1% soit 85 µl). La fraction volumique de chaque composé est donc $x_i = \frac{500}{8500} = 5,88.10^{-2}$ avec une erreur de 2% soit plus ou moins $0,12.10^{-2}$. Une gamme de dilution doit être réalisée à partir de cette solution mère pour étalonner le dispositif.

Comme l'instrumentation ne possède pas d'injecteur automatique, il faut envisager l'utilisation d'un étalon interne. Cet étalon interne sera ajouté à la solution injectée pour l'étalonnage et avec la même quantité à chaque injection. Cette opération a pour effet de s'affranchir du problème de répétabilité due à une injection manuelle. Le dosage sera réalisé à partir de la référence de l'étalon interne qui possède la même quantité à chaque fois.

Le méthanol (CH₃OH) a été retenu comme étalon interne car il possède le plus bas temps de rétention (1,49 min) par rapport à tous les composés analysés. La première espèce susceptible d'être analysée est le 1-butène et son temps de rétention est de 1,58 min. De plus il ne pourra pas être identifié comme un produit de pyrolyse car il s'agit d'un alcool, famille qui n'est pas présente dans ces produits. Il possède aussi une quantité négligeable d'impuretés.

Le choix du solvant s'est porté sur le dichlorométhane (CH₂CL₂). Parmi les autres possibilités de solvants (hexane, triméthylpentane) il a été retenu tout d'abord grâce à son temps de rétention (1,95 min). Celui-ci n'interfère pas avec le temps de rétention des espèces proches à analyser (Tableau 16) contrairement au triméthylpentane (2,27 min) qui interfère avec le pic du cyclopentane. L'hexane a été éliminé car il fait parti des produits de pyrolyse.

Espèce	Temps de rétention (min)
1-butène	1.58
butane	1.6
2-pentène	1.73
pentane	1.764
1,5-hexadiène	1.799
1,3-cyclopentadiène	2.098
cyclopentane	2.25
1-hexène	2.355
hexane	2.421

Tableau 16 : Temps de rétention de quelques espèces légères

A partir de ces informations, les dilutions de la solution mère sont réalisées. Le premier point de la gamme est réalisé en prélevant 10 µl de la solution mère, puis est ajouté 10 µl d'étalon interne (méthanol) et la solution est complétée avec 980 µl de solvant (dichlorométhane). Cela représente une dilution de 100. Les points suivant de la gamme sont réalisés en augmentant la dilution d'un facteur 10 tout en veillant à avoir dans chaque solution 10 µl d'étalon interne. On obtient ainsi une gamme de dilution allant de 100 à 1 million. Cependant lors de l'acquisition du chromatogramme de ces solutions, les fortes dilutions gommement les signaux des espèces légères (Figure 69). Si les chromatogrammes sont superposés à la même échelle comme sur la figure 69, les dilutions 10^5 et 10^6 ne présentent pas de pics chromatographiques. La fraction molaire x_i vaut 58,8 ppb pour une dilution à 1 million. De plus le rapport signal/bruit pour ces dilutions est très faible. Par exemple, pour le pic du cyclohexane, et par ordre croissant de la dilution : $S_1/N=5278$, $S_2/N=2349$, $S_3/N=287$, $S_4/N=12$, $S_5/N=6$.

Le but de l'étude étant de quantifier les produits majoritaires issus de la pyrolyse, il n'est pas nécessaire de quantifier au ppb, mais une quantification au ppm est suffisante. C'est pourquoi l'étalonnage est effectué à partir des trois points supérieurs de la gamme de dilution.

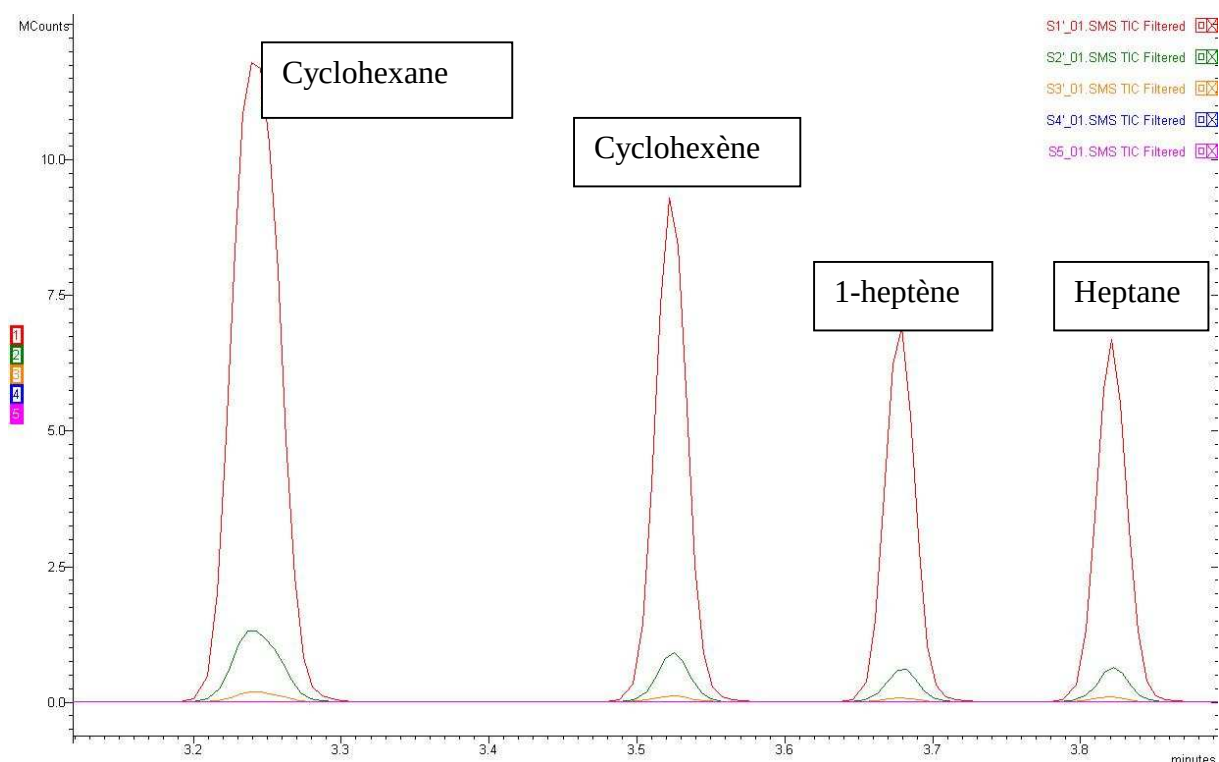


Figure 69 : Chromatogramme des dilutions pour quelques espèces de la solution mère

Le chromatogramme de chaque dilution est acquis trois fois, afin de réaliser une moyenne de l'aire du pic chromatographique.

Il est possible également de rajouter un point supplémentaire pour les carburants purs étudiés. C'est le cas pour le dodécane, l'heptane, le décane et le THDCPD. Une solution est créée avec 10 µl de carburant, 10 µl d'étalon interne et 980 µl de solvant. Ainsi ce point de la gamme est la quantité maximale qui peut être mesurée à partir d'un prélèvement de produits de pyrolyse liquides.

Une fois les chromatogrammes acquis, les outils du logiciel VARIAN MS WORKSTATION (version 6.9) sont utilisés pour étalonner le dispositif. Chacun des pics chromatographiques sont identifiés et associés à leurs composés respectifs (Figure 70) : 1 : étalon interne (méthanol), 2 : inconnu, 3 : pentène, 4 : pentane, 5 : cyclopentane, 6 : hexane, 7 : cyclohexane + benzène, 8 : cyclohexène, 9 : heptène, 10 : heptane, 11 : toluène, 12 : octène, 13 : octane, 14 : décène, 15 : décane, 16 : dodécane, 17 : tétradécane, 18 : tétradécène).

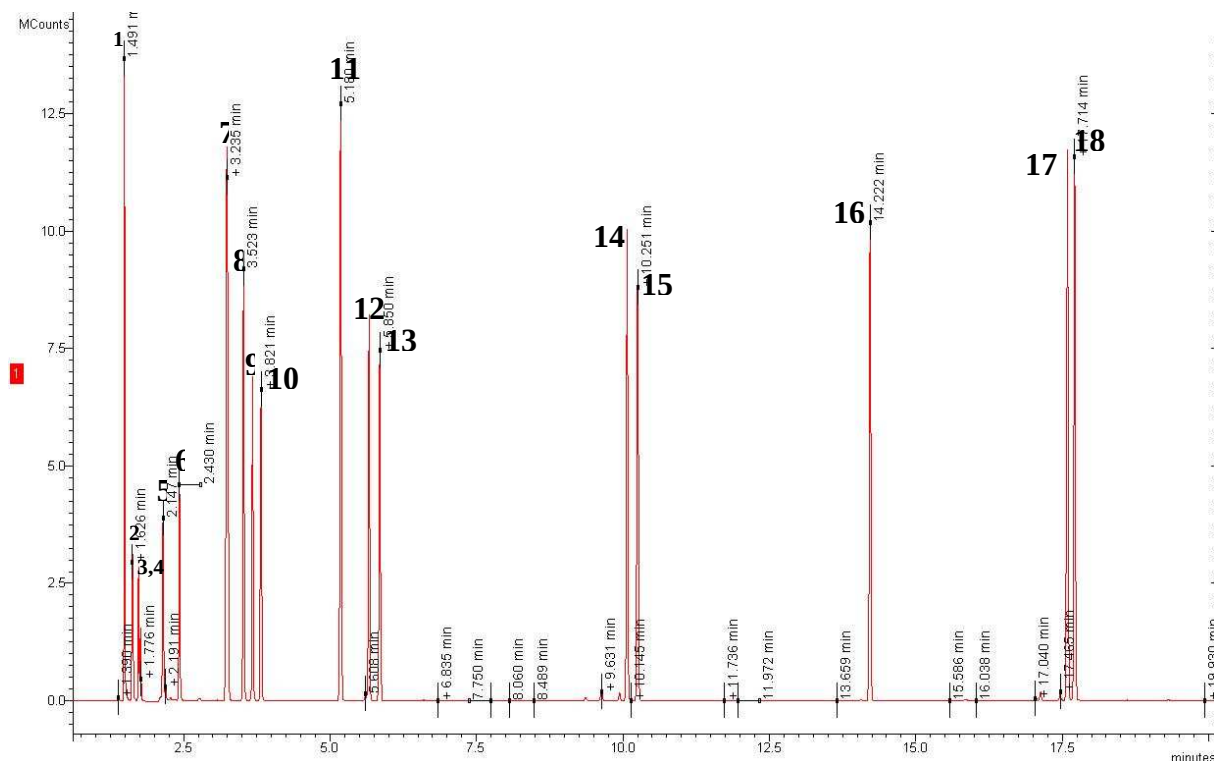


Figure 70 : Signal acquis de la solution mère diluée 10 fois

Dans un premier temps, chaque espèce possède son spectre de masse de référence. Celui-ci est utilisé pour l'identification du composé dans la méthode. C'est-à-dire que pour chaque pic, le spectre de masse est ajouté à la bibliothèque existante. On obtient ainsi des spectres de masse de référence dans les conditions expérimentales employées. Sur la Figure 71 on observe les deux spectres de masse pour l'hexane, celui acquis par le dispositif (en rouge en haut) et celui de référence (en vert en bas) qui permet d'identifier le composé.

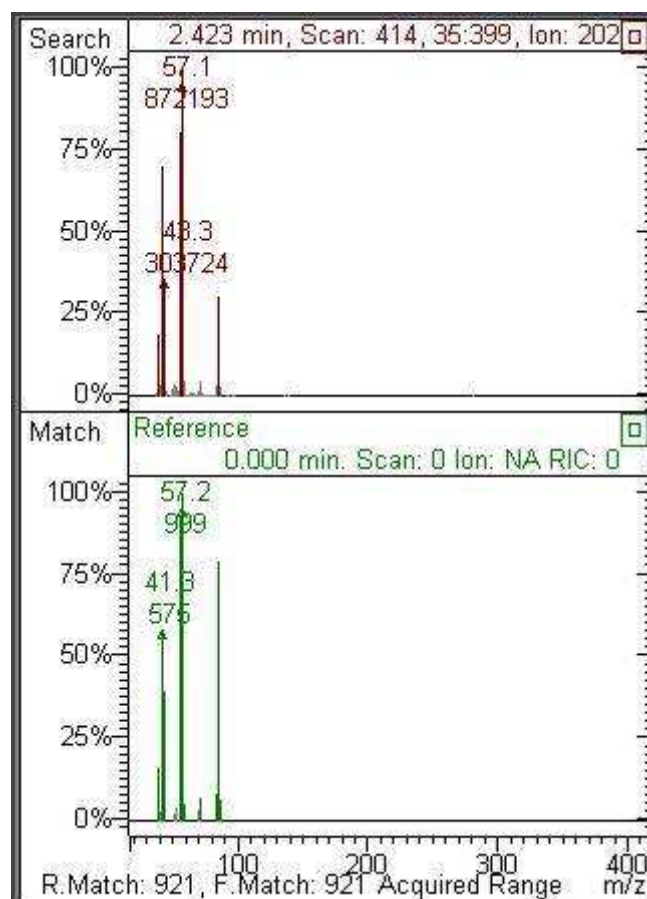


Figure 71 : Spectre de masse du signal et de référence de l'hexane

Chaque espèce ou chaque pic chromatographique est ensuite répertorié et identifier. On lui attribut un temps de rétention, une zone dans laquelle rechercher ce composé, et une zone d'intégration (Figure 72). Cette étape est un atout supplémentaire pour identifier les composés. Chaque composé possède un temps de rétention propre. Dans la méthode, deux caractéristiques permettent l'identification : le temps de rétention et le spectre de masse associé.

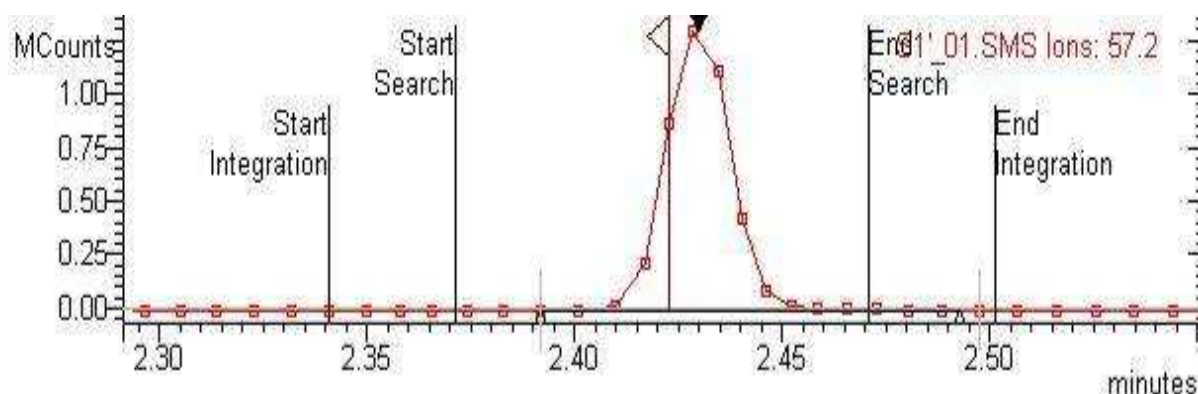


Figure 72 : Zone de recherche et d'intégration de l'hexane

La calibration est réalisée à partir de 3 niveaux de gamme de dilution. Chaque solution préparée donne un niveau de 5,882 nanol/ml, 58,824 nanol/ml et 588,235 nanol/ml. On associe donc chaque aire de pic au niveau correspondant. Les calculs d'incertitudes sont donnés en Annexe 7.

La quantification est basée sur l'intégration du signal obtenu à partir de l'ion majoritaire du spectre de masse associé. Il y a possibilité d'intégrer le signal sur plusieurs ions caractéristique pour augmenter le rapport signal/bruit.

On obtient alors une droite de calibration associée au composé traité (Figure 73).

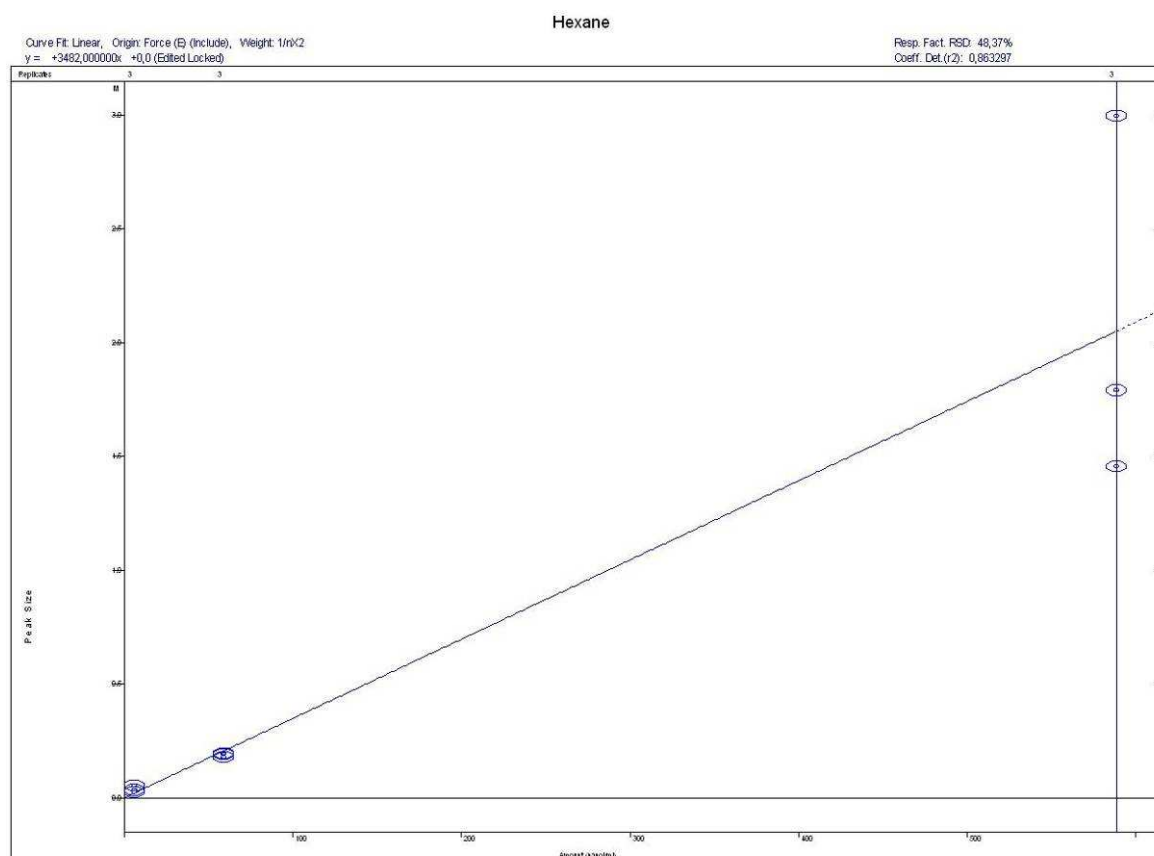


Figure 73 : Droite de calibration de l'hexane

Cette opération est répétée pour chaque espèce présente dans la solution injectée. La méthode ainsi créée permet la quantification d'une vingtaine d'espèces majoritaires dans la phase liquide des produits de pyrolyse. Les coefficients de corrélation sont donnés en Annexe 8.

Chapitre 3 : Résultats expérimentaux.

En préambule de ce chapitre, il est important de rappeler que **les températures utilisées pour caractériser des points de fonctionnement de pyrolyse sont celles maximales mesurées dans le tube du four servant à chauffer le réacteur en son sein**. En effet dans ce montage, il n'y a pas de moyen de mesurer la température du fluide à l'intérieur du réacteur de pyrolyse. Il a été montré par N Gascoin [10] qu'elle peut être considéré comme représentative de celle maximale atteinte par le fluide et que l'état final de pyrolyse dépendait de cette température. Faute de mesure in-situ de la température du fluide pour des raisons évidentes, cette température maximale mesurée sera utilisée dans tout le manuscrit de thèse, sauf mention contraire le cas échéant. L'incertitude de mesures sur ces températures est estimée à 7°C (voir Annexe 10).

1. Etudes paramétriques préliminaires

1.1. Effet de la gravité

L'influence de la gravité est à prendre en compte lors de l'étude car en conditions de vol réel, le canal de refroidissement n'est pas en permanence horizontal. Dans les conditions du banc expérimental, il est intéressant d'étudier l'influence de la gravité car il est possible d'obtenir deux phases du fluide au cours de la décomposition de l'hydrocarbure. Il peut donc y avoir un phénomène de ségrégation ou de mouvement relatif entre les phases. Dans cette partie il est proposé d'aborder l'influence de la gravité.

1.1.1. Conditions expérimentales

Une approche de l'effet de la gravité a été réalisée avec le banc expérimental. Pour des raisons pratiques d'utilisation, le four n'a pas pu être mis à la verticale ou incliné. Cela provoquerait également des gradients thermiques forts et des mouvements convectifs qui viendraient alors compliquer l'exploitation des résultats, outre les effets hydrauliques associés au changement d'inclinaison. Le moyen utilisé est d'incliner le réacteur tubulaire à l'intérieur du four (Figure 74). L'inclinaison est donc limitée et est calculée de la manière suivante.

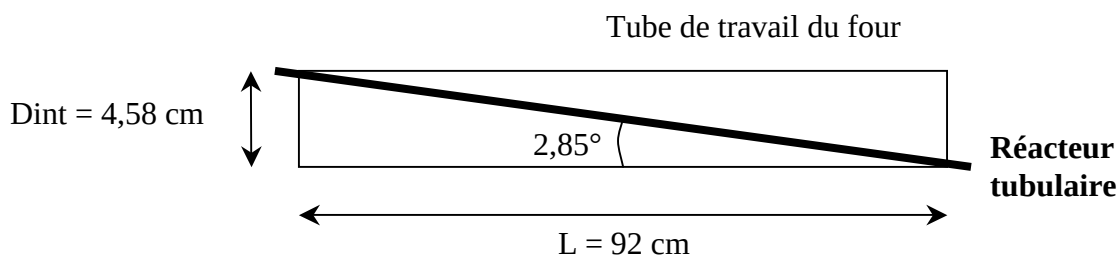


Figure 74 : Schéma du dispositif d'étude de la gravité

La valeur de l'inclinaison du réacteur tubulaire dans le four est égale au rapport de la hauteur qui correspond au diamètre interne du tube de travail du four, sur la longueur de ce tube. Ce rapport vaut 0,04978, soit une pente d'environ 5 % (angle de 2.85°).

L'étude paramétrique est réalisée avec un réacteur tubulaire en acier inoxydable 316L, pour une pression de 60 bar, un débit massique de n-dodécane de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, des températures de consignes de 550°C, 650°C, 700°C et 750°C. Trois expériences sont réalisées, une avec une pente de +5% (le tube monte dans le sens de l'écoulement), une autre avec le réacteur tubulaire placé horizontalement dans le four et une autre avec une pente de -5% (le tube descend dans le sens de l'écoulement). La phase gazeuse est analysée par CPG/DIF (chromatographie phase gazeuse/ détecteur à ionisation de flamme) et la phase liquide par CPG/SM (chromatographie phase gazeuse / spectromètre de masse).

L'objectif de cette approche est de déterminer si la gravité peut avoir une influence significative sur la pyrolyse de l'hydrocarbure, dans nos conditions expérimentales

1.1.2. Résultats expérimentaux

Le bilan massique des analyses de la phase gazeuse et de la phase liquide a été réalisé avec les résultats expérimentaux de chaque configuration.

Espèces	Fractions massiques			
	546°C	642°C	691°C	740°C
hydrogène	0.0000%	0.0002%	0.0002%	0.0143%
méthane	0.0000%	0.0274%	0.0403%	1.6681%
éthylène	0.0000%	0.0600%	0.1076%	3.3818%
éthane	0.0000%	0.1144%	0.1805%	5.3174%
propylène	0.0000%	0.0993%	0.1582%	7.3685%
propane	0.0000%	0.1017%	0.2230%	6.2396%
butène	0.0000%	0.0404%	0.1213%	4.2137%
butane	0.0000%	0.0345%	6.0176%	4.1111%
pentene	0.0000%	0.0038%	0.0022%	0.1112%
pentane	0.0000%	0.0020%	0.0016%	0.0685%
hexène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0683%
hexane	0.0497%	0.0701%	0.1059%	2.4752%
toluène	0.0038%	0.0037%	0.0032%	0.0028%
décène	0.0053%	0.0540%	0.0000%	0.0055%
décane	0.1910%	0.2145%	0.2681%	0.1902%
undécène	0.0000%	0.0406%	0.1946%	0.2088%
undécane	0.7327%	0.7447%	1.1535%	1.2501%
dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0175%
n-dodécane	99.0174%	98.3683%	91.4183%	63.2745%
tridécène	0.0000%	0.0066%	0.0000%	0.0058%
tridécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0037%	0.0070%
tétradécane	0.0000%	0.0138%	0.0000%	0.0000%
taux de gazéification	0.00%	0.50%	1.00%	35.00%
taux de décomposition	0.98%	1.63%	8.58%	36.73%

Tableau 17 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison +5%

Dans un premier temps, l'étude expérimentale de l'inclinaison +5% (Tableau 17 et Figure 75) montre une forte évolution de l'avancement de la décomposition entre 691°C et 740°C. Entre 546°C et 691°C, le taux de gazéification varie de 0% à 1%, il y a donc peu d'évolution au niveau des produits gazeux légers. Leur quantité reste inférieure à 0,5% malgré la croissance de leur fraction massique avec la température. Le taux de pyrolyse augmente et varie de 1% environ à 8,6 % entre 546°C et 691°C. La fraction de n-dodécane diminue au profit d'espèces intermédiaires telles que le butane. La température de 691°C marque un avancement de décomposition non négligeable, et cela se confirme avec le palier à 740°C. Le taux de gazéification subit alors une forte augmentation jusque 35% suivi par le taux de pyrolyse qui augmente jusque 36,73%. A cette température la formation de produits gazeux légers est importante avec des fractions massiques de 7,37% de propylène par exemple, le produit majoritaire de cette étude, suivi par le propane avec 6,24% massique puis par l'éthane avec 5,32%.

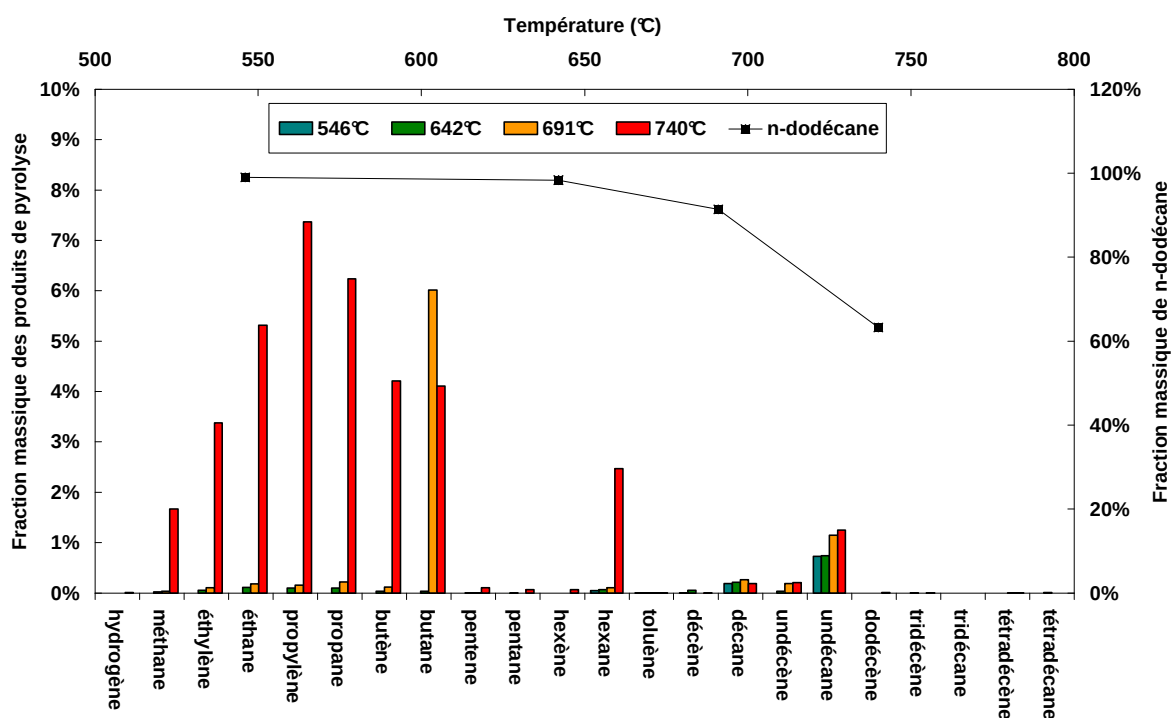


Figure 75 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison +5%

De la même manière que pour les résultats précédents, le bilan massique est réalisé pour la configuration horizontale de l'étude (Tableau 18 et Figure 76). Le taux de gazéification évolue peu entre 549°C et 690°C, car sa valeur passe de 0% à 1% seulement. Les fractions massiques des espèces gazeuses sont donc faibles et ne dépassent pas 0,3%. Le taux de pyrolyse augmente légèrement en passant de 1,2% à 4,3%. Le n-dodécane se décompose pour former essentiellement à 690°C des espèces intermédiaires telles que le undécane avec 1,3% massique, le décène et le décane avec 0,5% et 0,45% massique. La transition entre 690°C et 735°C marque concrètement l'avancement de la pyrolyse car le taux de gazéification augmente jusque 28% et le taux de pyrolyse jusque 31,47%. Les fractions massiques des produits de pyrolyse augmentent au profit de la décomposition du n-dodecane. Les produits majoritaires sont alors les espèces légères avec 5,93% pour le propylène par exemple et 4,73% pour le propane. Ils sont suivis ensuite par l'éthane puis par le butène et le butane. Les espèces du décane au undécane voient leurs fractions massiques diminuer légèrement, et les fractions massiques des espèces intermédiaires du pentène jusqu'au décène augmentent.

Espèces	549°C	Fractions massiques		
		644°C	690°C	735°C
hydrogène	0.0000%	0.0001%	0.0002%	0.0029%
méthane	0.0000%	0.0352%	0.0420%	1.5235%
éthylène	0.0000%	0.0830%	0.0927%	2.8989%
éthane	0.0000%	0.1543%	0.1621%	4.3751%
propylène	0.0000%	0.1478%	0.2115%	5.9341%
propane	0.0000%	0.1472%	0.1973%	4.7291%
butène	0.0000%	0.0588%	0.1163%	3.2235%
butane	0.0000%	0.0517%	0.1104%	3.0174%
pentène	0.0000%	0.0002%	0.0074%	0.2802%
pentane	0.0000%	0.0003%	0.0032%	0.2485%
hexane	0.0751%	0.0947%	0.1360%	1.8281%
heptane	0.0196%	0.0201%	0.0182%	0.0120%
1-octène	0.0000%	0.0019%	0.0000%	0.0021%
octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
toluène	0.0000%	0.0011%	0.0000%	0.0000%
nonène	0.0000%	0.0589%	0.0318%	0.1323%
nonane	0.0000%	0.0932%	0.0629%	0.1534%
décène	0.0083%	0.2645%	0.4999%	0.8985%
décane	0.1581%	0.2502%	0.4450%	0.4173%
undécène	0.0000%	0.1282%	0.3482%	0.2021%
undécane	0.3266%	0.5535%	1.3059%	1.1235%
dodécène	0.0000%	0.0000%	0.1584%	0.1749%
n-dodécane	98.7992%	97.7501%	95.7133%	68.5287%
tridécène	0.0000%	0.0059%	0.0285%	0.0325%
tridécane	0.0294%	0.0621%	0.1557%	0.1254%
tétradécène	0.0000%	0.0057%	0.0416%	0.0439%
tétradécane	0.0000%	0.0313%	0.1115%	0.0921%
taux de gazéification	0.00%	0.70%	1.00%	28.00%
taux de décomposition	1.20%	2.25%	4.29%	31.47%

Tableau 18 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour la configuration horizontale

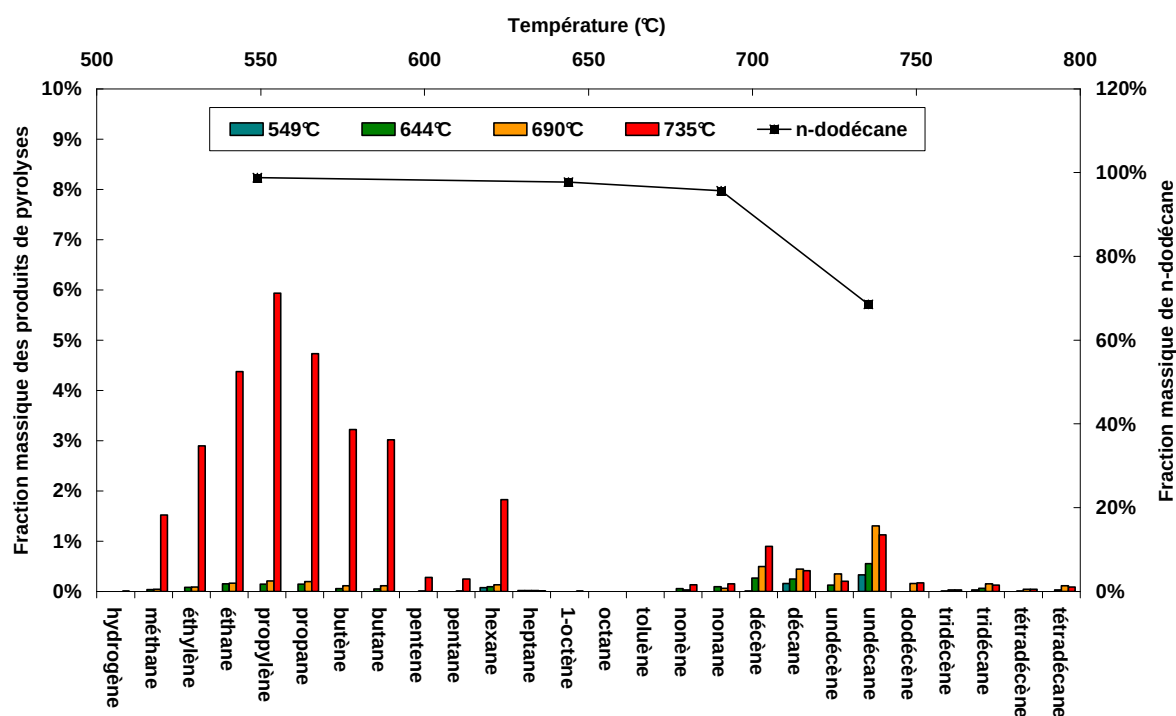


Figure 76 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour la configuration horizontale

Le bilan massique des produits de pyrolyse est effectué pour la configuration inclinaison -5% (Tableau 19 et Figure 77). Entre 550°C et 642°C l'avancement de la décomposition est faible avec un taux de gazéification évoluant de 0,3% à 0,4% et un taux de pyrolyse évoluant entre 3,35% et 3,85%. Les fractions massiques des produits légers sont très faibles, alors que les produits plus lourds sont majoritaires, comme le décane et le undécane avec respectivement 1% et 1,88% de fraction massique à 642°C. A 688°C le taux de gazéification augmente jusque 5,4% et le taux de pyrolyse jusque 13,59%. Cette température marque le début de l'avancement de la pyrolyse du n-dodécane. La fraction massique de ce dernier diminue au profit de tous les produits de pyrolyse. Notamment la formation des produits gazeux tels que le butane avec 2,35% de fraction massique, et l'éthane avec 1,21%. Les espèces majoritaires sont le undécane, le butane puis le décane. L'avancement de la décomposition augmente pour une température de 733°C, le taux de gazéification atteint 32% et le taux de pyrolyse 33,25 %. Cela a pour effet d'augmenter les fractions massiques des composés plus légers comme le propane avec 6,26% qui devient le produit majoritaire. Il est suivi par le propylène et l'éthane avec respectivement 5,57% et 5,13% de fraction massique. Au contraire, les produits de pyrolyse intermédiaires de l'hexane au undécane voient leurs fractions massiques diminuer.

Espèces	Fractions massiques			
	550°C	642°C	688°C	733°C
hydrogène	0.0073%	0.0010%	0.0147%	0.0923%
méthane	0.0000%	0.0458%	0.8946%	2.3337%
éthylène	0.0000%	0.0198%	0.4024%	2.0080%
éthane	0.0821%	0.0898%	1.2097%	5.1271%
propylène	0.0668%	0.0601%	0.7776%	5.5714%
propane	0.0702%	0.0679%	0.8872%	6.2575%
butène	0.0744%	0.0294%	0.3501%	3.1276%
butane	0.0942%	0.0340%	2.3480%	3.4299%
pentene	0.0455%	0.0144%	0.1735%	1.6174%
pentane	0.3372%	0.0128%	0.1544%	1.3340%
hexène	0.0561%	0.0068%	0.0711%	0.6350%
hexane	1.0277%	0.4161%	0.5975%	0.5118%
octène	0.0000%	0.0000%	0.0173%	0.0027%
octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
toluène	0.0539%	0.0284%	0.0336%	0.0032%
nonène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0404%
nonane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0759%
décène	0.0000%	0.1400%	0.9426%	0.2235%
décane	0.7741%	1.0019%	1.3433%	0.1849%
undécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0937%
undécane	1.5411%	1.8788%	2.8940%	0.4836%
dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
n-dodécane	96.1663%	96.1529%	86.4118%	66.7510%
tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tridécane	0.0000%	0.0000%	0.2398%	0.0497%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0288%	0.0037%
tétradécane	0.0000%	0.0000%	0.2081%	0.0420%
taux de gazéification	0.30%	0.40%	5.40%	32.00%
taux de décomposition	3.35%	3.85%	13.59%	33.25%

Tableau 19 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison de -5%

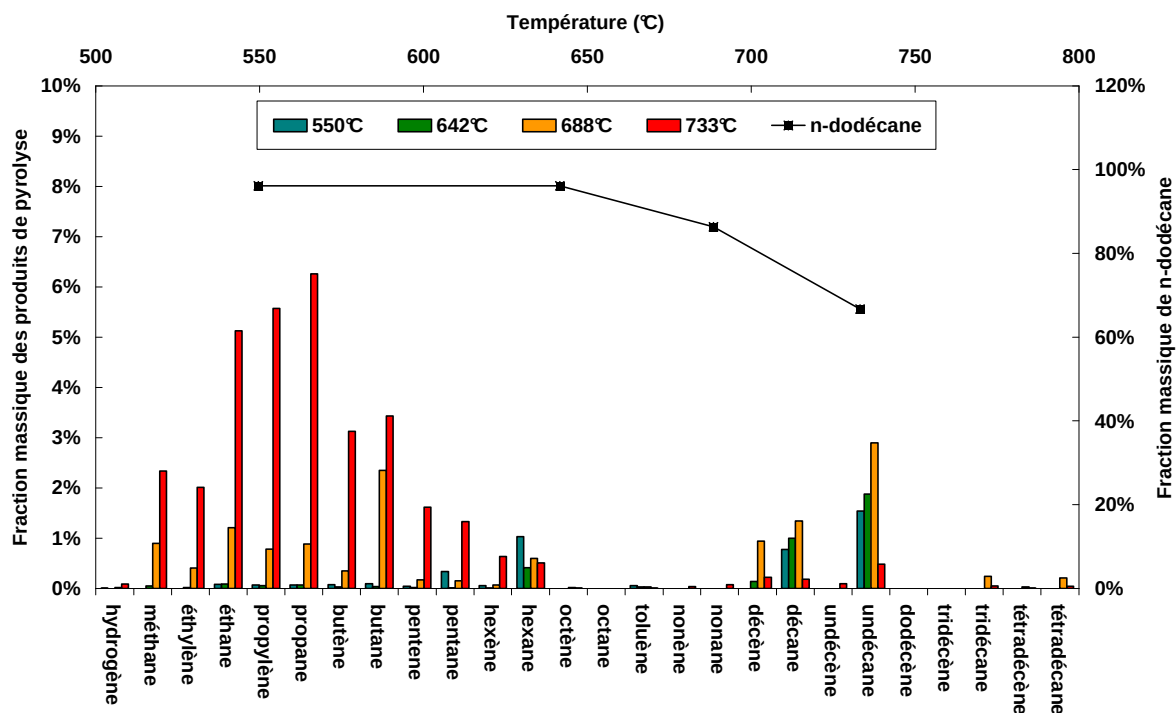


Figure 77 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une inclinaison -5%

1.1.3. Bilan de l'étude

Cette étude permet de comparer l'influence de l'inclinaison du réacteur tubulaire sur la pyrolyse du n-dodécane. Trois configurations ont pu être testées: une inclinaison de +5%, une position horizontale et une inclinaison de -5%.

L'avancement de la réaction peut être comparé avec le taux de gazéification et le taux de pyrolyse (Figure 78). Il a été observé que pour des avancements de décomposition non négligeable, les valeurs des taux de gazéification et de pyrolyse étaient supérieures pour les configurations inclinées à +5% et -5%. De plus à environ 700°C, la configuration inclinaison -5% présente un avancement plus important que les deux autres configurations. Le taux de gazéification est de 5,4% alors que pour les autres mesures il ne vaut que 1%. Le taux de pyrolyse est également supérieur à 700°C pour la configuration inclinaison -5%. Lorsque la température passe à 750°C, Le taux de gazéification et le taux de pyrolyse est maximal pour la configuration inclinaison +5%.

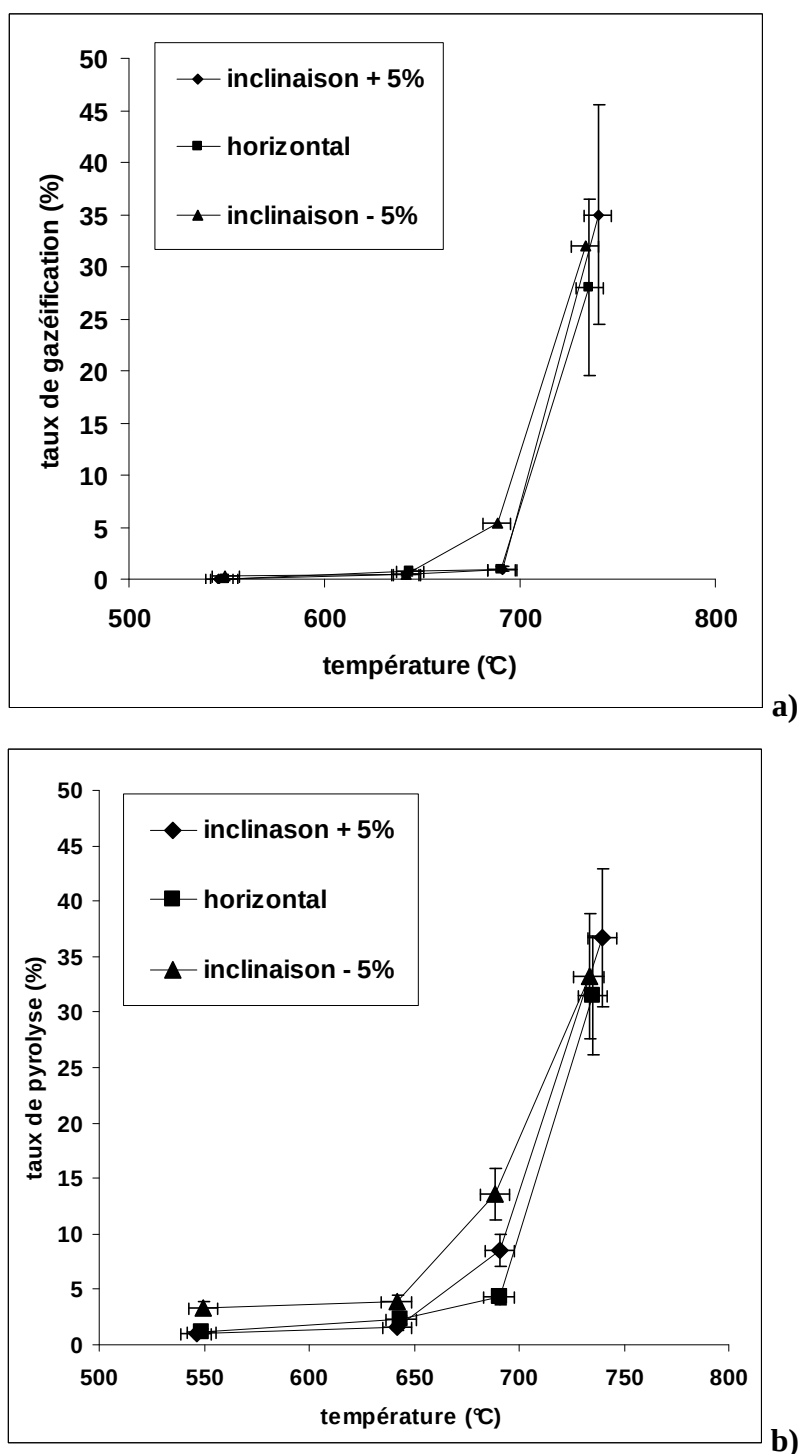


Figure 78 : Influence de la température sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b) pour les trois inclinaisons

Pour des taux de gazéification et de pyrolyse supérieurs à 5% il est possible d'observer un minimum pour la configuration horizontale (Figure 79). Les valeurs sont supérieures pour l'inclinaison +5% et -5% avec le maximum pour l'une ou pour l'autre selon les cas. Cela pourrait s'expliquer par le fait que dans les cas où les réacteurs sont inclinés, les extrémités de

celui-ci en sortie de four sont plus près du tube de travail (Figure 80). Ceci facilite donc les transferts thermiques par convection.

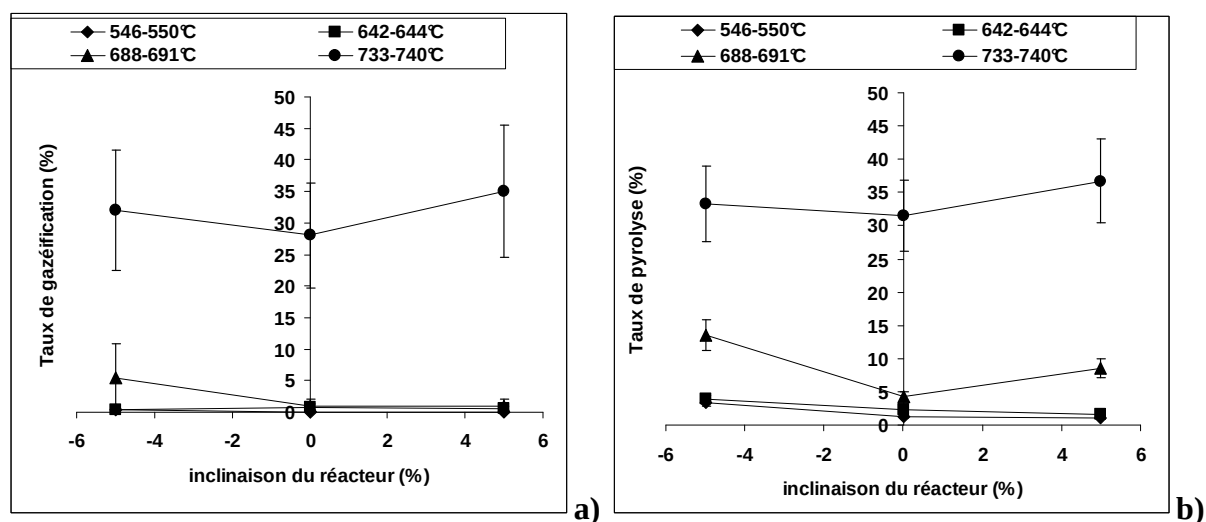


Figure 79 : Influence de l'inclinaison sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b) pour les différentes températures

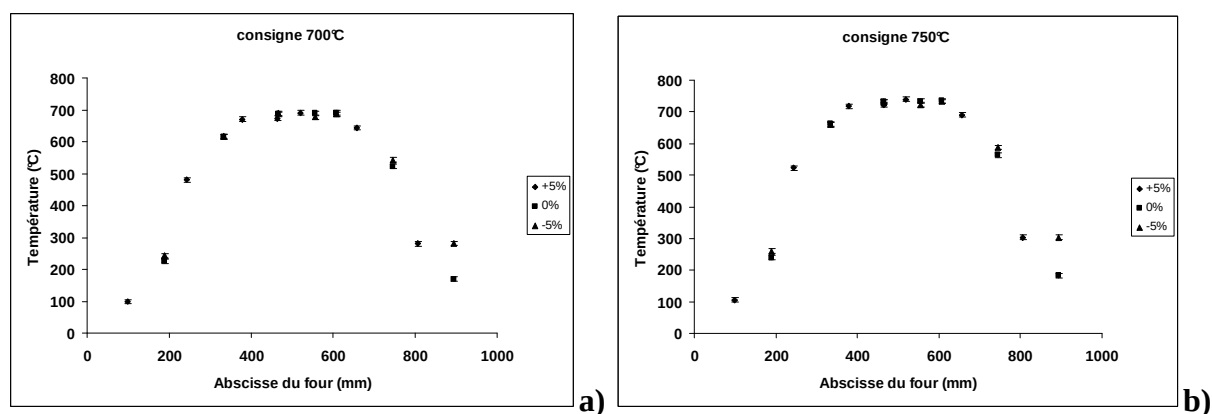


Figure 80 : Profil de température du four pour deux consigne : 700°C (a) et 750°C (b)

L'évolution des produits majoritaires de pyrolyse pour les différentes configurations confirme également la faible influence de la gravité (Figure 81). Mis à part l'hydrogène, le méthane et le butane, la formation des produits de pyrolyse est similaire.

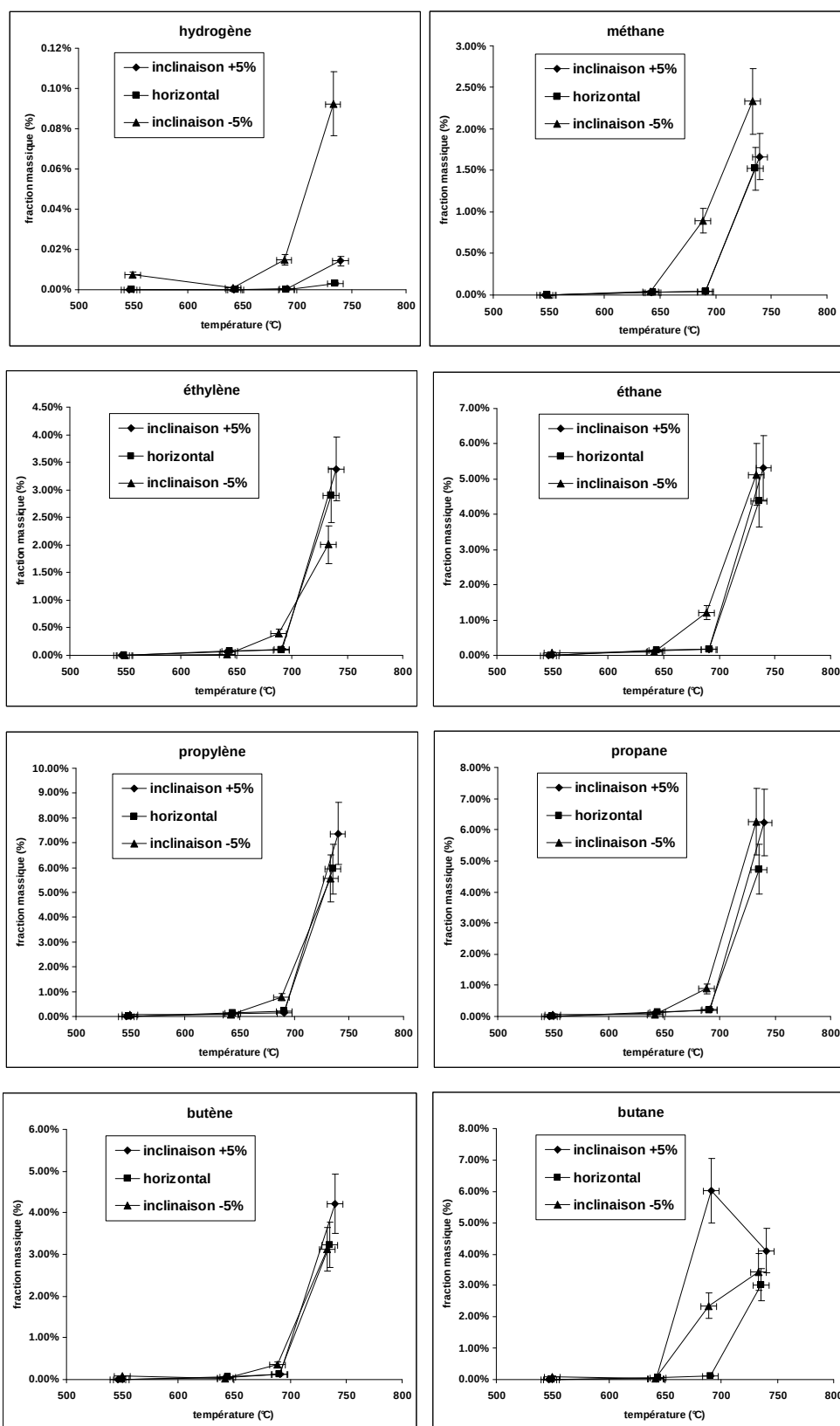


Figure 81 : Influence de l'inclinaison du réacteur tubulaire sur la formation des produits de pyrolyse majoritaires

D'un point de vue théorique, la gravité intervient dans l'équation du bilan de quantité de mouvement et dans l'équation du bilan d'énergie (3.1). Si l'on considère un fluide monophasique, la contribution de la gravité dans l'équation de l'énergie représente une élévation de température inférieure à 1 K.

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V H)}{\partial x} = (1 - \beta T_{sf}) \frac{\partial P_{sf}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-j_q + V\tau) + \rho \sum_{\text{espèces}} h_{i,0} w_i + VF \quad (3.1)$$

Le terme qui contribue à la gravité est alors :

$$\rho \frac{\Delta H}{\Delta t} = V_f F = V_f mg \Delta h \quad (3.2)$$

$$\Delta H = Cp \Delta T \quad (3.3)$$

De l'expression (3.2) et (3.3) on en déduit alors l'influence de la gravité sur la variation de température pour un temps donné :

$$\Delta T = \frac{\Delta t V_f g \Delta h V}{Cp} \quad (3.4)$$

avec V_f la vitesse du fluide, g la gravité, Δh la hauteur, V le volume, Cp la capacité calorifique à pression constante.

L'effet de l'inclinaison n'est donc pas lié à un effet thermique.

Concernant l'effet hydraulique, la gravité a une contribution de l'ordre de 2.4 % par rapport aux pertes de charge qui sont la principale cause de mise en mouvement du fluide ($\frac{\rho g L \sin \alpha}{\Delta P}$).

La gravité n'augmente donc que très légèrement la vitesse dans le cas d'une pente négative, et la diminue peu pour une pente positive. Aussi, le temps de séjour ne varie que de 2.4 % environ, ce qui reste négligeable par rapport au banc expérimental. L'effet thermique relevé sur les profils de température semble donc bien la cause des différences, bien que faibles, observées.

Enfin, il serait intéressant de considérer un fluide diphasique (si la pression et la température ne sont pas suffisantes pour maintenir les produits de pyrolyse à l'état supercritique). Dans ce cas, un glissement entre phases apparaît. Mais il devient difficile d'estimer les temps de séjour par phase en fonction de l'inclinaison. Les phases présentent des vitesses différentes, la phase gazeuse échange moins de chaleur avec les parois, se décompose donc moins par rapport aux mêmes espèces qui seraient à l'état liquide. Finalement ce point ne présente que peu d'intérêt pour le travail de thèse. La gravité devrait être étudiée avec un canal vertical mais ce choix n'a pas été fait pour des raisons pratiques d'instrumentation.

1.2. Influence de la nature du réacteur

Au cours de la dégradation thermique d'un hydrocarbure, de nombreux paramètres entrent en jeu dans le phénomène de décomposition. La nature du réacteur en fait partie. Deux types de réacteurs tubulaires ont pu être testés dans les mêmes conditions expérimentales. La comparaison est faite entre un tube en acier inoxydable 316L (Swagelock) et un tube en titane Grade 2 (Swagelock).

1.2.1. Résultats expérimentaux

Les conditions expérimentales entre les deux essais sont identiques. La pression est de 60 bar, le débit vaut $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, les consignes de température sont de 550°C , 650°C puis 750°C . La longueur du réacteur tubulaire est de 1 mètre, le diamètre interne est de 4,5 mm et le diamètre externe de 6,35 mm, soit une épaisseur de paroi de 0,925 mm pour les deux types de réacteur. Les compositions des phases gazeuses et liquides sont analysées respectivement par CPG/DIF et CPG/SM. Le bilan massique des produits de pyrolyse est ainsi obtenu (Tableau 20, Figure 82 et Figure 83).

A T1 (Tableau 21), les conditions de pyrolyses sont les mêmes dans les deux cas. Le taux de gazéification est nul et le taux de pyrolyse est très faible. L'évolution de l'avancement de la réaction montre que la pyrolyse avec un réacteur tubulaire en titane est beaucoup plus importante qu'avec un tube en acier inoxydable 316L pour les mêmes températures. Pour le titane, la pyrolyse à T2 augmente avec un taux de gazéification qui vaut 4 % et un taux de pyrolyse qui vaut 5,59 %, alors que dans le cas du réacteur en acier 316L l'évolution est moindre. Dans le cas du titane, les espèces gazeuses sont donc produites en plus grande quantité, avec plus de 1 % d'éthane, le produit majoritaire, et seulement 0,15 % pour le réacteur en acier 316L à T4. Pour le réacteur en titane les taux de gazéification et de pyrolyse sont respectivement de 55 % et 57.14 % alors que dans le cas de l'acier inoxydable les taux sont presque divisés par deux (28 % pour le taux de gazéification et 31.47 % pour le taux de pyrolyse). L'éthane, le propylène et le propane sont les produits majoritairement formés avec des valeurs comprises entre 4,4 % et 5,9 % de fraction massique pour le réacteur en acier inoxydable 316L, les valeurs sont quasiment doublées avec le titane (entre 10,1% et 10,9%).

Au contraire la formation des produits intermédiaires de l'heptène à l'undécène, par exemple, est plus importante pour l'acier que pour le titane. Cela est corrélé à la forte différence du taux de pyrolyse qui est plus important dans le cas du titane, il y a plus de produits légers formés et moins de produits intermédiaires.

Cependant, pour des taux de gazéification et de pyrolyse égaux ou proches, c'est-à-dire à T3 pour le réacteur en acier et T2 pour le réacteur en titane, cette tendance se confirme. De l'heptène au dodécène, la fraction massique est plus importante avec l'utilisation d'un réacteur en acier inoxydable 316L que pour un réacteur en titane. Puis pour les produits plus légers à partir de l'hexane jusqu'à l'hydrogène, la fraction massique est plus importante pour le titane que pour l'acier inoxydable, exception faite du pentène.

Espèces	Fractions massiques (%)				Espèces	Fractions massiques (%)		
	549°C	644°C	690°C	735°C		549°C	639°C	736°C
hydrogène	0.0000%	0.0001%	0.0002%	0.0029%	hydrogène	0.0000%	0.0018%	0.0643%
méthane	0.0000%	0.0352%	0.0420%	1.5235%	méthane	0.0000%	0.2588%	5.0824%
éthylène	0.0000%	0.0830%	0.0927%	2.8989%	éthylène	0.0000%	0.3648%	4.3105%
éthane	0.0000%	0.1543%	0.1621%	4.3751%	éthane	0.0000%	1.0591%	10.9241%
propylène	0.0000%	0.1478%	0.2115%	5.9341%	propylène	0.0000%	0.7691%	10.6201%
propane	0.0000%	0.1472%	0.1973%	4.7291%	propane	0.0000%	0.8530%	10.1315%
butène	0.0000%	0.0588%	0.1163%	3.2235%	butène	0.0000%	0.2797%	4.7995%
butane	0.0000%	0.0517%	0.1104%	3.0174%	butane	0.0000%	0.2965%	6.2163%
pentène	0.0000%	0.0002%	0.0074%	0.2802%	pentène	0.0000%	0.0034%	0.1037%
pentane	0.0000%	0.0003%	0.0032%	0.2485%	pentane	0.0000%	0.0066%	0.2709%
hexène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	hexène	0.0627%	0.0688%	0.1451%
hexane	0.0751%	0.0947%	0.1360%	1.8281%	hexane	0.0352%	0.1627%	2.4295%
heptène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	heptène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
heptane	0.0196%	0.0201%	0.0182%	0.0120%	heptane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
octène	0.0000%	0.0019%	0.0000%	0.0021%	octène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
toluène	0.0000%	0.0011%	0.0000%	0.0000%	toluène	0.0037%	0.0041%	0.0034%
nonène	0.0000%	0.0589%	0.0318%	0.1323%	nonène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
nonane	0.0000%	0.0932%	0.0629%	0.1534%	nonane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
décène	0.0083%	0.2645%	0.4999%	0.8985%	décène	0.0135%	0.0878%	0.0077%
décane	0.1581%	0.2502%	0.4450%	0.4173%	décane	0.1911%	0.2360%	0.1433%
undécène	0.0000%	0.1282%	0.3482%	0.2021%	undécène	0.0000%	0.0598%	0.0941%
undécane	0.3266%	0.5535%	1.3059%	1.1235%	undécane	0.8584%	0.8987%	1.3029%
dodécène	0.0000%	0.0000%	0.1584%	0.1749%	dodécène	0.0000%	0.0000%	0.1473%
n-dodécane	98.7992%	97.7501%	95.7133%	68.5287%	n-dodécane	98.7010%	94.4132%	42.8605%
tridécène	0.0000%	0.0059%	0.0285%	0.0325%	tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0286%
tridécane	0.0294%	0.0621%	0.1557%	0.1254%	tridécane	0.1344%	0.1337%	0.2023%
tétradécène	0.0000%	0.0057%	0.0416%	0.0439%	tétradécène	0.0000%	0.0055%	0.0199%
tétradécane	0.0000%	0.0313%	0.1115%	0.0921%	tétradécane	0.0000%	0.0369%	0.0922%
taux de gazéification	0.00%	0.70%	1.00%	28.00%	taux de gazéification	0.00%	4.00%	55.00%
taux de décomposition	1.20%	2.25%	4.29%	31.47%	taux de décomposition	1.30%	5.59%	57.14%

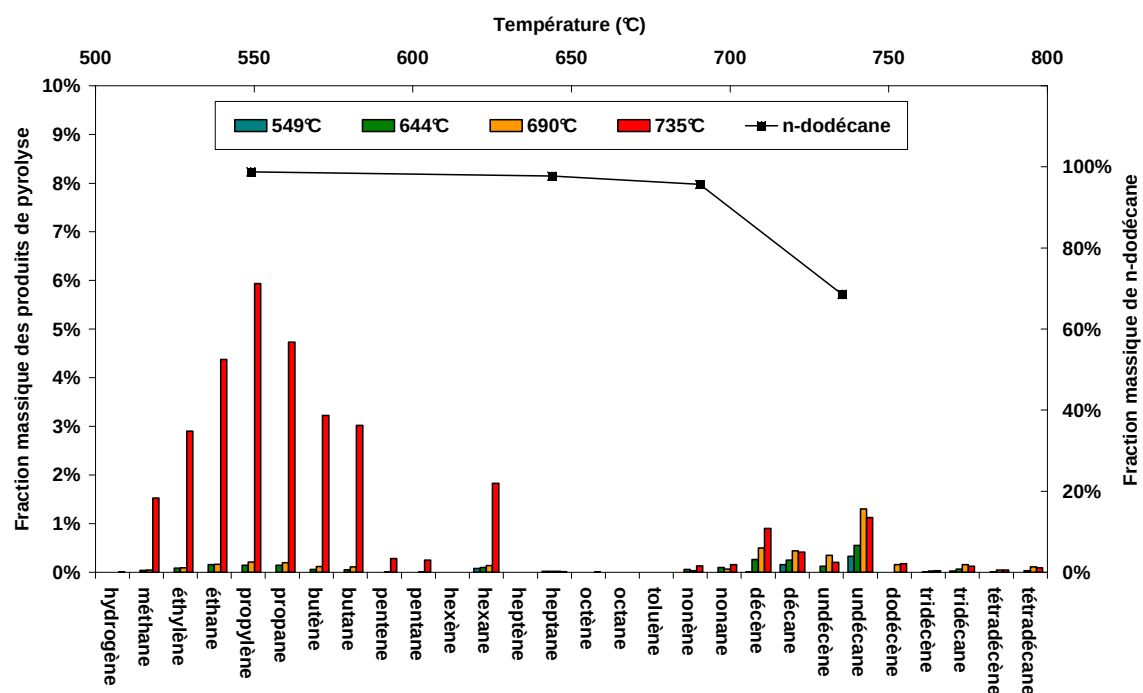
a)

b)

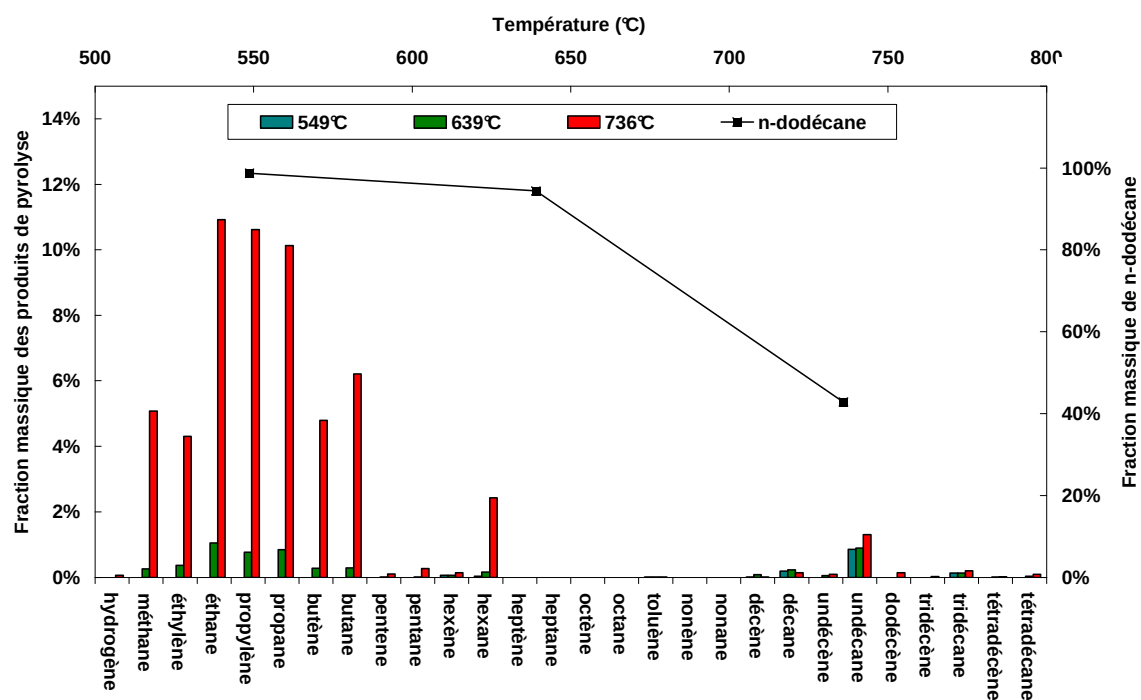
Tableau 20 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec réacteur en acier inoxydable 316L (a) et un réacteur en titane (b)

	T1	T2	T3	T4
Acier	549°C	644°C	690°C	735°C
titane	549°C	639°C	-	736°C

Tableau 21 : Indexage des températures pour les deux types de réacteur



a)



b)

Figure 82 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un réacteur en acier inoxydable 316L (a) et un réacteur en titane (b)

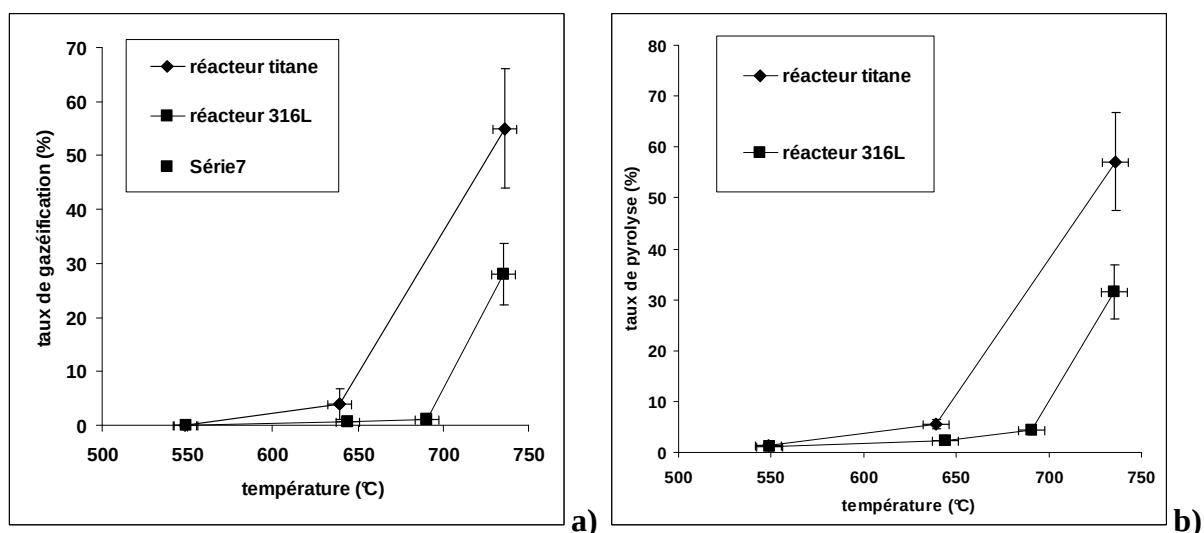


Figure 83 : Influence de la nature du réacteur sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b)

1.2.2. Bilan de l'étude

Cette étude montre une forte influence de la nature du type de réacteur utilisé. Pour une même température, le taux de décomposition est beaucoup plus important avec le tube en titane. De plus pour un même taux de pyrolyse, des différences dans la production de produits de pyrolyse apparaissent. Le titane produit plus de produits légers et moins d'espèces intermédiaires que l'acier inoxydable 316L.

L'origine de cette influence peut être due à la conductivité thermique du matériau ou bien aux effets catalytiques de la paroi avec le fluide. Les conductivités thermiques de ces matériaux sont voisines et valent $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'acier 316L et $16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le titane [13]. Ce point est donc trop délicat pour être appréhendé par ce point d'étude ; d'autant plus que les conductivités varient selon la température. L'effet catalytique joue un rôle très important. En effet la masse de coke déposée à l'intérieure du tube à la fin des deux essais n'est pas la même. Une étude sur l'activité de cokage par Gascoin *et al.* [13] a pu mettre en évidence l'influence de la nature du tube. Dans le cas du réacteur en acier inoxydable, 1,6 g de coke peuvent par exemple se déposer sur les parois du tube soit un taux de dépôt de coke moyen de $0,87 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans le cas du réacteur en titane seulement 0,1 g de coke s'est déposé dans le tube, soit un taux de dépôt de coke moyen de $0,07 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Il est difficile d'estimer si l'influence thermique est prépondérante par rapport à l'effet catalytique. Cependant l'utilisation d'un réacteur en titane favorise visiblement la pyrolyse de

l'hydrocarbure. La formation de coke est de nature différente de l'acier ce qui diminue le risque de bouchage des réacteurs dans les mêmes conditions d'utilisation. Le coke n'adhère pas à la paroi de ce réacteur, ce qui est le cas pour le tube en acier inoxydable. Cela crée donc une couche de coke isolante à l'intérieur du tube qui limite les échanges thermiques avec l'extérieur et donc qui réduit la décomposition de l'hydrocarbure. **Les différences entre acier et titane sont attribuées à cet effet d'isolation thermique.** En raison de la non adhérence du coke sur le titane, les études menées dans ce travail de thèse seront principalement réalisées avec un réacteur en titane.

1.3. Etude paramétrique du n-dodécane avec un réacteur en titane

L'étude présentée dans cette partie vise à déterminer l'influence des paramètres de débit et de pression sur la décomposition du n-dodécane avec un réacteur en titane. Les paramètres choisis sont 10 bar et 60 bar pour la pression, et le débit d'hydrocarbure varie entre $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Les plages de températures sont variables suivant l'essai réalisé, mais sont toujours comprises entre 550°C et 900°C . Quatre expériences permettent de montrer l'influence de ces paramètres.

1.3.1. Influence du débit

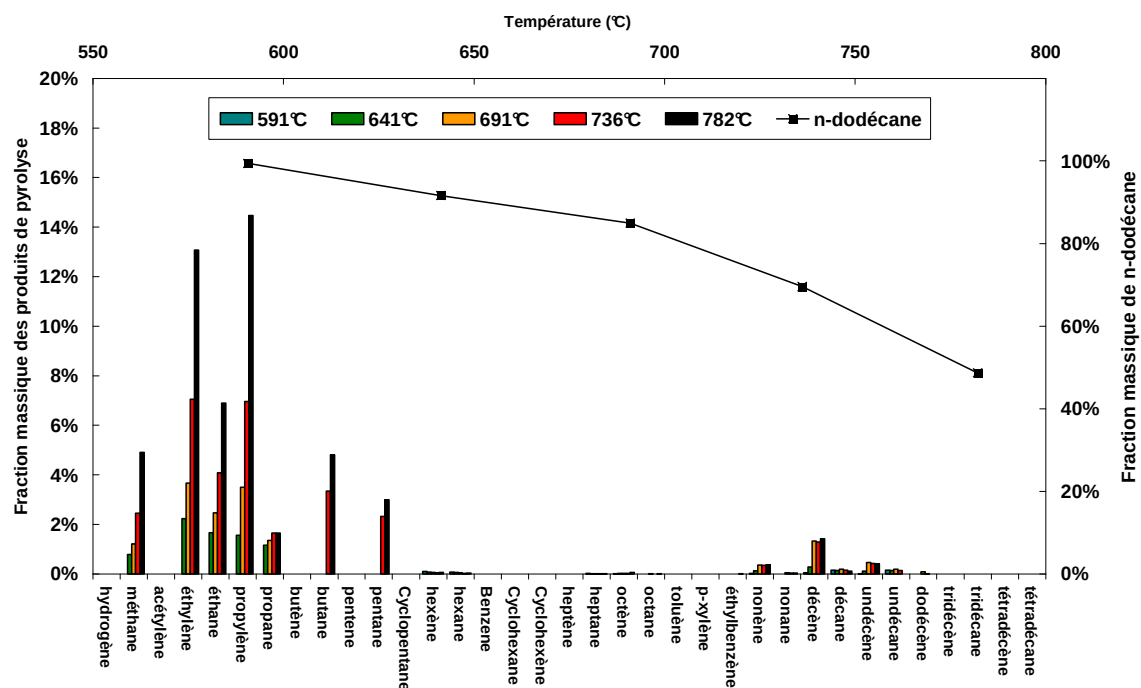
L'influence du débit est présentée ici pour deux essais réalisés à 10 bar de pression et $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ puis à $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ de débit. La température pour le premier cas varie de 591°C à 782°C , sachant que le palier à 850°C n'a pas pu être exploité car lors du passage à cette température, la formation de coke a entraîné le bouchage du réacteur et l'arrêt de l'expérience. Dans le cas du débit à $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, la température varie de 623°C à 866°C . Les données à 866°C sont représentatives du phénomène de bouchage car le réacteur s'est obstrué avant la fin des acquisitions, elles ne sont donc pas celles d'un point stable.

Les bilans massiques des phases gazeuses et liquides sont comparés entre les deux débits (Tableau 22 et Figure 84). Le repère (G) représente une espèce analysée en phase gazeuse et (L) en phase liquide. Il est observé qu'une variation du débit entraîne une variation de l'avancement de la pyrolyse de l'hydrocarbure. En effet la température à partir de laquelle la décomposition n'est plus négligeable est de T2 (Tableau 23) pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et

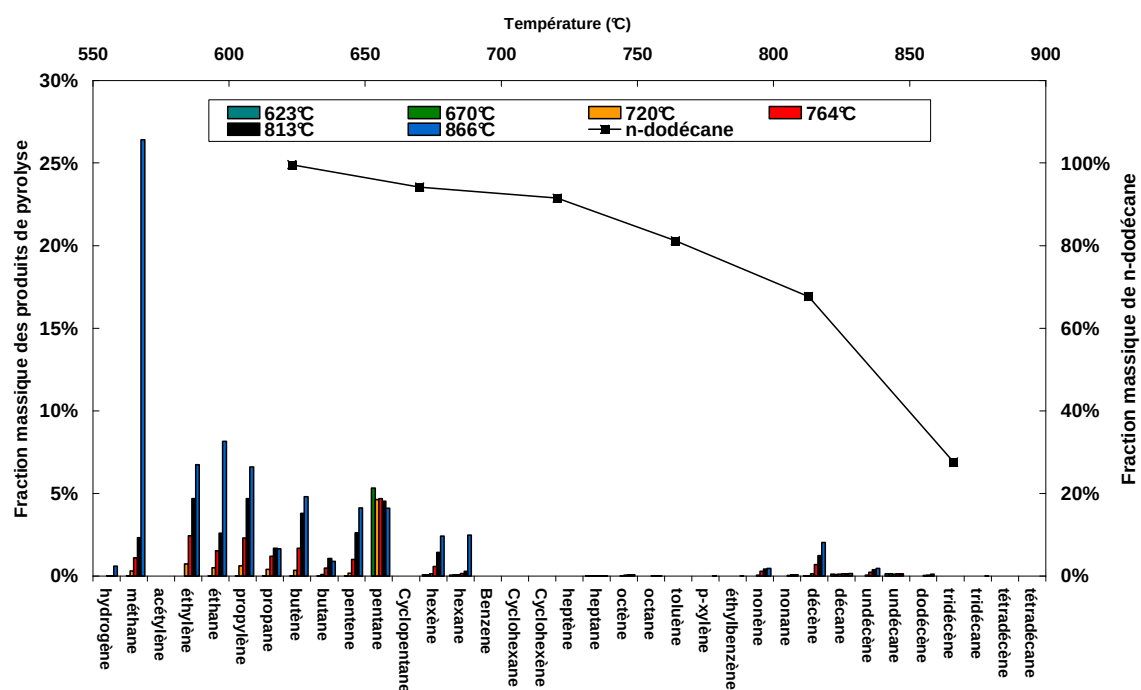
de T4 pour un débit de fluide de 0,1 g.s⁻¹. De plus pour une même consigne de température, les fractions massiques des produits de pyrolyse sont plus importantes pour un débit de 0,05 g.s⁻¹. Pour des conditions similaires d'avancement de pyrolyse, c'est-à-dire pour une différence de 80°C entre les deux essais (par exemple T2 pour 0,05 g.s⁻¹ et T4 pour 0,1 g.s⁻¹, ou bien T4 pour 0,05 g.s⁻¹ et T6 pour 0,1 g.s⁻¹), les fractions massiques des produits de pyrolyse pour le cas à 0,05 g.s⁻¹ sont plus importantes.

Fractions massiques (%)						Fractions massiques (%)						
Espèces	591°C	641°C	691°C	736°C	782°C	Espèces	623°C	670°C	720°C	764°C	813°C	866°C
hydrogène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	hydrogène (G)	0.0000%	0.0011%	0.0020%	0.0081%	0.0254%	0.5896%
méthane (G)	0.0000%	0.7864%	1.2087%	2.4526%	4.9101%	méthane (G)	0.0000%	0.0074%	0.2999%	1.1052%	2.3202%	26.3994%
acétylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	acétylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène (G)	0.0000%	2.2259%	3.6750%	7.0610%	13.0644%	éthylène (G)	0.0000%	0.0050%	0.7393%	2.4389%	4.6782%	6.7469%
éthane (G)	0.0000%	1.6702%	2.4689%	4.0794%	6.9048%	éthane (G)	0.0000%	0.0135%	0.5047%	1.5259%	2.5999%	8.1544%
propylène (G)	0.0000%	1.5588%	3.4919%	6.9572%	14.4673%	propylène (G)	0.0000%	0.0103%	0.6159%	2.3103%	4.6851%	6.6181%
propane (G)	0.0000%	1.1586%	1.3556%	1.6499%	1.6534%	propane (G)	0.0000%	0.0106%	0.3909%	1.1944%	1.6806%	1.6432%
butène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	butène (G)	0.0000%	0.0083%	0.3373%	1.6836%	3.7925%	4.7934%
butane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	3.3359%	4.7962%	butane (L+G)	0.0000%	0.0080%	0.1025%	0.4933%	1.0748%	0.8874%
pentène (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	pentène (L+G)	0.0000%	0.0064%	0.1683%	0.9980%	2.6197%	4.1225%
pentane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	2.3305%	2.9959%	pentane (L+G)	0.0000%	5.3237%	4.6224%	4.6838%	4.5277%	4.1141%
Cyclopentane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
hexène (L+G)	0.0983%	0.0781%	0.0594%	0.0572%	0.0637%	hexène (L+G)	0.0738%	0.0661%	0.1342%	0.5735%	1.4330%	2.4078%
hexane (L+G)	0.0814%	0.0607%	0.0484%	0.0349%	0.0363%	hexane (L+G)	0.0556%	0.0697%	0.0722%	0.1506%	0.2821%	2.4829%
Benzene (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Benzene (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclohexane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclohexane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclohexène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclohexène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
heptène (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	heptène (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
heptane (L+G)	0.0223%	0.0184%	0.0118%	0.0115%	0.0110%	heptane (L+G)	0.0177%	0.0105%	0.0107%	0.0186%	0.0166%	0.0114%
octène (L+G)	0.0048%	0.0239%	0.0248%	0.0298%	0.0601%	octène (L+G)	0.0017%	0.0000%	0.0069%	0.0532%	0.0815%	0.0769%
octane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0048%	0.0000%	0.0066%	octane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0097%	0.0128%	0.0122%
toluène (L)	0.0013%	0.0000%	0.0000%	0.0009%	0.0011%	toluène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0011%	0.0010%	0.0033%
p-xylène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0017%	p-xylène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0215%
éthylbenzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0013%	0.0061%	éthylbenzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0019%	0.0285%
nonène (L)	0.0270%	0.1304%	0.3544%	0.3391%	0.3697%	nonène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0603%	0.2748%	0.4284%	0.4678%
nonane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0443%	0.0379%	0.0364%	nonane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0450%	0.0661%	0.0751%
décène (L)	0.0463%	0.2813%	1.3326%	1.2887%	1.4211%	décène (L)	0.0071%	0.0094%	0.1415%	0.6869%	1.2379%	2.0250%
décane (L)	0.1572%	0.1394%	0.1825%	0.1438%	0.1132%	décane (L)	0.1157%	0.1081%	0.1175%	0.1346%	0.1357%	0.1456%
undécène (L)	0.0187%	0.1157%	0.4675%	0.4276%	0.4089%	undécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0624%	0.2341%	0.3859%	0.4710%
undécane (L)	0.1517%	0.1411%	0.1951%	0.1436%	0.0000%	undécane (L)	0.1441%	0.1401%	0.1217%	0.1349%	0.1390%	0.0000%
dodécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0863%	0.0114%	0.0020%	dodécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0371%	0.0599%	0.1142%
n-dodécane (L)	99.3909%	91.6110%	84.9826%	69.6059%	48.6700%	n-dodécane (L)	99.5798%	94.2020%	91.4892%	81.2025%	67.7074%	27.5772%
tridécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0034%	0.0000%	0.0000%	tridécène (L)	0.0044%	0.0000%	0.0000%	0.0018%	0.0021%	0.0027%
tridécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	tridécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0036%	0.0065%
tétradécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0021%	0.0000%	0.0000%	tétradécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0008%	0.0009%
tétradécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	tétradécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0003%
taux de gazéification	0.00%	7.40%	12.20%	22.20%	41.00%	taux de gazéification	0.00%	0.10%	3.30%	12.50%	25.50%	66.20%
taux de décomposition	0.61%	8.39%	15.02%	30.39%	51.33%	taux de décomposition	0.42%	5.80%	8.51%	18.80%	32.29%	72.42%

Tableau 22 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un débit de 0,05 g.s⁻¹ (a) et un débit de 0,1 g.s⁻¹ (b)



a)



b)

Figure 84 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane avec un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ (a) et un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ (b)

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
0,05 g.s ⁻¹	591°C	641°C	691°C	736°C	782°C	-	-
0,1 g.s ⁻¹	-	623°C	670°C	720°C	764°C	813°C	866°C

Tableau 23 : Indexage des températures pour les deux débits

L'influence du débit est bien visible sur la représentation graphique des taux de gazéification et de pyrolyse (Figure 85). La diminution du débit favorise la décomposition de l'hydrocarbure. De plus l'écart de température entre un débit de 0,05 g.s⁻¹ et un débit de 0,1 g.s⁻¹ est d'environ 100°C pour retrouver des conditions de pyrolyse similaires. Le temps de séjour est inversement proportionnel au débit : $t_{\text{séjour}} = \frac{\rho SL}{m\dot{x}}$.

Donc lorsque le débit passe de 0,1 g.s⁻¹ à 0,05 g.s⁻¹, le temps de séjour est multiplié par 2. Cette augmentation du temps de séjour favorise alors les échanges d'énergie, donc cela favorise la décomposition. C'est ce qui a pu être observé également dans les travaux de Gascoin *et al.* [14] lors de la décomposition du n-dodécane avec un réacteur en acier inoxydable 316L pour deux débits différents.

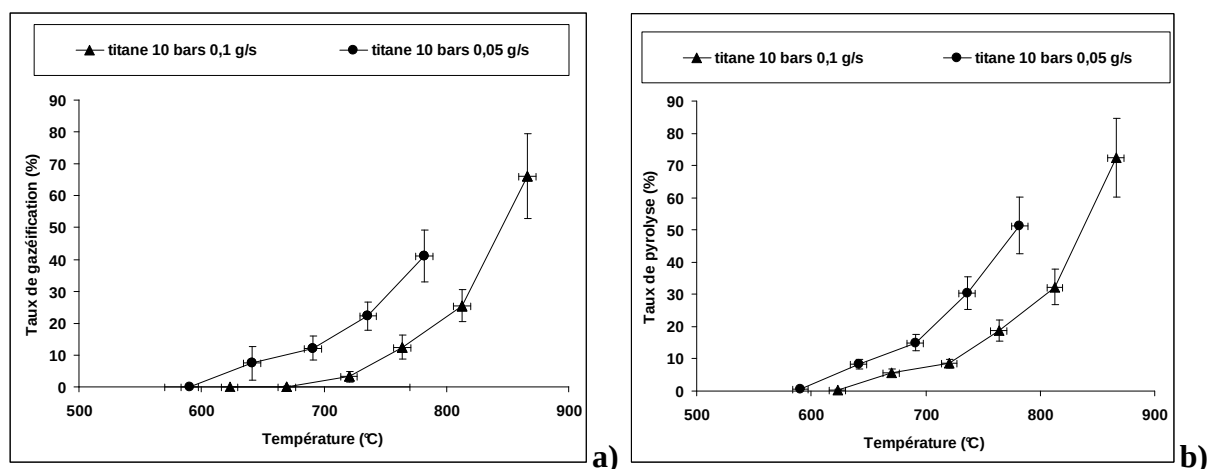


Figure 85 : Influence du débit sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b)

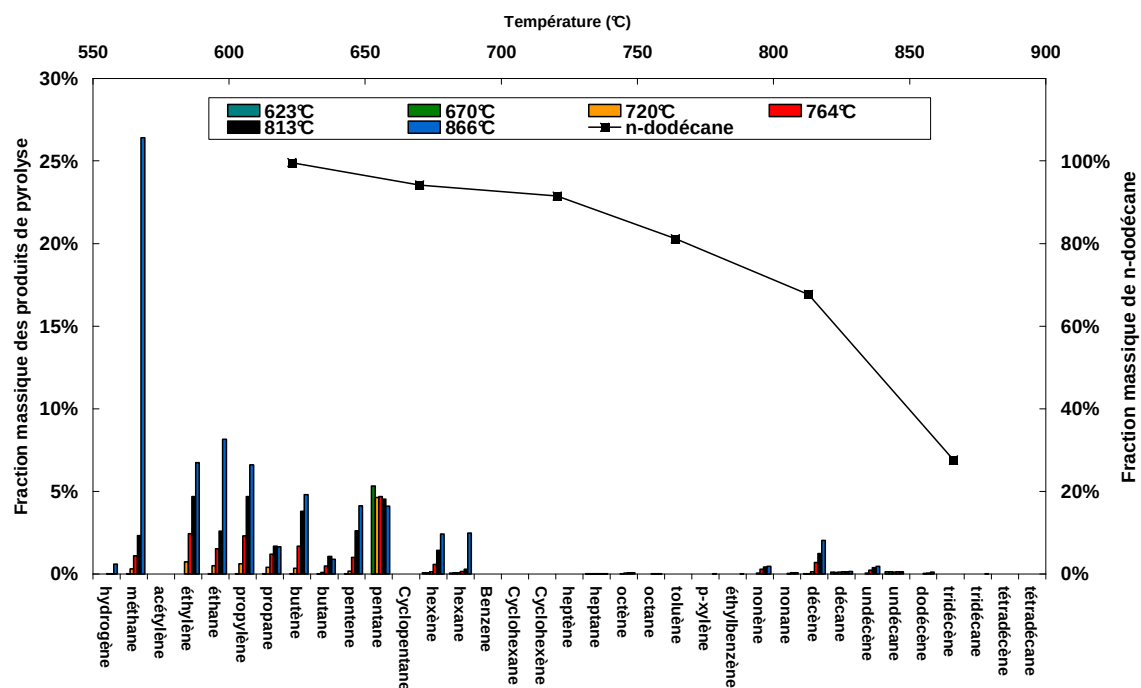
1.3.2. Influence de la pression

L'influence de la pression est présentée ici avec les résultats obtenus sur deux essais. Le premier est réalisé à une pression de 10 bar et un débit de 0,1 g.s⁻¹, et le deuxième est réalisé à une pression de 60 bar et le même débit (Tableau 24 et Figure 86).

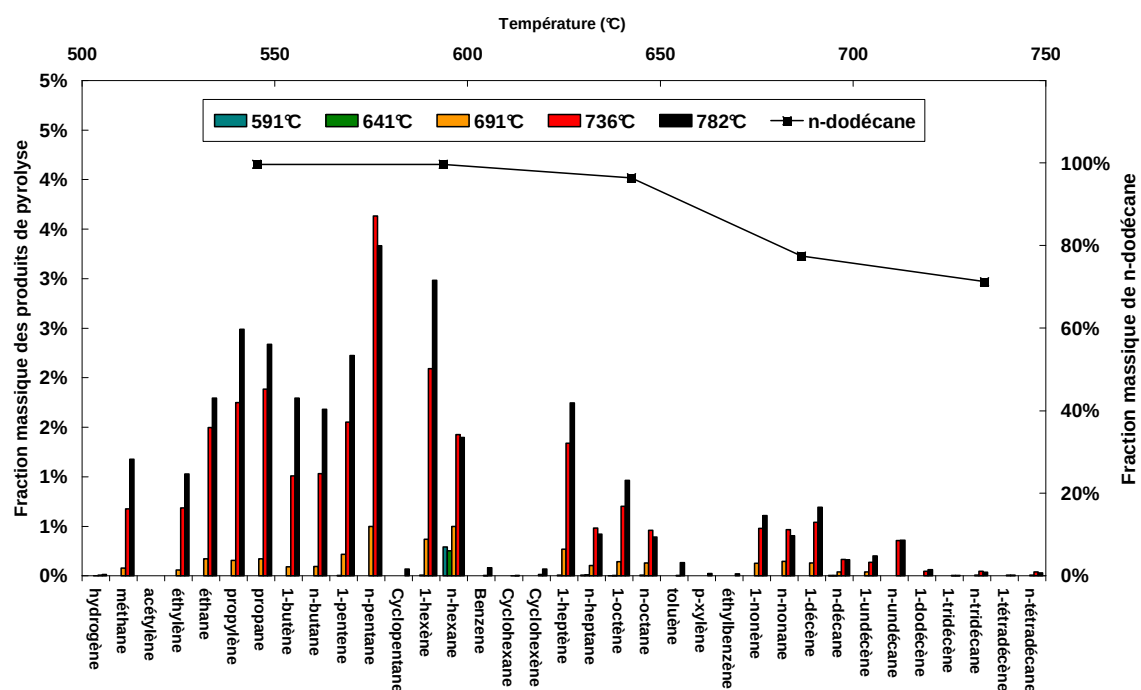
L'influence de la pression joue un rôle non négligeable dans la décomposition de l'hydrocarbure. En effet, pour une température de T2 (Tableau 25) et une pression de 10 bar, le taux de gazéification et de pyrolyse sont très faibles avec des valeurs respectives de 0% et 0,42%, alors que pour une pression de 60 bar le taux de gazéification et de pyrolyse commence à augmenter avec des valeurs respectives de 1% et 3,56%. C'est à partir de T3 que l'avancement de la pyrolyse est non négligeable pour une pression de 10 bar. Pour une même température, les fractions massiques des produits de pyrolyse sont donc plus élevées pour l'étude à 60 bar par rapport à 10 bar. Il est donc observé qu'une augmentation de la pression favorise la décomposition de l'hydrocarbure. Lorsque la pression augmente, la masse volumique augmente et donc le temps de séjour augmente également. Il est cependant difficile d'estimer la part d'influence de l'état du fluide qui passe de diphasique liquide-gaz à supercritique en augmentant la pression de 10 bar à 60 bar.

Espèces	Fractions massiques (%)						Espèces	Fractions massiques (%)				
	623°C	670°C	720°C	764°C	813°C	866°C		545°C	594°C	643°C	687°C	734°C
hydrogène (G)	0.0000%	0.0011%	0.0020%	0.0081%	0.0254%	0.5896%	hydrogène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0016%	0.0077%	0.0130%
méthane (G)	0.0000%	0.0074%	0.2999%	1.1052%	2.3202%	26.3994%	méthane (G)	0.0000%	0.0000%	0.0804%	0.6762%	1.1757%
acétylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	acétylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène (G)	0.0000%	0.0005%	0.7393%	2.4389%	4.6782%	6.7469%	éthylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0606%	0.6877%	1.0283%
éthane (G)	0.0000%	0.0135%	0.5047%	1.5259%	2.5999%	8.1544%	éthane (G)	0.0000%	0.0000%	0.1714%	1.4980%	1.7932%
propylène (G)	0.0000%	0.0103%	0.6159%	2.3103%	4.6851%	6.6181%	propylène (G)	0.0000%	0.0000%	0.1579%	1.7496%	2.4866%
propane (G)	0.0000%	0.0106%	0.3909%	1.1944%	1.6806%	1.6432%	propane (G)	0.0000%	0.0000%	0.1734%	1.8832%	2.3384%
butène (G)	0.0000%	0.0083%	0.3373%	1.6836%	3.7925%	4.7934%	butène (G)	0.0000%	0.0000%	0.0915%	1.0105%	1.7948%
butane (L+G)	0.0000%	0.0080%	0.1025%	0.4933%	1.0748%	0.8874%	butane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0933%	1.0306%	1.6815%
pentène (L+G)	0.0000%	0.0064%	0.1683%	0.9980%	2.6197%	4.1225%	pentène (L+G)	0.0000%	0.0056%	0.2177%	1.5516%	2.2237%
pentane (L+G)	0.0000%	5.3237%	4.6224%	4.6838%	4.5277%	4.1141%	pentane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.4989%	3.6314%	3.3322%
Cyclopentane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0695%
hexène (L+G)	0.0738%	0.0661%	0.1342%	0.5735%	1.4330%	2.4078%	hexène (L+G)	0.0000%	0.0084%	0.3712%	2.0908%	2.9834%
hexane (L+G)	0.0556%	0.0697%	0.0722%	0.1506%	0.2821%	2.4829%	hexane (L+G)	0.2940%	0.2530%	0.4982%	1.4247%	1.3987%
Benzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Benzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0030%	0.0812%
Cyclohexane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclohexane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0024%	0.0061%
Cyclohexène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclohexène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0131%	0.0708%
heptène (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	heptène (L+G)	0.0000%	0.0084%	0.2694%	1.3407%	1.7449%
heptane (L+G)	0.0177%	0.0105%	0.0107%	0.0186%	0.0166%	0.0114%	heptane (L+G)	0.0084%	0.0093%	0.1043%	0.4834%	0.4185%
octène (L+G)	0.0017%	0.0000%	0.0069%	0.0532%	0.0815%	0.0769%	octène (L+G)	0.0019%	0.0043%	0.1426%	0.7012%	0.9637%
octane (L+G)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0097%	0.0128%	0.0122%	octane (L+G)	0.0000%	0.0072%	0.1294%	0.4580%	0.3906%
toluène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0011%	0.0010%	0.0033%	toluène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0060%	0.1339%
p-xylène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0215%	p-xylène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0230%
éthylbenzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0019%	0.0285%	éthylbenzène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0190%
nonène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0603%	0.2748%	0.4284%	0.4678%	nonène (L)	0.0000%	0.0000%	0.1290%	0.4768%	0.6106%
nonane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0450%	0.0661%	0.0751%	nonane (L)	0.0000%	0.0000%	0.1474%	0.4667%	0.4056%
décène (L)	0.0071%	0.0094%	0.1415%	0.6869%	1.2379%	2.0250%	décène (L)	0.0000%	0.0000%	0.1308%	0.5397%	0.6921%
décane (L)	0.1157%	0.1081%	0.1175%	0.1346%	0.1357%	0.1456%	décane (L)	0.0054%	0.0064%	0.0392%	0.1673%	0.1613%
undécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0624%	0.2341%	0.3859%	0.4710%	undécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0383%	0.1377%	0.2018%
undécane (L)	0.1441%	0.1401%	0.1217%	0.1349%	0.1390%	0.0000%	undécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.3580%	0.3596%
dodécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0371%	0.0599%	0.1142%	dodécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0464%	0.0625%
n-dodécane (L)	99.5798%	94.2020%	91.4892%	81.2025%	67.7074%	27.5772%	n-dodécane (L)	99.6903%	99.6974%	96.4378%	77.4614%	71.2561%
tridécène (L)	0.0044%	0.0000%	0.0000%	0.0018%	0.0021%	0.0027%	tridécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0040%	0.0052%
tridécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0036%	0.0065%	tridécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0087%	0.0450%	0.0354%
tétradécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0008%	0.0009%	tétradécène (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0068%	0.0082%
tétradécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0003%	tétradécane (L)	0.0000%	0.0000%	0.0070%	0.0404%	0.0311%
taux de gazéification	0.00%	0.10%	3.30%	12.50%	25.50%	66.20%	taux de gazéification (%)	0	0	1	10	15
taux de décomposition	0.42%	5.80%	8.51%	18.80%	32.29%	72.42%	aux de décomposition (%)	0.31	0.3	3.56	22.54	28.74

Tableau 24 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une pression de 10 bar (a) et une pression de 60 bar (b)



a)



b)

Figure 86 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-dodécane pour une pression de 10 bar (a) et une pression de 60 bar (b)

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
10 bar	-	623°C	670°C	720°C	764°C	813°C	866°C
60 bar	591°C	641°C	691°C	736°C	782°C	-	-

Tableau 25 : Indexage des températures pour les deux pressions

1.3.3. Bilan de l'étude paramétrique

La température est avant tout le paramètre déterminant pour l'avancement de la pyrolyse de l'hydrocarbure. Lorsque celle-ci augmente, le taux de gazéification et de pyrolyse augmente. Mais deux autres paramètres agissent sur cette décomposition. Il vient d'être montré l'influence du débit et de la pression sur la décomposition du n-dodécane avec un réacteur en titane. Ces paramètres ont une forte influence sur l'avancement de la décomposition (Figure 87). Il est observé que l'augmentation du débit diminue l'avancement de la décomposition alors que l'augmentation de la pression favorise la décomposition. Pour une même valeur de température, le taux de gazéification et de pyrolyse est plus élevé dans le cas d'une pression plus forte ou d'un débit plus faible.

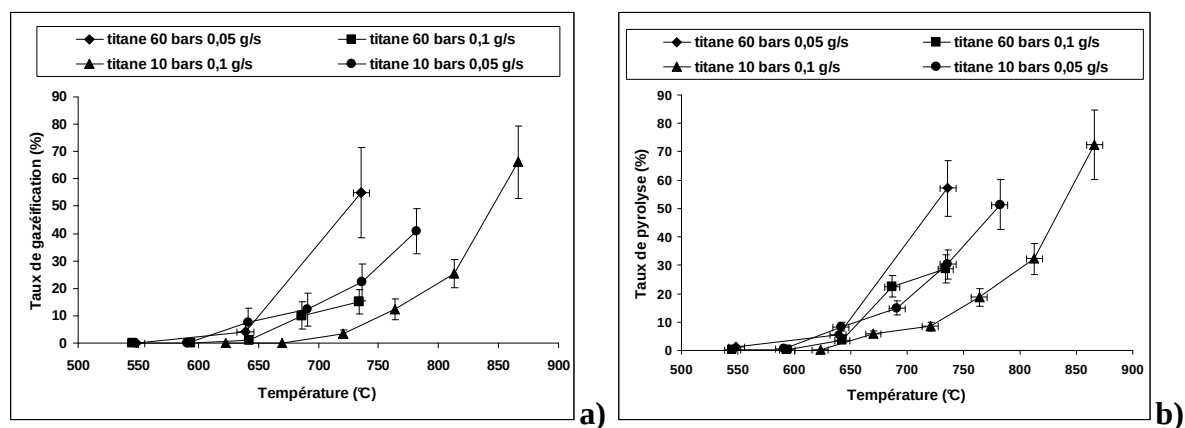


Figure 87 : Bilan de l'influence du débit et de la pression sur le taux de gazéification (a) et le taux de pyrolyse (b)

L'augmentation du débit diminue le temps de séjour du fluide dans le four, ce qui limite les échanges d'énergie. Au contraire, l'augmentation de la pression favorise ces échanges d'énergie, donc favorise la décomposition. Il a été montré dans les travaux de Gascoin *et al.* [14] que l'influence du débit était prépondérante par rapport à celle de la pression. Or ici, les

résultats obtenus ne permettent pas de différencier clairement l'influence du débit à celle de la pression. Seulement il est observé sur les courbes de taux de gazéification et de pyrolyse (Figure 87) une enveloppe composée des limites minimales et maximales de décomposition en fonction de la température. Cette enveloppe est définie par les paramètres de pression et de débit qui sont 60 bar et $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ pour le seuil minimal, et 10 bar et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ pour le seuil maximal. En effet ces points de fonctionnement correspondent respectivement aux conditions les plus favorables et les plus défavorables pour la décomposition. Les valeurs intermédiaires sont proches et se chevauchent parfois, ce qui ne permet pas d'observer une tendance. Toutefois l'influence du débit joue d'un facteur 2 sur le temps de séjour. Pour la pression il est possible d'estimer la valeur de la masse volumique avec les tables de Lee-Kesler [52], à partir des facteurs de compressibilité. Si l'on se place à 25°C , pour une pression de 10 bar, la masse volumique calculée est $512,4 \text{ kg/m}^3$, alors qu'à 60 bar elle est de $448,73 \text{ kg/m}^3$. Ces valeurs sont erronées par rapport à la valeur réelle du n-dodécane liquide ($749,5 \text{ kg/m}^3$). Cependant une faible variation, seulement, de la masse volumique est observée lorsque la pression est multipliée par 6. Cela vient du fait qu'un liquide est faiblement compressible. On peut donc envisager que la variation de pression est moins influente que la variation de débit.

2. Influence du carburant d'étude

Une étude paramétrique portant sur la nature du carburant est réalisée avec le banc expérimental. Trois types de carburants ont été analysés : des alcanes linéaires, un polycyclique et des mélanges d'hydrocarbures. Les alcanes étudiés sont le n-heptane (C_7H_{16}), le n-décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) et le n-dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$). Le polycyclique étudié est l'exo-tétrahydrodicyclopentadiène (exo-THDCPD, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Les mélanges sont des kérosènes de type jet-A, dont un est de fabrication récente, et un autre a été conservé dans une éprouvette en verre étanche depuis 1986.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : le réacteur tubulaire est en titane, la pression est de 60 bar, le débit est de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ de carburant, et la température de consigne varie entre 550°C et 750°C . L'étude concernant le n-dodécane sera plus fournie, car une étude paramétrique consacrée à cet hydrocarbure a été réalisée en faisant varier la pression et le débit (paragraphe 1.3 de ce chapitre). Il est également important de rappeler les coordonnées critiques des différents carburants utilisés :

	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
n-heptane	267,2	27,4
n-décane	344,8	21,1
n-dodécane	385	18,2
kérosène	≈366	≈18
THDCPD	413,8	27,3

2.1. Etude paramétrique par carburant d'étude

2.1.1. Pyrolyse du n-Heptane

Le n-heptane est injecté dans le réacteur tubulaire avec un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ à une pression de 60 bar. Le fluide subit trois paliers de température, 550°C, 650°C et 750°C, d'environ 30 minutes. Les phases liquides et gazeuses sont ensuite analysées avec le couplage CPG/SM.

La composition de la phase gazeuse pour l'heptane est mesurée pour les trois consignes de température (Tableau 26 et Figure 88). La décomposition du n-heptane se révèle être liée à la température.

Température (°C)	595	687	728
Espèces	Fraction molaire (%)		
hydrogène	1,75%	4,63%	0,99%
méthane	4,17%	22,62%	9,45%
acétylène	0,00%	0,00%	0,00%
éthylène	0,81%	18,61%	17,54%
éthane	5,70%	21,21%	20,97%
propylène	1,87%	11,80%	18,70%
propane	2,13%	7,41%	11,53%
1-butène	1,04%	3,67%	7,91%
n-butane	0,68%	2,39%	4,77%
1-pentène	0,18%	0,80%	1,87%
1,3-pentadiène	0,00%	0,00%	0,54%
n-pentane	0,09%	0,13%	0,30%
1-hexène	0,02%	0,12%	0,27%
n-hexane	0,11%	0,02%	0,03%
1-heptène	0,00%	0,00%	0,00%
n-heptane	81,46%	6,59%	5,66%
1-octène	0,00%	0,00%	0,00%
n-octane	0,00%	0,00%	0,00%
Taux de gazéification	< 1%	4,00%	11,50%

Tableau 26 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-heptane

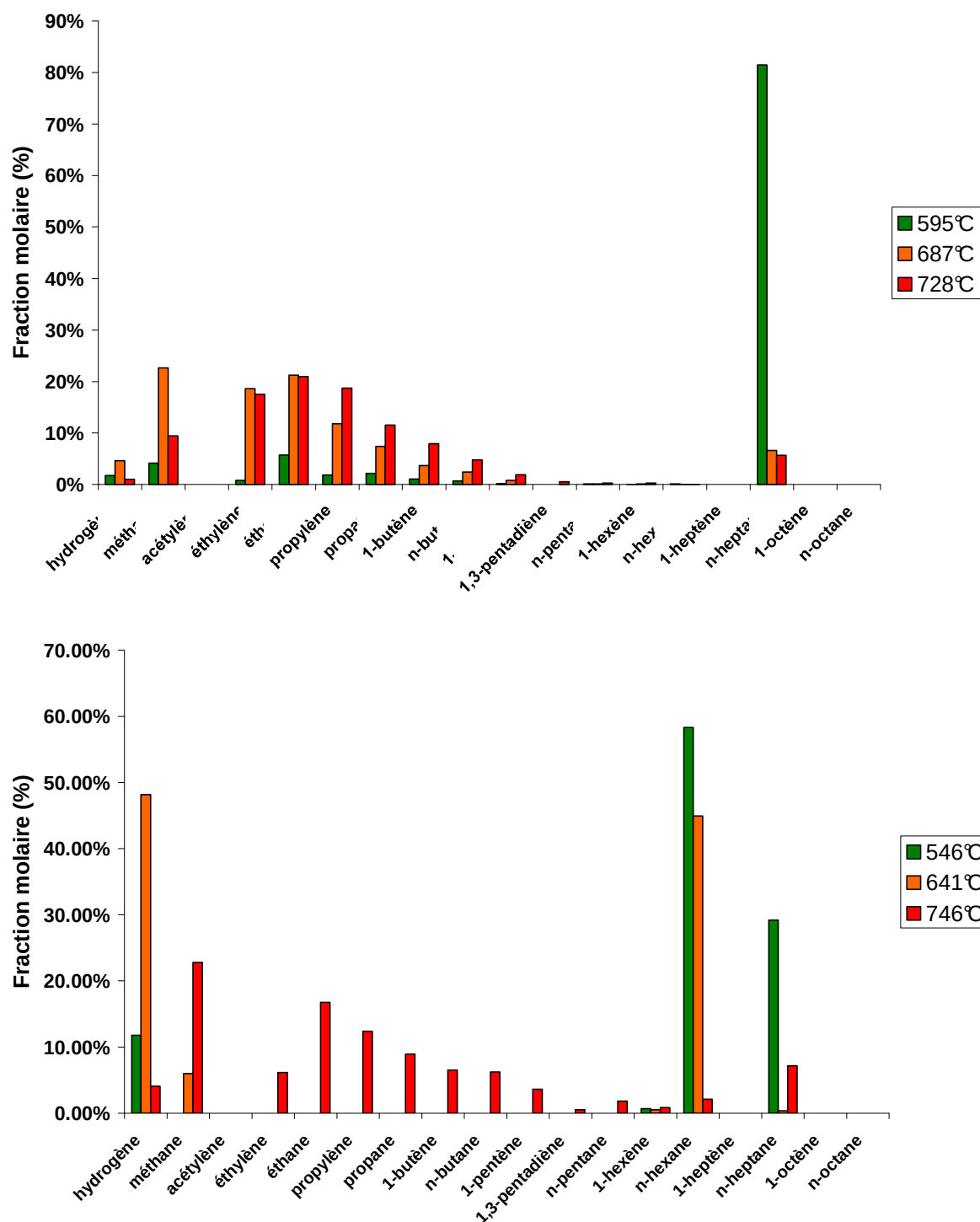


Figure 88 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-heptane décomposé

A 595°C, le taux de gazéification est très faible (proche de zéro). Cependant des espèces gazeuses ont pu être détectées et analysées malgré leur faible quantité (du à la pression de vapeur saturante). Le n-heptane est retrouvé en majorité dans la phase gazeuse a cause de la

pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure présent dans le séparateur de phase. La présence d'hydrogène, de méthane et de faible quantité d'espèces plus lourdes comme l'éthane et le propane, montre un début de décomposition de l'heptane pour une température de 595°C. Lorsque celle-ci augmente d'environ 100°C, le taux de gazéification passe à 4%. La fraction molaire du composé de base, le n-heptane, diminue fortement en passant de 81,5% à 6,6% au profit des produits primaires et secondaires qui voient leur fraction molaire augmenter. Par exemple la fraction molaire d'hydrogène augmente de 3% environ, le méthane de 18,5% et l'éthane de 15,5%. A 728°C, la gazéification devient plus importante ; le taux de gazéification augmentant à 11,5%. La composition de la phase gazeuse est légèrement modifiée. La fraction molaire du n-heptane diminue légèrement comme les espèces comprises entre l'hydrogène et l'éthane. Au contraire, les espèces comprises entre le propylène et l'hexane voient leur fraction molaire augmenter; ceci étant dû à l'observation des quantités gazeuses uniquement et non à celle de l'ensemble des produits de pyrolyse (liquides et gaz).

La phase liquide est analysée, a posteriori, au moyen du couplage CPG/SM. Le chromatogramme est présenté Figure 89. Il est observé que la décomposition du n-heptane à 728°C forme peu de produits liquides (Tableau 27 et Figure 90) autre que le n-heptane lui-même (non décomposé), malgré un taux de décomposition important à cette température. Cela complète donc bien les résultats obtenus sur la phase gazeuse ou une forte production d'espèces légères, gazeuses aux conditions ambiantes dans le séparateur de phase, apparaît. En effet les produits liquides contiennent 93,4% du produit de base, le n-heptane. Ensuite la quantité des autres produits analysés est inférieure à 2,4%. En majorité se trouve le pentène (2,4%) suivi de l'hexène (2%) puis du pentane (0,94%). Le même constat peut être fait pour les températures de 595°C et 687°C avec en produit fortement majoritaire du n-heptane.

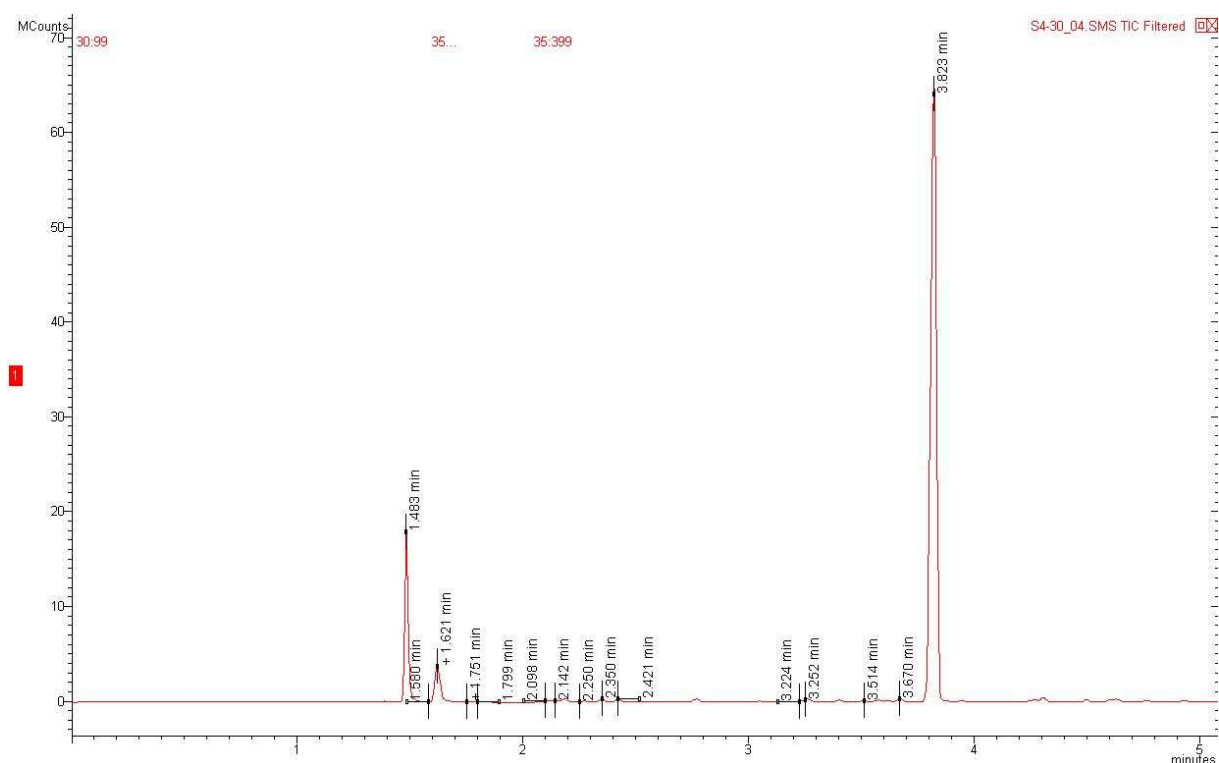


Figure 89 : Chromatogramme des produits liquides après pyrolyse du n-heptane à 746°C

Température (°C)	595	687	728
Espèces	Fraction massique (%)		
1-Butene	0,0000%	0,0000%	0,6742%
n-Butane	0,0000%	0,0000%	0,0845%
1-Pentene	0,0000%	0,5796%	2,3984%
n-Pentane	0,0000%	0,1034%	0,9430%
1,5-Hexadiene	0,0000%	0,0000%	0,0000%
1,3-Cyclopentadiene	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclopentane	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclopentene	0,0000%	0,0000%	0,0000%
1-Hexene	0,0000%	0,5632%	2,0740%
n-Hexane	0,0000%	0,0675%	0,1772%
Benzene	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclohexane	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclohexene	0,0000%	0,0000%	0,0119%
1-Heptene	0,0000%	0,0337%	0,1225%
n-Heptane	100,0000%	98,5936%	93,4156%
taux de décomposition	0,0065%	4,3900%	15,7300%

Tableau 27 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-heptane

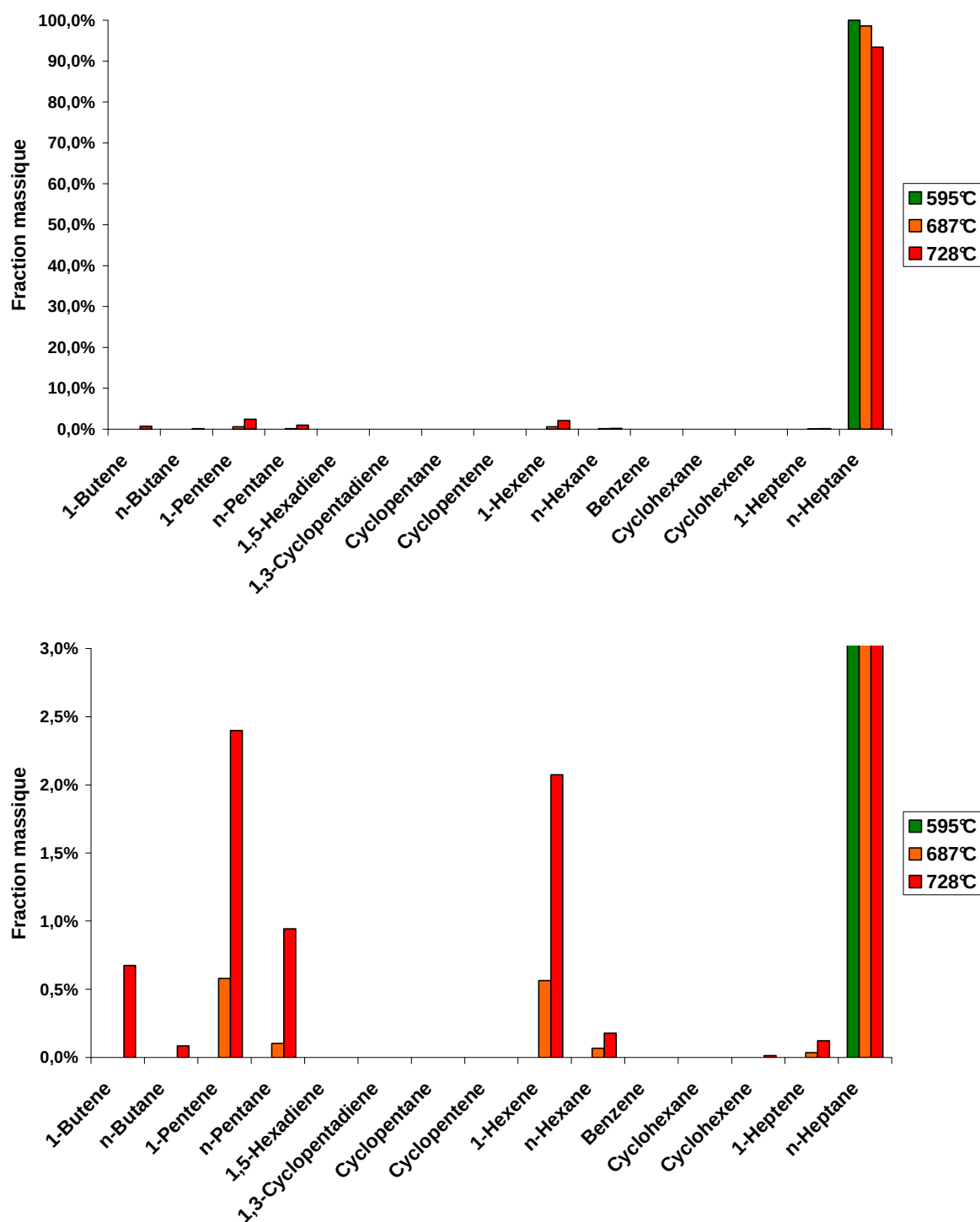


Figure 90 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-heptane

Il peut donc être conclu de cette analyse que la dégradation thermique de l'heptane se décrit par la formation de produits gazeux et quasiment aucun produit liquide. Cela est dû à sa faible masse molaire. En effet les produits majoritairement formés sont de masse molaire

encore plus faible et se retrouvent donc plus facilement à l'état gazeux dans les conditions d'analyse.

Un bilan massique est réalisé à partir des analyses de la phase gazeuse et de la phase liquide (Tableau 28 et Figure 91).

Température (°C)	595	687	728
Espèces	Fraction massique (%)		
hydrogène	0,0000%	0,0108%	0,0056%
méthane	0,0008%	0,4219%	0,4277%
acétylène	0,0000%	0,0000%	0,0000%
éthylène	0,0003%	0,6074%	1,3887%
éthane	0,0020%	0,7419%	1,7788%
propylène	0,0009%	0,5778%	2,2212%
propane	0,0011%	0,3799%	1,4342%
1-butène	0,0007%	0,2395%	1,8492%
n-butane	0,0005%	0,1615%	0,8579%
1,3-pentadiène	0,0001%	0,6232%	0,1031%
1-pentène	0,0001%	0,0113%	2,4927%
n-pentane	0,0000%	0,0995%	0,8963%
1,3-Cyclopentadiène	0,0000%	0,0120%	0,0000%
Cyclopentane	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclopentène	0,0000%	0,0000%	0,0000%
1,5-Hexadiène	0,0000%	0,5418%	0,0000%
1-hexène	0,0000%	0,0000%	1,9003%
n-hexane	0,0001%	0,0674%	0,1638%
Benzène	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclohexane	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cyclohexène	0,0000%	0,0000%	0,0106%
1-heptène	0,0000%	0,0324%	0,1085%
1-heptane	99,9935%	95,6149%	84,2743%
Taux de gazéification	< 1%	4,00%	11,50%
taux de décomposition	0,0065%	4,3851%	15,7257%

Tableau 28 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-heptane

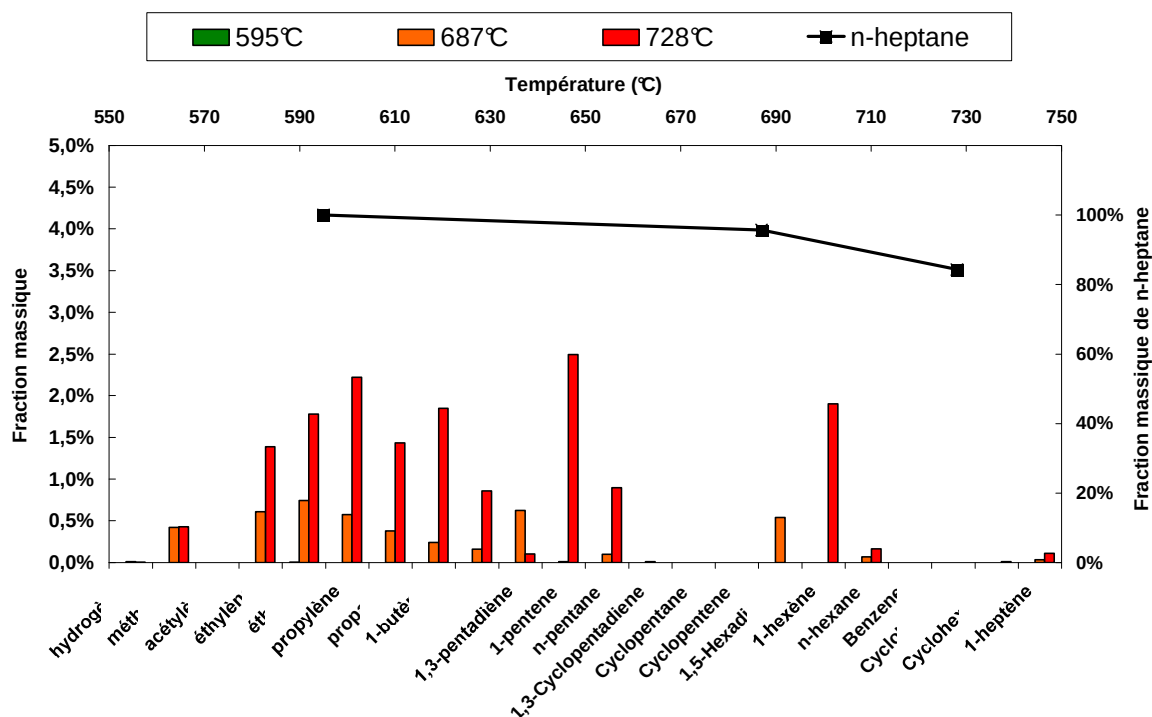
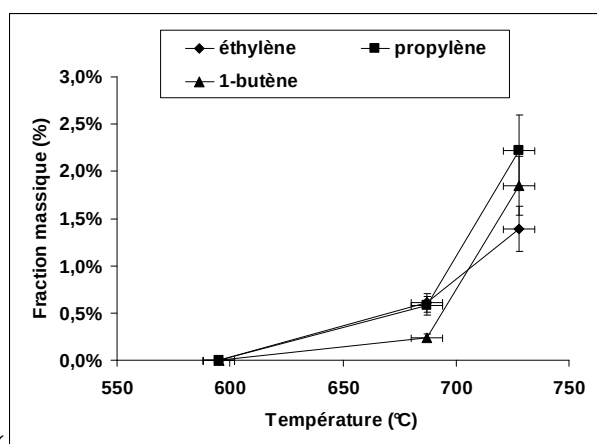


Figure 91 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-heptane

Pour les températures de 595°C et 687°C, la quantité de produits formés (principalement gazeux excepté le n-heptane) reste inférieure à 1% en fraction massique avec une faible diversité. Par contre le taux de décomposition subit une variation importante entre le palier de température de 687°C à 728°C. Cela entraîne une variété importante de produits de pyrolyse allant du méthane au n-pentane pour les espèces majoritaires. De plus toutes les espèces voient leur fraction massique augmenter avec la température



(Figure 92), sauf l'hexane, produit intermédiaire de pyrolyse qui se stabilise à plus haute température. A 728°C, les espèces majoritaires des produits de pyrolyse sont le pentène (2,49%) et le propylène (2,22%). Puis les

produits intermédiaires sont l'hexène (1,90%), le butène, l'éthane et le propane avec une fraction massique voisine de 1,6%. Des espèces telles que l'hydrogène, le 1,3-pentadiène et le 1-heptène ont une fraction massique faible, inférieure à 0,11 %. Des cycles et des aromatiques tels que le cyclopentane, le cyclohexène, le cyclohexane et le benzène sont formés en très faible quantité (< 0,012%).

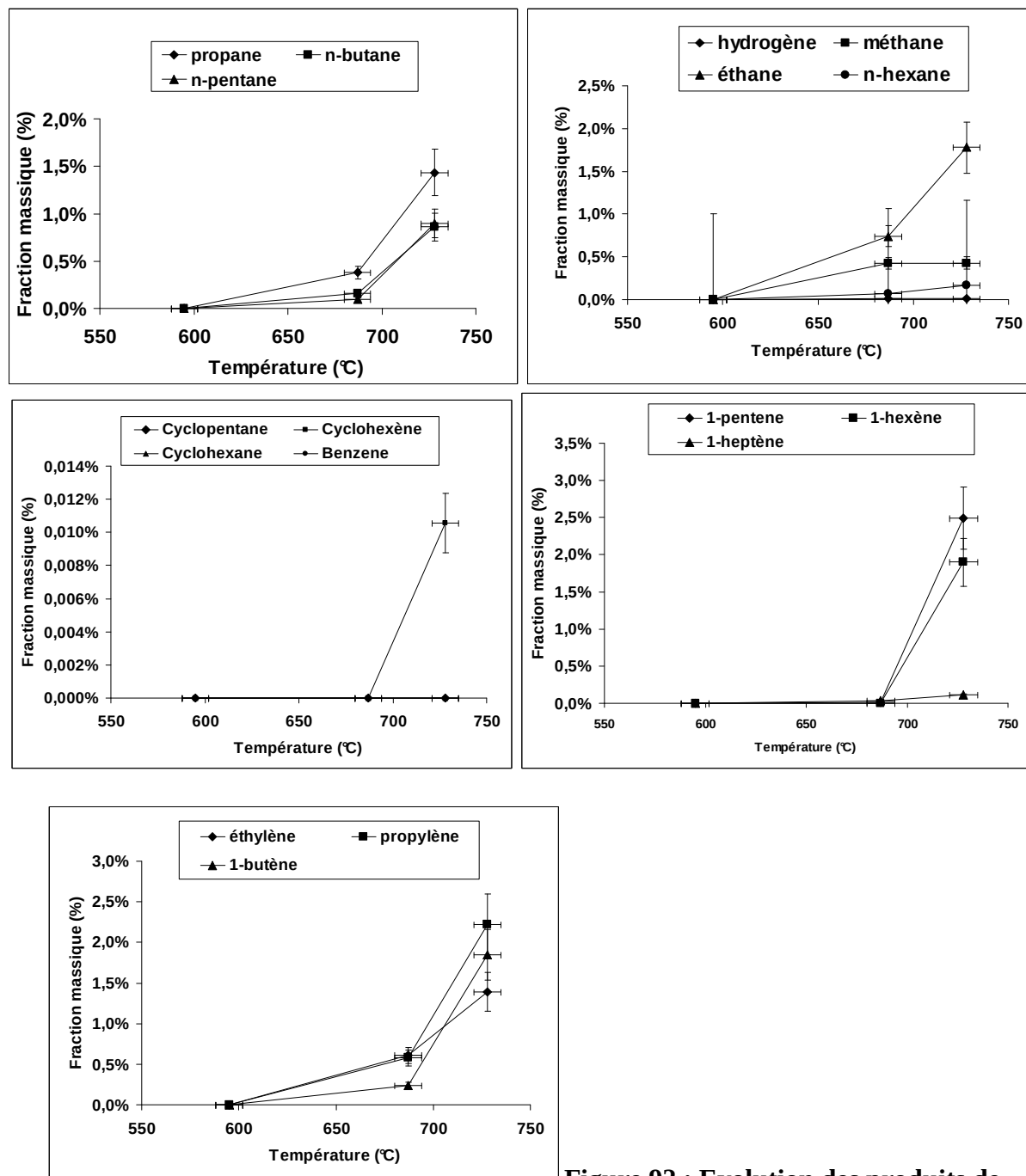


Figure 92 : Evolution des produits de pyrolyse du n-heptane pour différentes températures

Le taux de gazéification et le taux de décomposition augmentent avec la température (Figure 93a). De plus l'évolution du taux de pyrolyse en fonction du taux de gazéification est linéaire (Figure 93b). Ce point sera détaillé plus longuement au paragraphe 2.2.

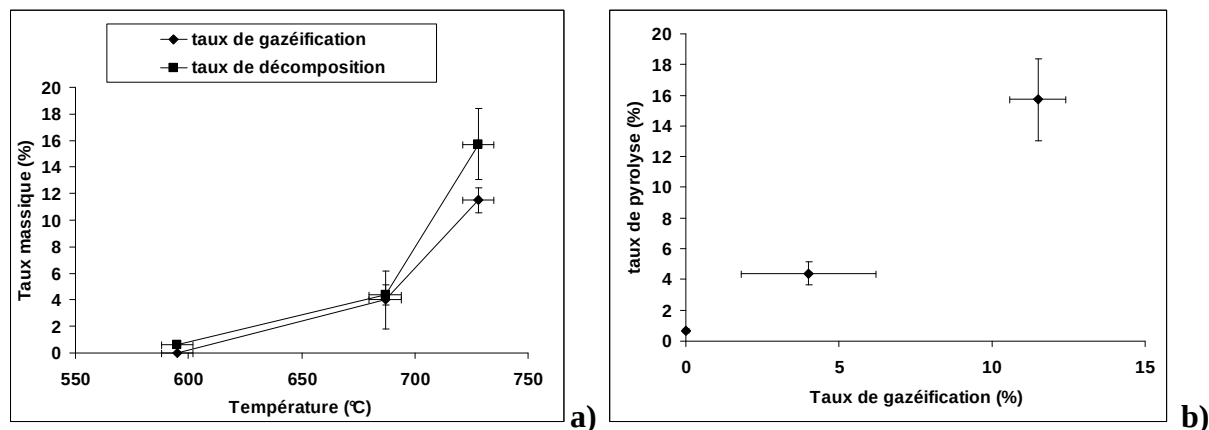


Figure 93 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b)

Par rapport aux travaux présentés au chapitre 1 paragraphe 2.1.1, il est très difficile de faire des comparaisons. En effet, les conditions expérimentales sont très différentes de celles présentées tableau 1. La pression (60 bar), la dilution (pur) et le temps de séjour (environ 60s) sont éloignés des cas traités en bibliographie. Cependant les espèces produites en majorité au cours de cette étude sont proche de celles évoquées au chapitre 1. Les travaux analysés donnent le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propylène et le 1-butène comme produits majoritaires. Pour cette étude les produits majoritaires obtenus sont le méthane, l'éthane, le propylène, le propane, le 1-butène et le butane. L'éthylène est cependant présent en plus faible quantité dans le cas de ces travaux de recherche que ceux présentés en bibliographie.

2.1.2. Pyrolyse du n-décane

L'étude de la pyrolyse du n-décane a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Le réacteur tubulaire est en titane, le débit de carburant est d'environ $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, la pression est réglée à 60 bar, et les consignes de températures sont de 550°C , 650°C et 750°C . Les phases gazeuses et liquides sont analysées avec le couplage CPG/SM. On rappelle qu'il n'est pas possible de quantifier les espèces gazeuses au-delà du n-octane.

La composition de la phase gazeuse est donnée Tableau 29 et Figure 94. A 537°C, la phase gazeuse est majoritairement constituée d'hydrogène (environ 66% molaire) et de n-heptane (environ 30% molaire). D'autres espèces sont produites en plus faibles quantités, telles que le 1-pentène, le n-pentane, le 1-hexène et l'hexane. Lorsque la température augmente de 100°C, la décomposition du n-décane produit des espèces gazeuses intermédiaires. La composition est riche malgré un faible taux de gazéification de 1% massique. Par exemple du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, du propylène, du propane, du n-butane, et du 1-pentène apparaissent. Les fractions molaires du n-pentane, 1-hexène, et n-hexane augmentent. Celle de n-heptane n'augmente que de 1% alors que la fraction molaire de l'hydrogène chute jusqu'à 11,2%. A 729°C, les espèces au delà du 1-hexène voient leurs fractions molaires diminuer au profit des espèces plus légères, excepté pour le méthane et l'hydrogène dont la fraction diminue. La quantité de n-heptane chute jusqu'à avoir une valeur inférieure à 0,1%, le n-hexane passe de 5,14% à 0,36%, et le 1-hexène passe lui de 1,27% à 0,86%. Ces espèces se consomment à leur tour pour former notamment du n-pentane qui varie de 0,65% à 1,64% entre 630°C et 729°C, du 1-pentène (1,40% à 2,59% molaire), du n-butane (2,17% à 5,27% molaire), du 1-butène (0% à 7,08% molaire), du propane (2,99% à 12,46% molaire), du propylène (4,30% à 15,41% molaire), de l'éthane (10,94% à 18,61% molaire), et de l'éthylène (5,51% à 13,69% molaire). Le méthane et l'hydrogène voient leurs fractions molaires diminuer de 3,3% environ pour le méthane et d'un peu moins de 10% pour l'hydrogène. Le taux de gazéification reste faible jusque 630°C, puis à 729°C il augmente jusqu'à 18%.

Température (°C)	537	630	729
Espèces	Fraction molaire (%)		
hydrogène	66.04%	11.21%	1.63%
méthane	0.00%	23.47%	20.14%
acétylène	0.00%	0.00%	0.00%
éthylène	0.00%	5.51%	13.69%
éthane	0.00%	10.94%	18.61%
propylène	0.00%	4.30%	15.41%
propane	0.00%	2.99%	12.46%
1-butène	0.00%	0.00%	7.08%
n-butane	0.00%	2.17%	5.27%
1-pentène	0.72%	1.40%	2.59%
1,3-pentadiène	0.00%	0.00%	0.00%
n-pentane	0.48%	0.65%	1.64%
1-hexène	1.29%	1.27%	0.86%
n-hexane	1.59%	5.14%	0.36%
1-heptène	0.00%	0.00%	0.19%
n-heptane	29.87%	30.94%	0.08%
1-octène	0.00%	0.00%	0.00%
n-octane	0.00%	0.00%	0.00%
Taux de gazéification	< 1%	1.00%	18.00%

Tableau 29 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-décane

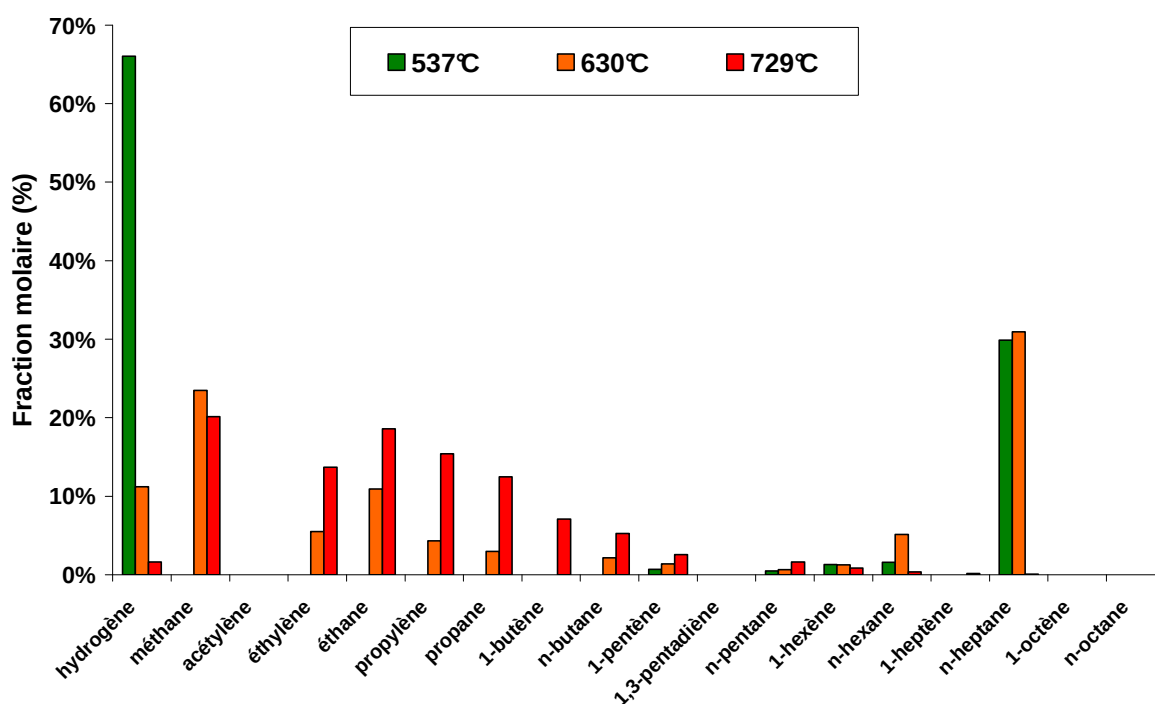


Figure 94 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-décane décomposé

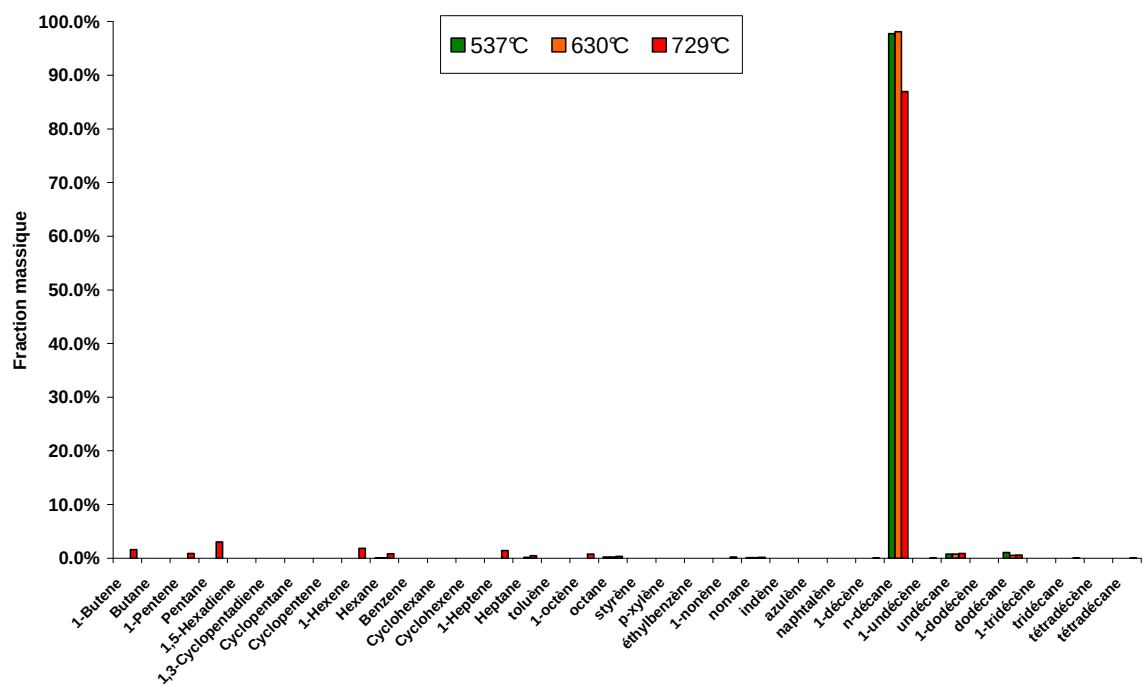
La composition de la phase liquide est présentée Tableau 30 et Figure 95. Elle représente les espèces majoritaires définies pour la quantification. La première remarque qui peut être faite est la présence de composés tels que du n-undécane, du n-dodécane ou encore

du n-octane et du n-nonane en quantité non négligeable même à 537°C. Cela est dû au fait que le n-décane d'étude n'est pas pur à 100% (décane pour synthèse). L'acquisition d'un chromatogramme du n-décane pur a permis de mettre en évidence la présence de ces composés. Une composition de cet échantillon est présentée Tableau 31. Cependant il n'est pas possible d'exploiter les résultats de quantification des liquides en corrigeant les mesures avec cette composition. En effet il n'y a pas de moyen de faire la différence entre la décomposition des impuretés, ce qui entraîne une diminution de la fraction massique du composé, et la formation des mêmes espèces dues à la décomposition du n-décane, ce qui entraîne une augmentation de la fraction massique du composé. Cette limitation ne s'applique cependant qu'aux espèces énoncées dans le Tableau 31.

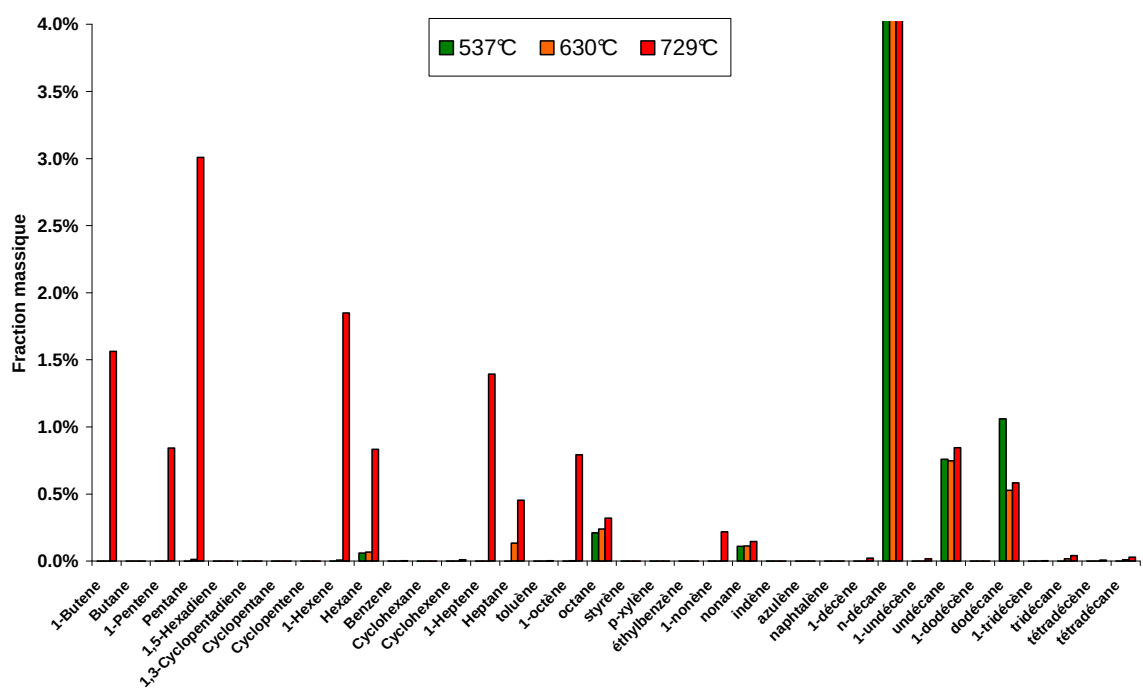
A 537°C et 630°C il n'y a pas de produits de pyrolyse dans la phase liquide autres que ceux présentés ci-dessus. Cependant entre 537°C et 630°C la fraction massique d'hexane, d'heptane et d'octane augmente. Ceci correspond à l'apparition d'espèces légères dans la phase gazeuse. Par exemple, la décomposition d'une molécule de décane en donne schématiquement deux, l'une liquide et l'autre gazeuse, voir deux gazeuse. A 729°C des produits plus légers apparaissent. C'est le cas du 1-butène, 1-pentène et n-pentane, 1-hexène et n-hexane, 1-heptène et n-heptane, 1-octène et n-octane, 1-nonène et n-nonane. Dans le cas du n-heptane, du n-octane et n-nonane, les fractions massiques augmentent par rapport à la température de 630°C. Cela prouve qu'ils font partis des produits de décomposition du n-décane. Cependant leur quantité n'est pas certaine à cause des raisons évoquées au début du paragraphe. **Il est observé que la quantité d'alcène est supérieure à la quantité de l'alcane correspondant excepté pour le 1-pentène et le n-pentane où la tendance s'inverse avec une fraction plus importante de l'alcane que de l'alcène.** Or la pyrolyse des n-alcanes est connue pour former les alcènes en plus grandes quantités que les alcanes, comme on l'observe sur les autres paires alcènes/alcanes. Nous ne proposons pas d'explication sur ce point qui reste marginal dans la problématique d'étude COMPARER. Cela pourrait être dû à la présence des impuretés. Les produits majoritaires analysés dans la phase liquide, autre que le n-décane et les impuretés, sont le pentane (3% massique) suivi du 1-hexène (1,85% massique), du 1-butène (1,56% massique) et du 1-heptène (1,39% massique). Puis sont produits en plus faible quantité du 1-pentène (0,84% massique), du 1-octène (0,79% massique), et du 1-nonène (0,22% massique). De plus il y a une très faible quantité qui apparaît à 750°C de benzène, de toluène et de cyclohexène.

Température (°C)	537	630	729
Espèces	Fraction massique (%)		
1-Butene	0.0000%	0.0000%	1.5626%
Butane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Pentene	0.0000%	0.0000%	0.8429%
Pentane	0.0000%	0.0127%	3.0099%
1,5-Hexadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,3-Cyclopentadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Hexene	0.0000%	0.0066%	1.8497%
Hexane	0.0600%	0.0683%	0.8344%
Benzene	0.0000%	0.0000%	0.0022%
Cyclohexane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclohexene	0.0000%	0.0000%	0.0103%
1-Heptene	0.0000%	0.0000%	1.3944%
Heptane	0.0000%	0.1351%	0.4549%
toluène	0.0000%	0.0000%	0.0047%
1-octène	0.0000%	0.0031%	0.7932%
octane	0.2100%	0.2385%	0.3214%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylbenzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.2178%
nonane	0.1100%	0.1127%	0.1479%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0219%
décane	97.7600%	98.1178%	86.9831%
1-undécène	0.0000%	0.0000%	0.0191%
undécane	0.7600%	0.7491%	0.8440%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
dodécane	1.0600%	0.5289%	0.5827%
1-tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0044%
tridécane	0.0000%	0.0175%	0.0419%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0087%
tétradécane	0.0000%	0.0097%	0.0286%
taux de décomposition	2.2400%	2.3700%	28.6700%

Tableau 30 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-décane



a)



b)

Figure 95 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-décane (a) (

Espèces	Fraction massique
hexane	0.064%
heptane	0.010%
octane	0.243%
nonane	0.113%
n-décane	98.300%
undécane	0.737%
dodécane	0.507%
tridécanne	0.017%
tétradécane	0.009%

Tableau 31 : Composition du n-décane injecté servant à la pyrolyse

Un bilan massique sur les analyses de la pyrolyse du n-décane est réalisé avec les résultats obtenus avec la phase gazeuse et la phase liquide (Tableau 32 et Figure 96).

A 537°C et 630°C la pyrolyse de l'hydrocarbure est peu avancée. Le taux de gazéification ne dépasse pas 1% et le taux de pyrolyse atteint seulement les 2,4%. Il apparaît à 630°C des produits de faibles masses molaires légères en très faible quantité, du au faible taux de gazéification. Les majoritaires sont le méthane (0,0735% massique) et l'éthane (0,0643% massique) parmi ces espèces. Des composés de masse molaire plus importante sont également produits tels que du 1-hexène, du n-hexane et en majorité du n-heptane (0,74% massique). A 729°C la décomposition du n-décane est plus avancée. Le taux de gazéification atteint 18 % et le taux de pyrolyse atteint 28,7 % environ. La quantité de produits formés est plus importante. Les espèces majoritaires sont le propylène, puis l'éthane, le propane et l'éthylène. L'évolution de ces espèces est présentée Figure 97. On remarque que le n-heptane est une espèce intermédiaire qui est ensuite consommée pour fabriquer des composés plus légers, car sa fraction massique augmente à 630°C, puis elle diminue à 729°. Le n-undécane et le n-dodécane voient leurs fractions massiques diminuer progressivement. Cela confirme leur présence dans l'hydrocarbure de départ car ils sont consommés en même temps que le n-décane.

Température (°C)	537	630	729
Espèces	Fraction massique (%)		
hydrogène	0.0000%	0.0044%	0.0202%
méthane	0.0000%	0.0735%	1.3165%
acétylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène	0.0000%	0.0302%	2.0686%
éthane	0.0000%	0.0643%	3.4050%
propylène	0.0000%	0.0353%	3.4387%
propane	0.0000%	0.0258%	2.8187%
1-butène	0.0000%	0.0000%	3.1233%
n-butane	0.0000%	0.0247%	1.4029%
1,3-pentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-pentene	0.0000%	0.0192%	1.4351%
n-pentane	0.0000%	0.0218%	2.9418%
1,3-Cyclopentadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,5-Hexadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-hexène	0.0000%	0.0275%	1.7930%
n-hexane	0.0641%	0.1546%	0.7930%
Benzene	0.0000%	0.0000%	0.0018%
Cyclohexane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclohexène	0.0000%	0.0000%	0.0084%
1-heptène	0.0000%	0.0000%	1.2030%
n-heptane	0.0000%	0.7403%	0.3983%
1-octène	0.0000%	0.0031%	0.6505%
n-octane	0.2124%	0.2373%	0.2635%
toluène	0.0000%	0.0000%	0.0038%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylbenzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.1786%
n-nonane	0.1074%	0.1121%	0.1212%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0180%
n-décane	97.7632%	97.6272%	71.3261%
1-undécène	0.0000%	0.0000%	0.0156%
n-undécane	0.7610%	0.7454%	0.6921%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
n-dodécane	1.0554%	0.5263%	0.4778%
1-tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0036%
n-tridécane	0.0266%	0.0174%	0.0343%
1-tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0071%
n-tétradécane	0.0099%	0.0096%	0.0235%
taux de gazéification	< 1%	1%	18%
taux de décomposition	2.24%	2.37%	28.67%

Tableau 32 : Composition globale des produits de pyrolyse du n-décane

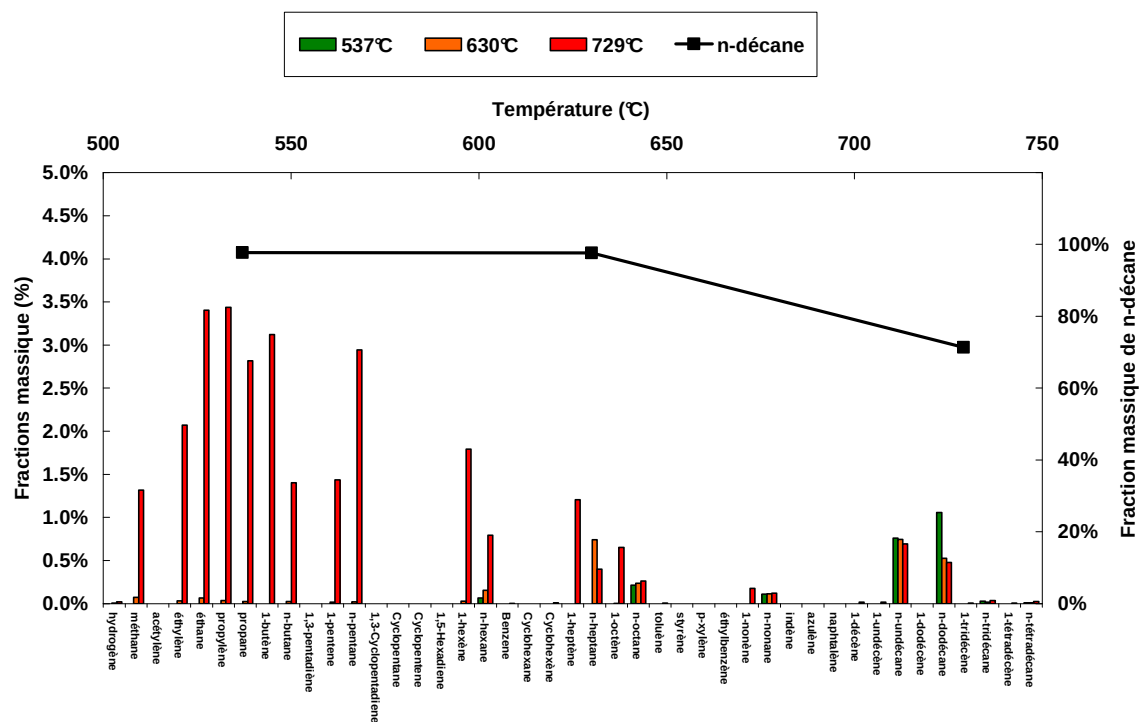


Figure 96 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du n-décane

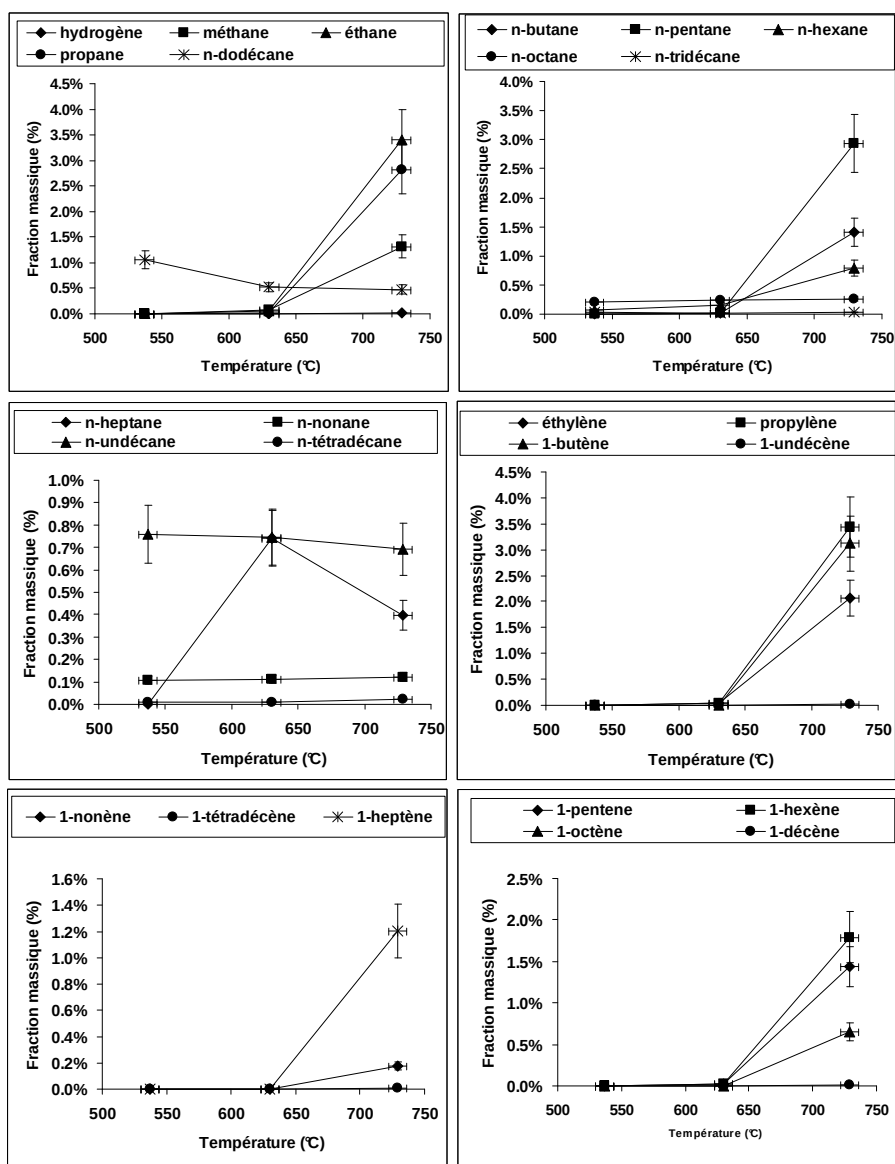


Figure 97 : Evolution des produits de pyrolyse du n-décane pour différentes températures

L'évolution des taux de pyrolyse et de gazéification est présentée Figure 98. Il est observé que le taux de pyrolyse est supérieur au taux de gazéification, quelque soit la température.

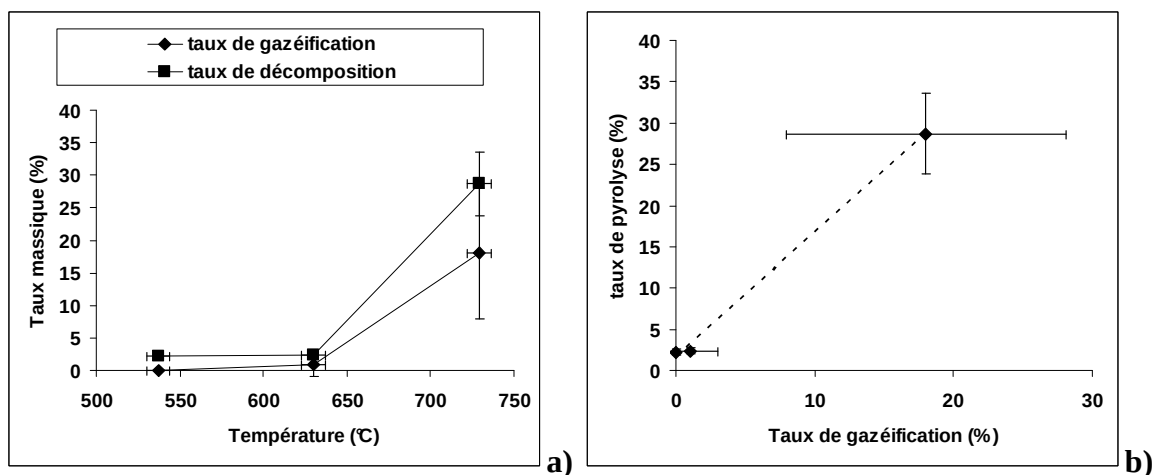


Figure 98 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du n-décane

Cette étude ajoute des éléments nouveaux aux travaux sur la décomposition du n-décane car ceux présentés dans le chapitre 1 paragraphe 2.1.2 n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Pour des temps de séjour faible (0,3 s), les études montrent un taux de conversion élevé (90% à 100%) pour des températures variant de 780°C à 800°C. Or dans le cas de cette étude, le temps de séjour est élevé (entre 40 s et 80 s) et le taux de conversion est légèrement inférieur à 30% pour une température d'environ 730°C. Il est donc difficile d'atteindre un taux de conversion d'environ 100% en augmentant la température de seulement 50°C. Dans le cas de l'étude présentée ci-dessus, le temps de séjour est long car l'hydrocarbure est liquide et se réchauffe progressivement dans le four avant la pyrolyse qui est très rapide. Dans le cas par exemple de l'étude de Rocourt *et al.* [21] ce sont des vapeurs préchauffées qui sont introduites dans le réacteur d'où des taux de conversion élevés pour de faibles temps de séjour.

2.1.3. Pyrolyse du n-dodécane

L'étude de la pyrolyse du n-dodécane a été réalisée toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Le réacteur tubulaire est en titane, le débit de carburant est d'environ 0,1 g.s⁻¹, la pression est réglée à 60 bar et les consignes de températures sont de 550°C, 600°C, 650°C, 700°C et 750°C. Le n-dodécane étant l'hydrocarbure de base pour différentes études, des paliers supplémentaires de température ont été réalisés. Les phases gazeuses et liquides sont analysées avec le couplage CPG/SM. On rappelle qu'il n'est pas possible de quantifier les espèces gazeuses au-delà du n-octane.

La composition de la phase gazeuse est présentée Tableau 33 et Figure 99. A 545°C, le taux de gazéification est très faible. Il y a donc peu d'espèces dans la phase gazeuse. Les composés majoritaires possèdent les plus grandes masses molaires tels que le n-hexane et le n-heptane. Puis il y a la présence d'éthane, de propane, d'hydrogène, de 1-hexène et de 1-heptène. A 594°C, le nombre de produits de pyrolyse gazeux augmente. La fraction molaire de n-hexane diminue et varie de 38,5% à 20,3% environ. Le n-heptane n'est pas détecté dans la phase gazeuse à cette température. Les nouvelles espèces qui se forment sont le propylène avec une fraction molaire de 11,58%, le 1-butène (8,36%), le n-butane (12,06%) et le 1-pentène (3,05%), soit une majorité d'alcènes. Le méthane et l'éthylène n'apparaissent qu'à partir de 643°C. L'évolution de la fraction molaire en fonction de la température diffère selon les espèces. Pour la majorité des espèces (entre l'hydrogène et le 1-pentène) la fraction molaire augmente puis passe par un maximum avant de baisser. Cependant, ce maximum n'est pas à la même température suivant l'espèce. Par exemple, pour l'hydrogène, le maximum en fraction molaire est atteint à 594°C. Pour l'éthane, il est situé à 643°C et pour le propylène et le propane à 687°C. Compte tenu des taux de gazéification très faibles voire négligeables jusqu'à 643°C, l'exploitation et l'interprétation des analyses est difficile. Le nettoyage du banc d'essai entre deux carburants d'étude et l'adsorption d'espèces légères dans les canalisations peuvent influencer légèrement sur les analyses. Il peut alors être hasardeux de vouloir interpréter quelques centaines de ppm voire plus comme des quantités d'espèces produites par le procédé. L'analyse de la phase gazeuse est alors plus intéressante une fois replacée dans l'ensemble des produits de décomposition, via le taux de pyrolyse. Il faut aussi noter que les phénomènes de pyrolyse sont complexes. Des espèces légères sont produites dans le mécanisme primaire mais aussi secondaire par la décomposition de sous-produits. Les fractions molaires ne donnant qu'une répartition par rapport aux autres espèces, une espèce peut sembler disparaître tandis que sa quantité est constante mais que des molécules plus grosses se fractionnent pour en donner plusieurs petites et donc faire croître le nombre de mol, donc faire baisser artificiellement une fraction molaire.

Température (°C)	545	594	643	687	734
Espèces	Fraction molaire (%)				
hydrogène	2.693%	3.981%	3.047%	1.487%	1.687%
méthane	0.000%	0.000%	18.709%	16.250%	19.091%
acétylène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
éthylène	0.000%	0.000%	8.057%	9.443%	9.541%
éthane	10.912%	20.684%	21.272%	19.199%	15.529%
propylène	0.000%	11.586%	13.998%	16.017%	15.381%
propane	7.430%	12.772%	14.668%	16.457%	13.807%
1-butène	0.000%	8.364%	6.085%	6.938%	7.922%
n-butane	0.000%	12.060%	5.991%	6.832%	7.532%
1-pentène	0.000%	3.053%	2.814%	3.037%	4.046%
1,3-pentadiène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
n-pentane	0.000%	0.000%	2.276%	2.209%	2.663%
1-hexène	6.265%	7.202%	1.234%	1.044%	1.502%
n-hexane	38.488%	20.297%	1.303%	0.638%	0.774%
1-heptène	3.762%	0.000%	0.274%	0.224%	0.312%
n-heptane	30.448%	0.000%	0.195%	0.116%	0.110%
1-octène	0.000%	0.000%	0.078%	0.079%	0.082%
n-octane	0.000%	0.000%	0.000%	0.030%	0.023%
Taux de gazéification	< 1%	< 1%	1%	10%	15%

Tableau 33 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du n-dodécane

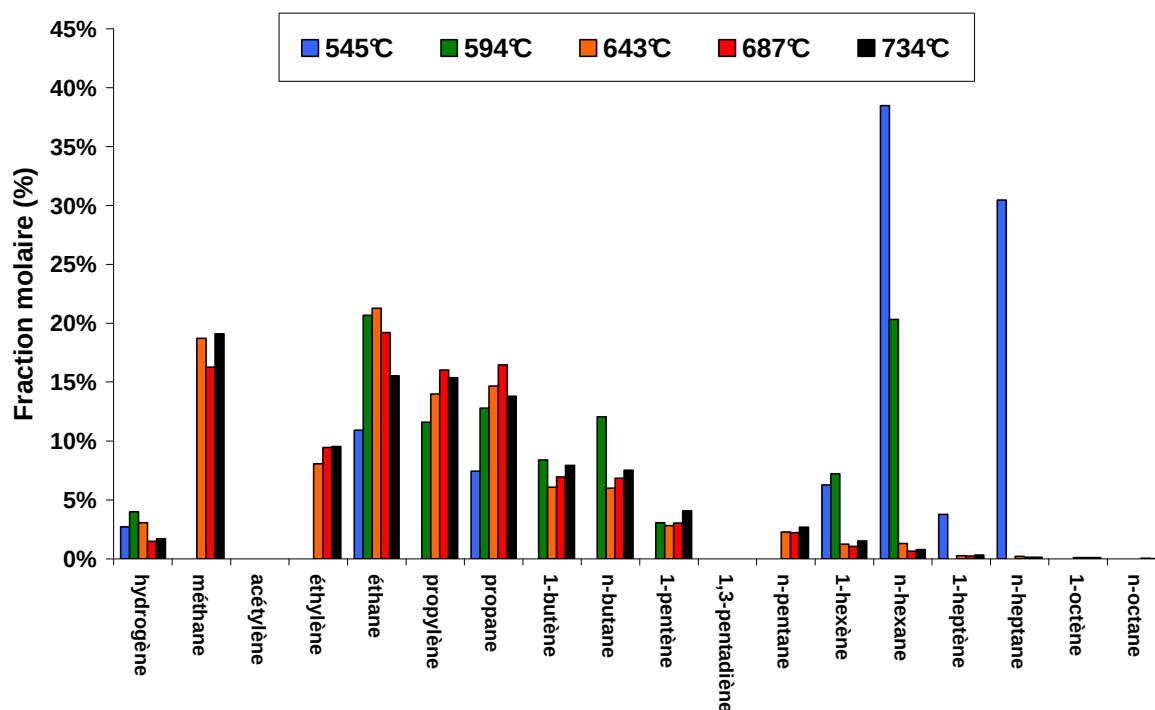


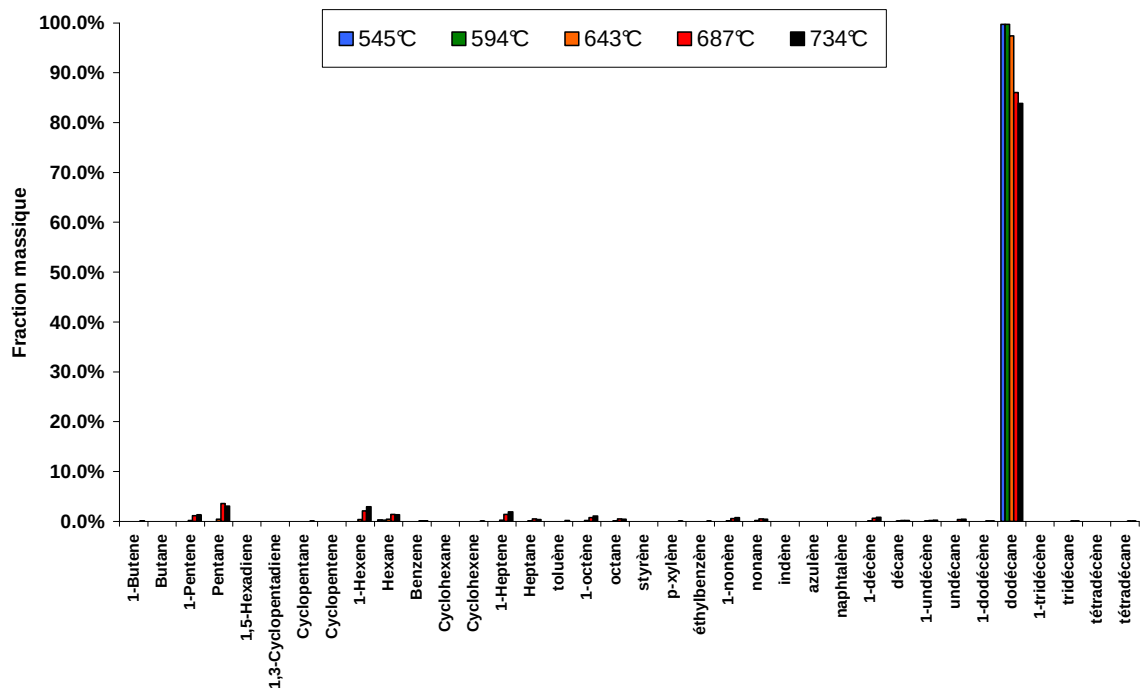
Figure 99 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du n-dodécane décomposé

La composition de la phase liquide est donnée dans le Tableau 34 et la Figure 100. Le taux de décomposition étant très faible à 545°C et 594°C, il n'y a pas de produit liquide de pyrolyse, excepté du n-hexane avec une fraction massique entre 0,25% et 0,29%. Puis à 643°C le taux de décomposition augmente en passant à 1%, et il apparaît des composés de masse molaire plus faible que celle du n-dodécane. Il s'agit des paires alcènes-alcanes allant du 1-pentène et n-pentane au 1-décène et n-décane. A cette température, les espèces majoritaires sont le pentane (0,46% massique) et l'hexane (0,47% massique), suivi de l'hexène (0,35% massique) et de l'heptène (0,26% massique). Lorsque la température augmente et passe à 687°C, le taux de pyrolyse atteint 10%, ce qui entraîne une formation importante de composés intermédiaires. De plus il y a formation de composés de masse molaire supérieure au n-dodécane. Du tridécanes et du tétradécane sont formés suite à la pyrolyse de l'hydrocarbure. Lorsque la température augmente, cela favorise la formation de composés lourds. Cette formation est obtenue par recombinaison de molécules plus légères ou bien par addition entre un radical et un insaturé. C'est également le cas pour les cycles et les aromatiques. En effet, à 643°C et 734°C, les cycles et les aromatiques sont formés avec l'apparition du cyclopentane, du cyclohexane et cyclohexène, du benzène, du toluène, du p-xylène et de l'éthylbenzène. Cependant les fractions massiques sont très faibles (< 0,2%) car la décomposition du carburant n'est pas assez avancée.

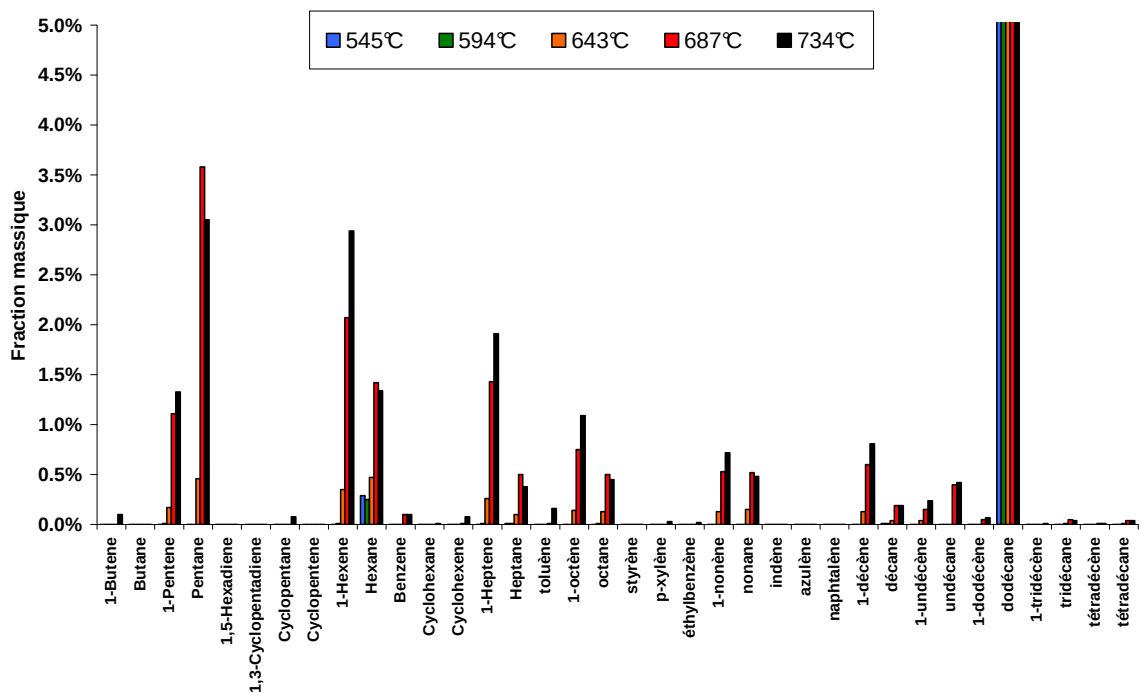
Comme dans le paragraphe 2.1.3, la fraction massique d'alcènes est supérieure à celle de l'alcane, sauf pour le pentène et le pentane à toutes les températures, mais aussi pour l'hexène et l'hexane à 643°C. Il est possible que ce phénomène ait un lien avec l'avancement de la décomposition et de la température. De plus, il est observé que la fraction massique de chaque alcène augmente quand la température augmente, alors que la fraction massique de chaque alcane correspondant passe par un maximum à 687°C (Tableau 34 et Figure 100).

Température (°C)	545	594	643	687	734
Espèces	Fraction massique (%)				
1-Butene	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.100%
Butane	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
1-Pentene	0.000%	0.010%	0.170%	1.110%	1.330%
Pentane	0.000%	0.000%	0.460%	3.580%	3.050%
1,5-Hexadiene	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
1,3-Cyclopentadiene	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
Cyclopentane	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.080%
Cyclopentene	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
1-Hexene	0.000%	0.010%	0.350%	2.070%	2.940%
Hexane	0.290%	0.250%	0.470%	1.420%	1.340%
Benzene	0.000%	0.000%	0.000%	0.100%	0.100%
Cyclohexane	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.010%
Cyclohexene	0.000%	0.000%	0.000%	0.010%	0.080%
1-Heptene	0.000%	0.010%	0.260%	1.430%	1.910%
Heptane	0.010%	0.010%	0.100%	0.500%	0.380%
toluène	0.000%	0.000%	0.000%	0.010%	0.160%
1-octène	0.000%	0.000%	0.140%	0.750%	1.090%
octane	0.000%	0.010%	0.130%	0.500%	0.450%
styrène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
p-xylène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.030%
éthylbenzène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.020%
1-nonène	0.000%	0.000%	0.130%	0.530%	0.720%
nonane	0.000%	0.000%	0.150%	0.520%	0.480%
indène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
azulène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
naphtalène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
1-décène	0.000%	0.000%	0.130%	0.600%	0.810%
décane	0.010%	0.010%	0.040%	0.190%	0.190%
1-undécène	0.000%	0.000%	0.040%	0.150%	0.240%
undécane	0.000%	0.000%	0.000%	0.400%	0.420%
1-dodécène	0.000%	0.000%	0.000%	0.050%	0.070%
dodécane	99.690%	99.700%	97.410%	86.070%	83.830%
1-tridécène	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.010%
tridécane	0.000%	0.000%	0.010%	0.050%	0.040%
tétradécène	0.000%	0.000%	0.000%	0.010%	0.010%
tétradécane	0.000%	0.000%	0.010%	0.040%	0.040%
taux de décomposition	0.310%	0.300%	3.560%	22.540%	28.740%

Tableau 34 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du n-dodécane



a)



b)

Figure 100 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du n-dodécane (a) avec une réduction d'échelle (b)

Un bilan massique est réalisé à partir des analyses de la phase gazeuse et de la phase liquide. Ce bilan est présenté tableau 35 et figure 101. A 545°C et 594°C le taux de gazéification et le taux de décomposition sont très faibles. Il y a donc peu de produits de pyrolyse. La formation de ces produits apparaît de manière significative à partir de 643°C.

Les fractions massiques de ces composés sont inférieures à 0,5%. Les espèces majoritaires sont le pentène et le pentane avec respectivement 0,22% et 0,5% de fraction massique, l'hexène et l'hexane avec 0,37% et 0,5% environ, l'heptène avec 0,27%. Les autres composés comme le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le butène, le butane voient leur fraction massique entre 0,05% et 0,2%. A 687°C, l'avancement de la pyrolyse entraîne une augmentation de la fraction massique pour tous les produits de pyrolyse du n-dodécane. De plus les espèces de masse molaire plus faible voient leurs fractions massiques devenir plus importantes que les produits de masse molaire plus grande. Au-delà de l'heptane, la fraction massique ne dépasse pas 0,7%, alors qu'en dessous de l'heptane, les fractions massiques sont supérieures. Ce phénomène se confirme encore plus lorsque la température augmente jusque 734°C. L'augmentation de la température favorise la pyrolyse et la quantité d'espèces légères. La fraction massique de la majorité des produits augmente quand la température augmente. Mais ce n'est pas le cas pour les alcanes de masse molaire supérieure au butane. Pour ces espèces, la fraction massique passe par un maximum à 687°C (Figure 102).

Température (°C)	545	594	643	687	734
Espèces	Fraction massique (%)				
hydrogène	0.0000%	0.0000%	0.0016%	0.0077%	0.0130%
méthane	0.0000%	0.0000%	0.0804%	0.6762%	1.1757%
acétylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène	0.0000%	0.0000%	0.0606%	0.6877%	1.0283%
éthane	0.0000%	0.0000%	0.1714%	1.4980%	1.7932%
propylène	0.0000%	0.0000%	0.1579%	1.7496%	2.4866%
propane	0.0000%	0.0000%	0.1734%	1.8832%	2.3384%
1-butène	0.0000%	0.0000%	0.0915%	1.0105%	1.7948%
n-butane	0.0000%	0.0000%	0.0933%	1.0306%	1.6815%
1,3-pentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-pentène	0.0000%	0.0056%	0.2177%	1.5516%	2.2237%
n-pentane	0.0000%	0.0000%	0.4989%	3.6314%	3.3322%
1,3-Cyclopentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0695%
Cyclopentène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,5-Hexadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-hexène	0.0000%	0.0084%	0.3712%	2.0908%	2.9834%
n-hexane	0.2940%	0.2530%	0.4982%	1.4247%	1.3987%
Benzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0030%	0.0812%
Cyclohexane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0024%	0.0061%
Cyclohexène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0131%	0.0708%
1-heptène	0.0000%	0.0084%	0.2694%	1.3407%	1.7449%
1-heptane	0.0084%	0.0093%	0.1043%	0.4834%	0.4185%
1-octène	0.0019%	0.0043%	0.1426%	0.7012%	0.9637%
n-octane	0.0000%	0.0072%	0.1294%	0.4580%	0.3906%
toluène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0060%	0.1339%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0230%
éthylbenzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0190%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.1290%	0.4768%	0.6106%
nonane	0.0000%	0.0000%	0.1474%	0.4667%	0.4056%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.1308%	0.5397%	0.6921%
décane	0.0054%	0.0064%	0.0392%	0.1673%	0.1613%
1-undécène	0.0000%	0.0000%	0.0383%	0.1377%	0.2018%
undécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.3580%	0.3596%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0464%	0.0625%
dodécane	99.6903%	99.6974%	96.4378%	77.4614%	71.2561%
1-tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0040%	0.0052%
tridécane	0.0000%	0.0000%	0.0087%	0.0450%	0.0354%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0068%	0.0082%
tétradécane	0.0000%	0.0000%	0.0070%	0.0404%	0.0311%
taux de décomposition	0.310%	0.300%	3.560%	22.540%	28.740%
taux de gazéification	<1%	<1%	1%	10%	15%

Tableau 35 : Composition global des produits de pyrolyse du n-dodécane

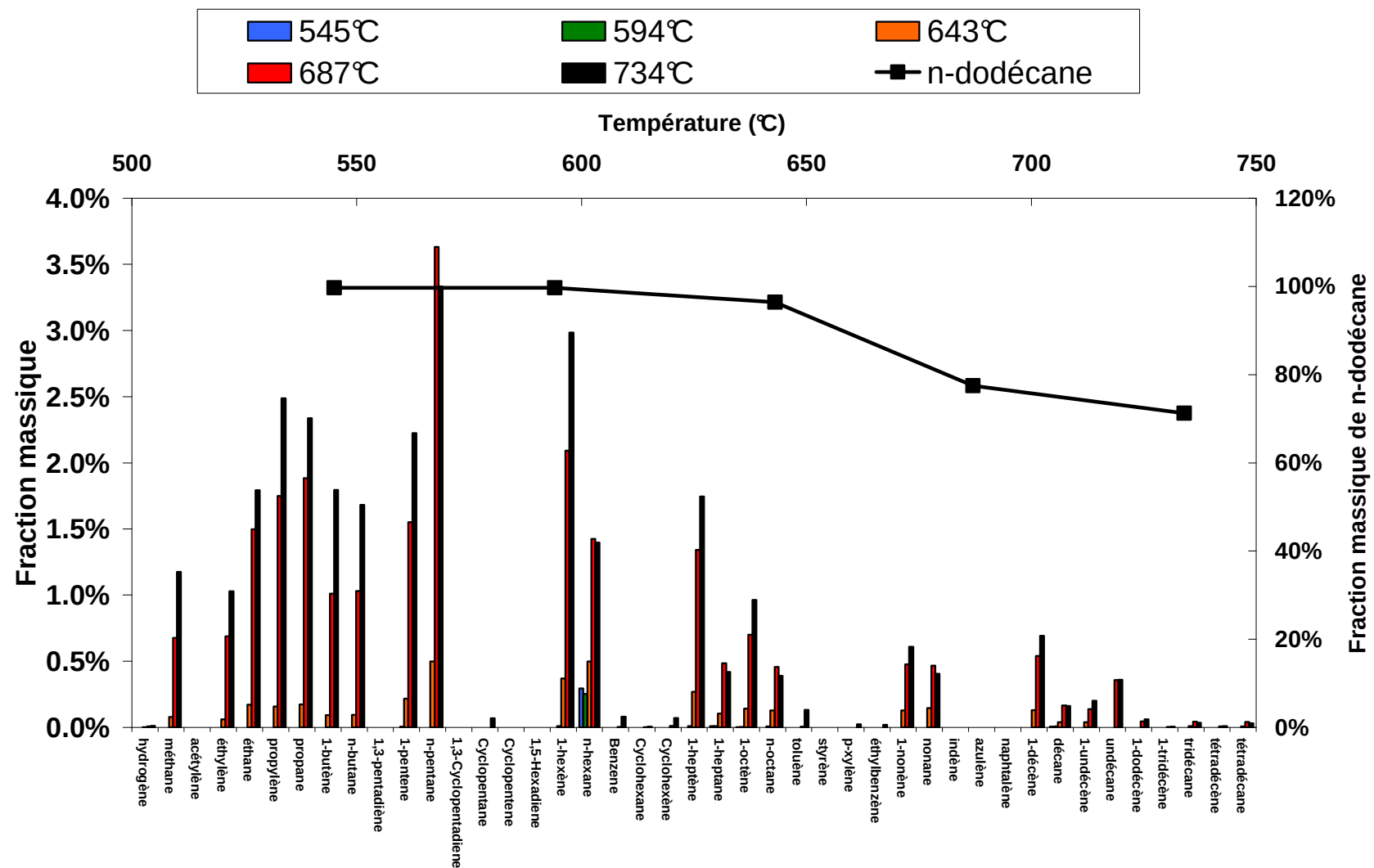


Figure 101 : Représentation graphique de la composition global des produits de pyrolyse du n-dodécane

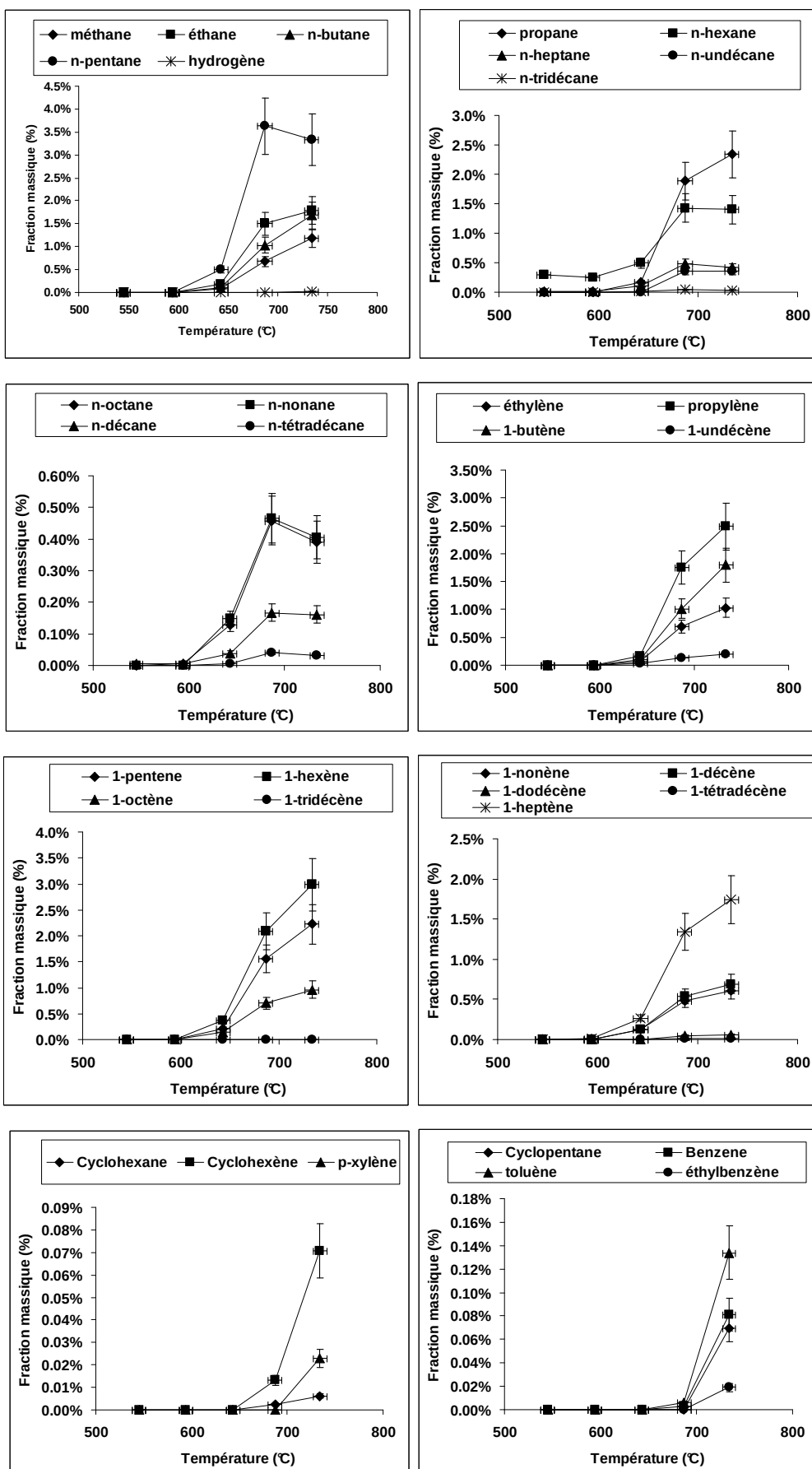


Figure 102 : Evolution des produits de pyrolyse du n-dodécane

Entre 643°C et 734°C l'avancement de la pyrolyse augmente notablement. Le taux de gazéification passe 1% à 10%, et le taux de pyrolyse de 3,5% à 22,5% (Figure 103). Il est observé que le taux de pyrolyse est supérieur à celui de gazéification. La relation entre ces taux n'est donc pas linéaire si l'expérience se prolongeait jusqu'à un avancement de pyrolyse de 100%.

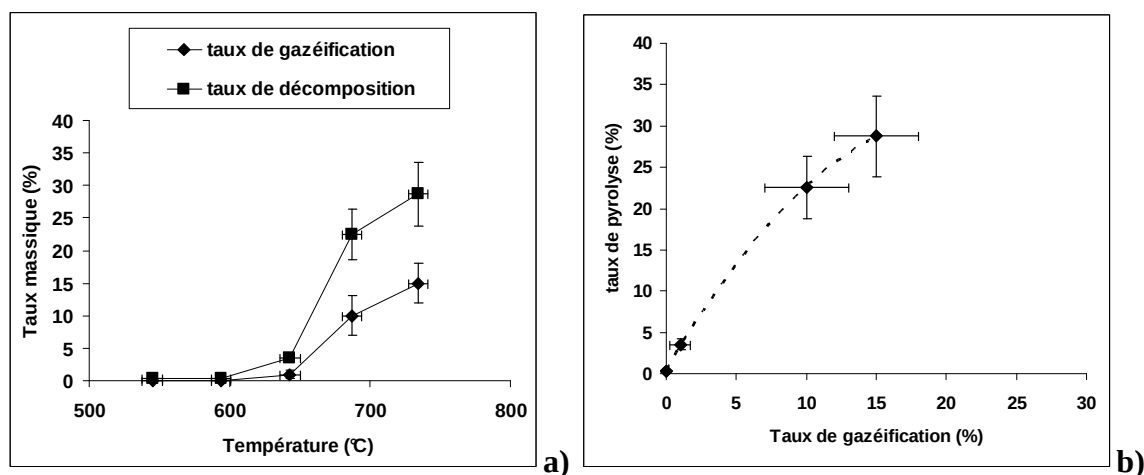


Figure 103 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du n-dodécane

En comparant avec les cas étudiés au chapitre 1 paragraphe 2.1.3 sur la pyrolyse du n-dodécane il apparaît que l'acétylène est absent des produits de pyrolyse. En effet dans l'étude de Gascoin *et al.*, de Herbinet *et al.* et de Dahm *et al.* la fraction d'acétylène est nulle ou proche de 0%. Cependant pour les autres espèces, le composé majoritaire observé pour Herbinet *et al.* et Dahm *et al.* se trouve être l'éthylène avec une fraction molaire supérieure à 50% avec des conditions de température proches. Dans le cas de Gascoin *et al.* et de ces travaux de thèse, les espèces majoritaires sont le méthane ou l'éthane. Les différences peuvent s'expliquer par la pression et le temps de séjour. En effet dans le cas Herbinet *et al.* et Dahm *et al.* l'étude est à pression atmosphérique avec des temps de séjour faibles (1 s ou moins), et dans notre cas et celui de Gascoin *et al.* la pression est plus importante (10 bar et 60 bar) et les temps de séjour plus élevés (50 s à 100 s).

2.1.4. Pyrolyse du THDCPD

L'étude de la pyrolyse du THDCPD a été réalisée toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Le réacteur tubulaire est en titane, le débit de carburant est d'environ $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, la pression est réglée à 60 bar, et les consignes de températures sont de 550°C , 650°C et 750°C . Les phases gazeuses et liquides sont analysées avec le couplage CPG/SM. On rappelle qu'il n'est pas possible de quantifier les espèces gazeuses au-delà du n-octane.

La composition gazeuse du THDCPD après pyrolyse est donnée Tableau 36 et Figure 104. La gazéification du THDCPD est très faible même à 715°C . Cela signifie que la pyrolyse de l'hydrocarbure est peu avancée, il est donc stable thermiquement. Ceci peut sembler étonnant puisque thermodynamiquement, il devrait l'être moins que les autres alcanes par exemple. Cela peut s'expliquer par la présence d'aromatique méthylique qui inhibe la pyrolyse. La fraction molaire de l'hydrogène augmente de 12% à 43% entre 529°C et 715°C . Il s'agit de l'espèce majoritaire pour la plus haute température. Qualitativement on peut remarquer qu'entre 529°C et 715°C , la quantité des espèces plus lourdes diminuent au profit de celle de l'hydrogène. C'est le cas pour le propylène, le propane, le butène, le butane lui disparaît, le pentène, le pentane et l'hexène. La gazéification du THDCPD produit en majorité des alcènes. Mais compte tenu des faibles taux de gazéification et de l'avancement négligeable de la pyrolyse du THDCPD, on ne peut pas conclure sur une évolution quantitative des espèces présentes dans la phase gazeuse. L'absence de méthane et d'éthane montre que qu'il est difficile de quantifier sur de faible quantité de produits. De plus il y a toujours le risque d'un mauvais rinçage des boucles de prélèvement ou d'un mauvais vide.

Température (°C)	529	623	715
Espèces	Fraction molaire (%)		
hydrogène	12.05%	24.17%	43.45%
méthane	0.00%	0.00%	0.00%
acétylène	0.00%	0.00%	0.00%
éthylène	23.30%	21.07%	22.16%
éthane	0.00%	0.00%	0.00%
propylène	0.00%	18.10%	11.57%
propane	9.28%	6.33%	6.04%
1-butène	0.00%	8.41%	4.55%
n-butane	12.68%	0.00%	0.00%
1-pentène	7.62%	4.74%	2.58%
1,3-pentadiène	0.00%	0.00%	0.00%
n-pentane	5.28%	3.11%	1.77%
1-hexène	29.79%	14.06%	7.89%
n-hexane	0.00%	0.00%	0.00%
1-heptène	0.00%	0.00%	0.00%
n-heptane	0.00%	0.00%	0.00%
1-octène	0.00%	0.00%	0.00%
n-octane	0.00%	0.00%	0.00%
Taux de gazéification	< 1%	< 1%	2.00%

Tableau 36 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du THDCPD

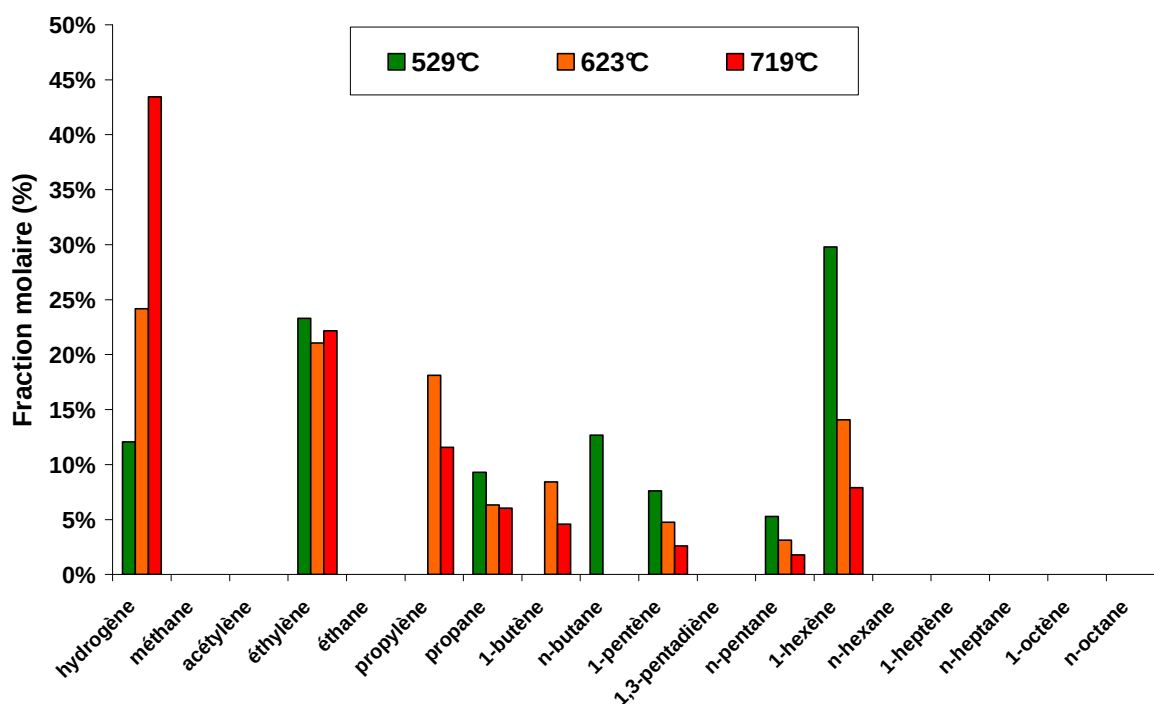


Figure 104 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du THDCPD décomposé

La composition de la phase liquide est donnée dans le tableau 37 et sur la figure 105. Comme pour le taux de gazéification, le taux de pyrolyse du THDCPD est faible. On observe, de la même manière que pour le décane, la présence d'impuretés dans l'hydrocarbure car des composés sont présents avec des quantités non négligeables dès la plus basse température à 529°C. C'est le cas pour le pentane, l'hexane, le décane et le undécane. Cependant il y a formation d'espèces cycliques et aromatiques malgré le faible taux de pyrolyse. Il apparaît à 623°C une fraction massique de 0,06% de cyclopentane, puis elle augmente jusque 0,23% à 715°C. A cette dernière température il commence à se former du benzène (0,0036% massique), du cyclohexane (0,0007% massique), de l'heptane (0,0031% massique), et du toluène (0,0063% massique). Pour un très faible taux de pyrolyse, le THDCPD produit principalement des cycles et des aromatiques.

Température (°C)	529	623	715
Espèces	Fraction massique (%)		
1-Butene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Butane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Pentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Pentane	0.0518%	0.0871%	0.0357%
1,5-Hexadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,3-Cyclopentadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0591%	0.2296%
Cyclopentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Hexene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Hexane	0.1771%	0.2515%	0.2616%
Benzene	0.0000%	0.0000%	0.0036%
Cyclohexane	0.0000%	0.0008%	0.0007%
Cyclohexene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Heptene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Heptane	0.0000%	0.0000%	0.0031%
toluène	0.0000%	0.0000%	0.0063%
1-octène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylbenzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
nonane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
décane	0.0287%	0.0420%	0.0413%
THDCPD	98.0487%	97.7554%	97.5725%
1-undécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
undécane	1.6840%	1.7939%	1.8369%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
dodécane	0.0097%	0.0102%	0.0087%
1-tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tridécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
taux de décomposition	1.9500%	2.2400%	4.3800%

Tableau 37 : Composition (% massique) des produits de pyrolyse propre aux liquides du THDCPD

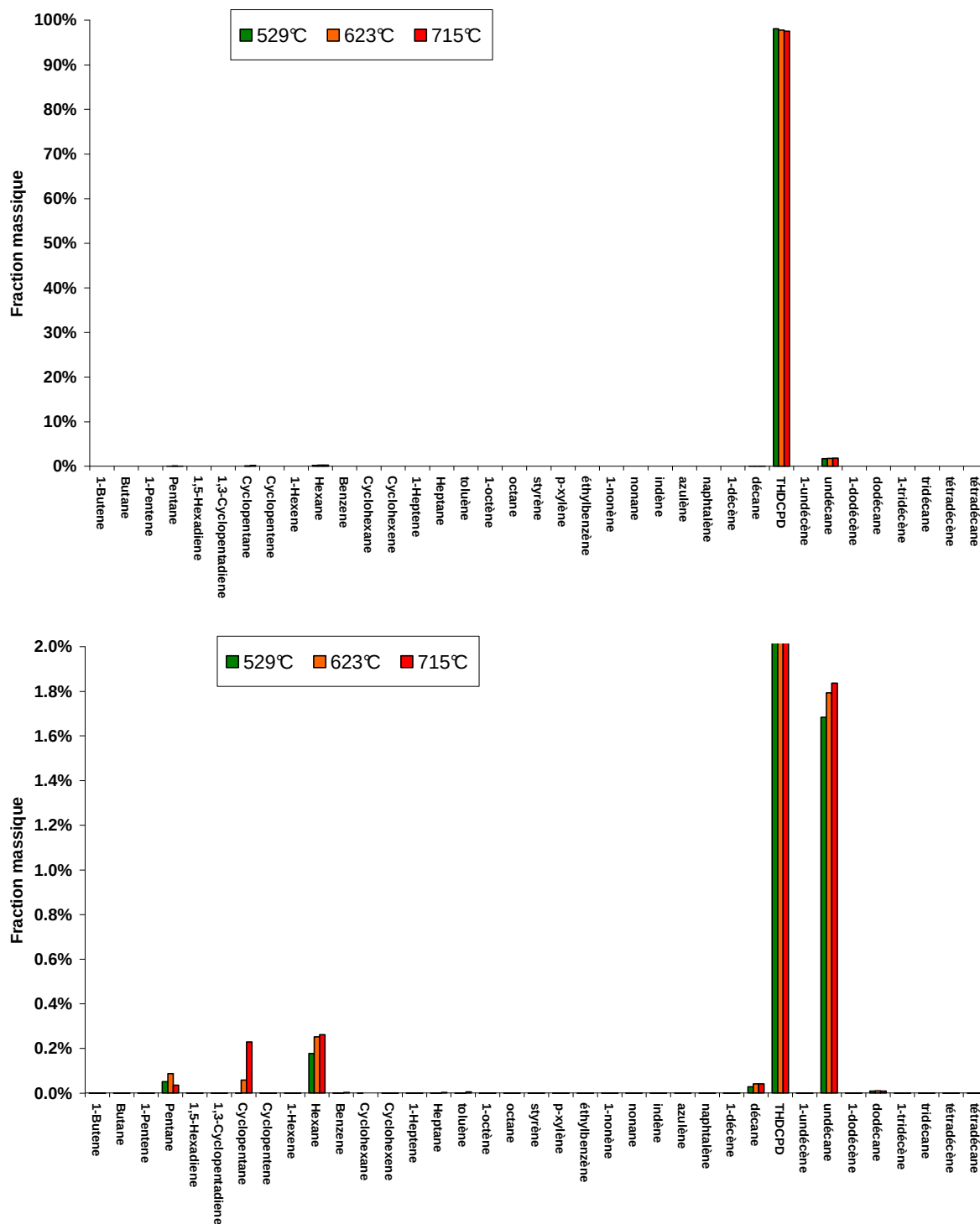


Figure 105 : Représentation graphique de la composition des produits de pyrolyse propres aux liquides du THDCPD

Comme pour toutes les études sur les carburants, un bilan massique est réalisé à partir des résultats obtenus par l'analyse de la phase gazeuse et de la phase liquide des produits de pyrolyse du THDCPD (Tableau 38 et Figure 106). Dans le cas du THDCPD il a été montré

que la décomposition était peu avancée même à 715°C. Cela a pour effet de former peu de produits de pyrolyse. Les produits formés sont principalement gazeux. Les espèces majoritaires sont l'hexène (0,49% massique), le propylène (0,36% massique), et l'éthylène (0,46% massique). La décomposition du carburant forme en majorité des alcènes. L'évolution des fractions massiques des produits en fonction de la température est présentée figure 107.

Température (°C)	529	623	715
Espèces	Fraction massique (%)		
hydrogène	0.0009%	0.0037%	0.0647%
méthane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
acétylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène	0.0249%	0.0456%	0.4622%
éthane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
propylène	0.0000%	0.0587%	0.3619%
propane	0.0156%	0.0215%	0.1979%
1-butène	0.0000%	0.0364%	0.1899%
n-butane	0.0281%	0.0000%	0.0000%
1,3-pentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-pentène	0.0204%	0.0256%	0.1345%
n-pentane	0.0663%	0.1044%	0.1302%
1,3-Cyclopentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0591%	0.2250%
Cyclopentène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,5-Hexadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-hexène	0.0956%	0.0912%	0.4937%
n-hexane	0.1771%	0.2515%	0.2563%
Benzène	0.0000%	0.0000%	0.0035%
Cyclohexane	0.0000%	0.0008%	0.0007%
Cyclohexène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-heptène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-heptane	0.0000%	0.0000%	0.0030%
1-octène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
n-octane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
toluène	0.0000%	0.0000%	0.0062%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylbenzène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
nonane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
décane	0.0287%	0.0420%	0.0405%
THDCPD	98.0487%	97.7554%	95.6211%
1-undécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
undécane	1.6840%	1.7939%	1.8001%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
dodécane	0.0097%	0.0102%	0.0085%
1-tridécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tridécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
taux de décomposition	1.95%	2.24%	4.38%
taux de gazéification	< 1%	< 1%	2.00%

Tableau 38 : Composition globale des produit de pyrolyse du THDCPD

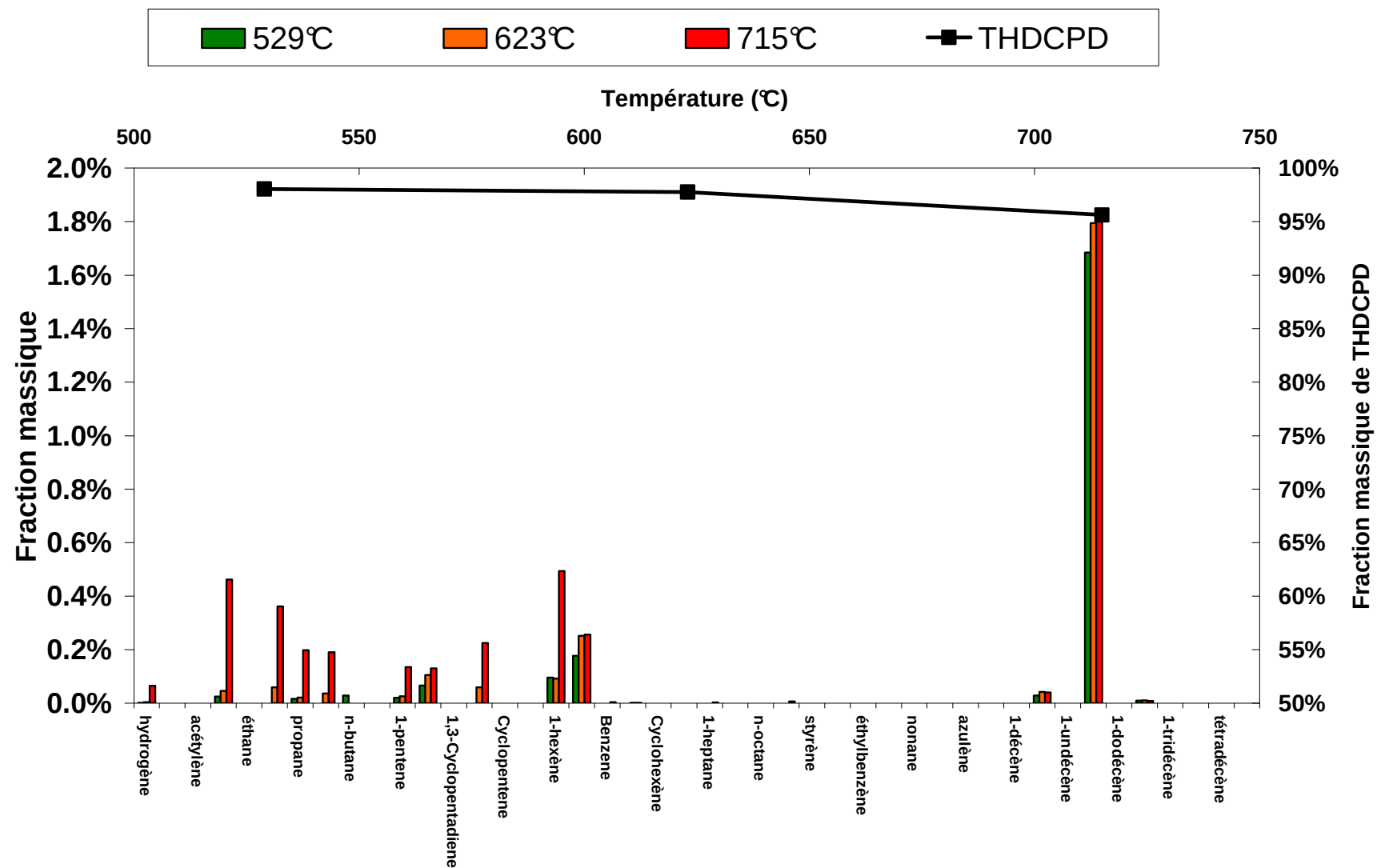


Figure 106 : Représentation graphique de la composition global des produits de pyrolyse du THDCPD

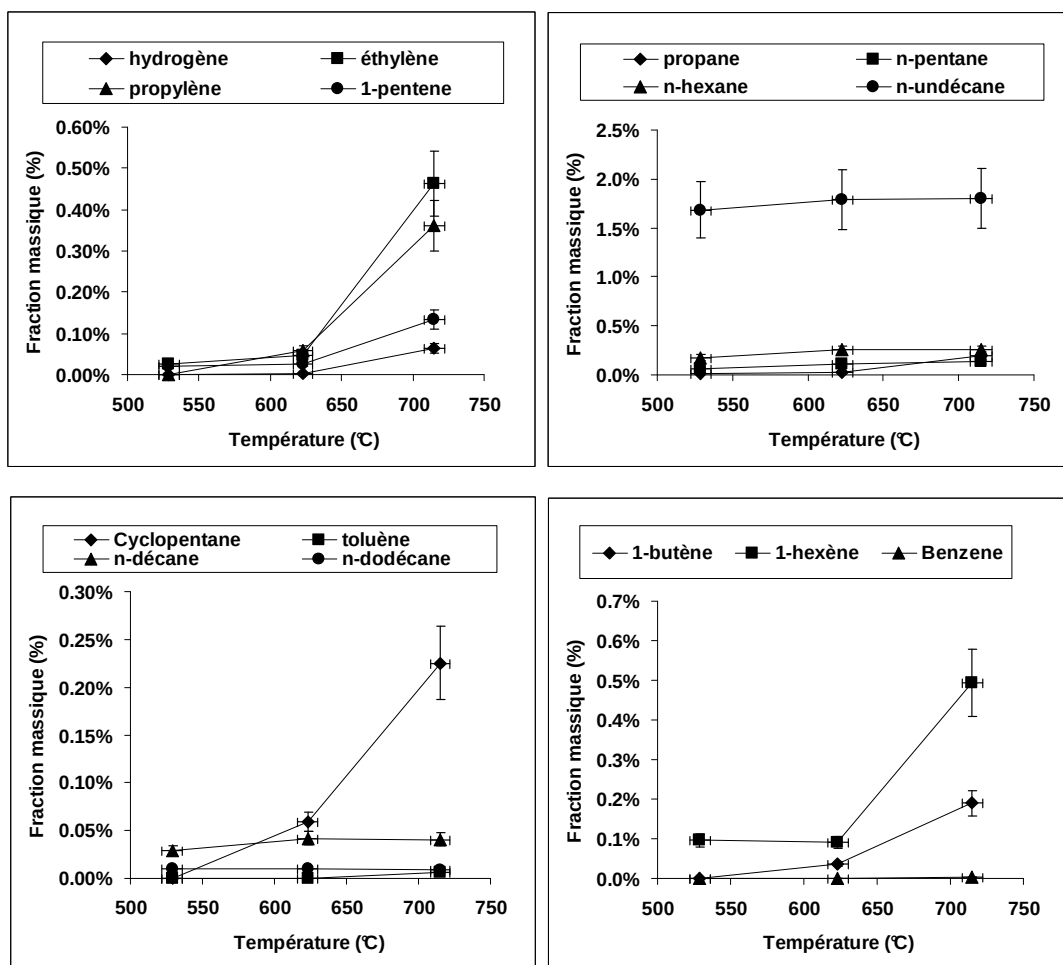


Figure 107 : Evolution des produits de pyrolyse du THDCPD

Les taux de gazéification et de pyrolyse restent très faibles malgré une augmentation de la température jusque 715°C (Figure 108).

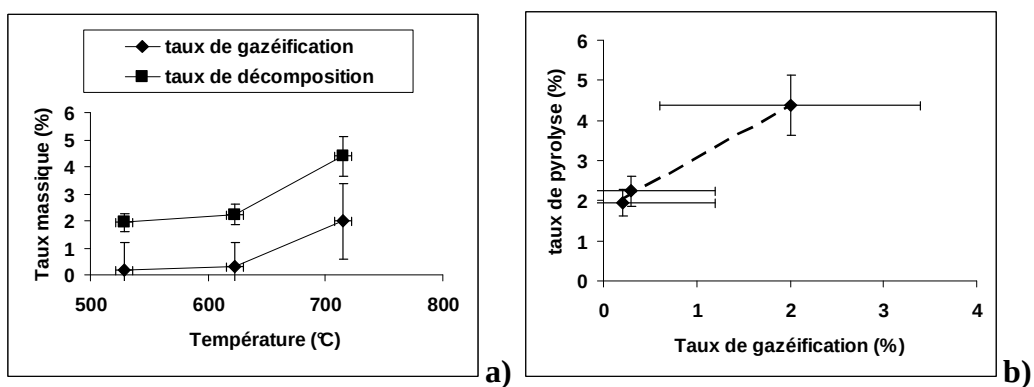


Figure 108 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température (a), et relation entre les deux taux (b) pour la pyrolyse du THDCPD

Au cours de cette étude il a été observé un très faible avancement de décomposition. Le carburant était utilisé pur et liquide. Or dans le cas des études présentées dans le chapitre 1, les taux de conversion atteignent 30% pour une température de 700°C environ. Mais dans ces cas l'hydrocarbure était gazeux et fortement dilué. Ces différences d'utilisation peuvent être à l'origine des résultats obtenus entre les études.

2.1.5. Pyrolyse des kérosènes

L'étude a porté sur deux kérosènes de type jet-A. Le premier qui sera appelé kérosène jeune était de fabrication récente, et le deuxième sera appelé kérosène ancien car il a été conservé dans une éprouvette en verre scellée depuis 1986. Cette partie fera l'objet d'une comparaison entre ces deux kérosènes en plus de présenter les résultats de quantification. L'âge n'est pas la seule différence entre les deux kérosènes puisque leur composition initiale respective peut varier selon le fabricant. Il n'est cependant pas possible de différencier ces deux effets car aucune analyse n'a été menée en 1986 sur le kérosène scellé.

L'objectif est de définir si un kérosène de fabrication différente, donc de composition différente, influe sur les résultats de décomposition. Par exemple dans le chapitre 1 paragraphe 2.2.2, Yu et Eser [27] montrent que la composition du mélange a une influence sur la pyrolyse. Les produits de pyrolyse obtenus sont une combinaison des produits de chaque composé du mélange.

Les conditions expérimentales sont identiques aux études précédentes (tube en titane, pression de 60 bar, débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, températures de 550°C, 650°C et 750°C). Les phases gazeuses et liquides sont analysées par le couplage CPG/SM.

Comme il s'agit de deux kérosènes différents, il est probable que la coupe ne soit pas la même pour chacun des hydrocarbures. Une analyse avec le couplage CPG/SM permet de comparer les deux composés entre eux (Figure 109 et Tableau 39). Il se trouve que ce type de carburant est un mélange de quelques espèces majoritaires et de nombreux composés en plus petites quantités. L'analyse des kérosènes par CPG/SM ne tient compte que des espèces analysées habituellement. Le mélange présenté ici est une simplification du mélange réel. Les résultats montrent une composition du même ordre de grandeur entre les deux kérosènes. Les différences interviennent principalement au niveau de composés majoritaires.

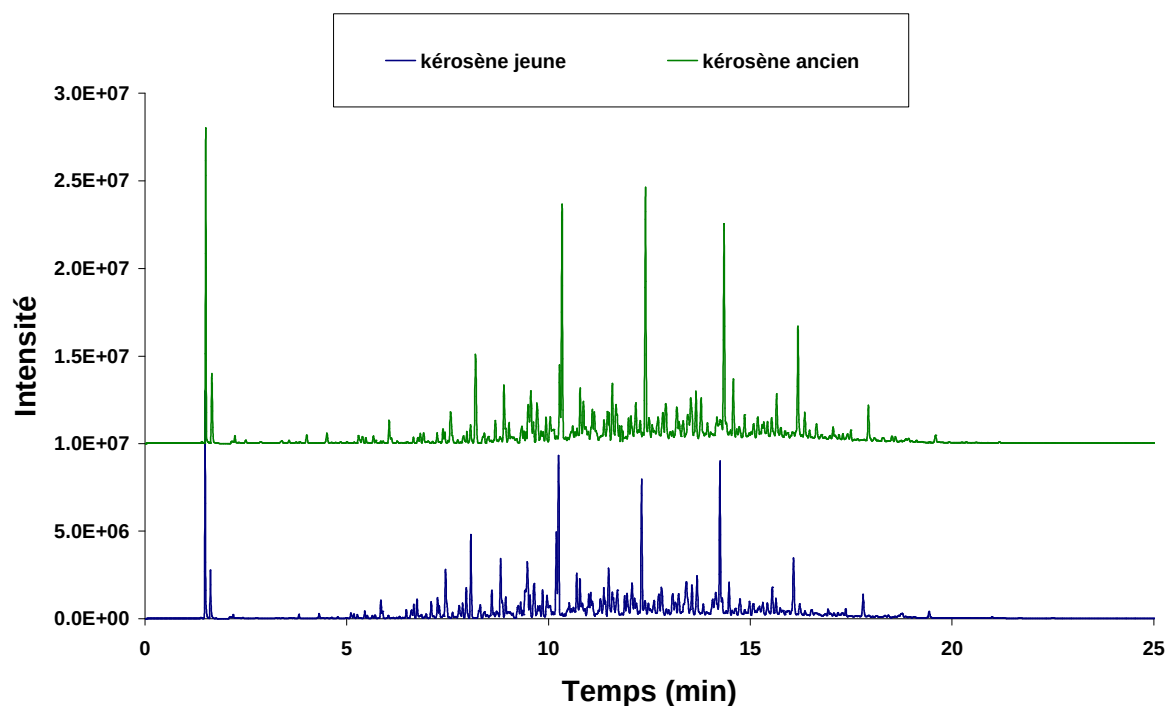


Figure 109 : Chromatogramme des deux kérosènes

	kerosène jeune	kérosène ancien
Pentane	0.582%	0.043%
Hexane	0.149%	0.298%
Benzene	0.008%	0.039%
Cyclohexane	0.004%	0.009%
1-Heptene	0.061%	0.118%
Heptane	0.270%	0.310%
Toluene	0.352%	0.319%
1-Octene	0.178%	0.091%
Octane	1.375%	1.149%
p-Xylene	2.602%	0.816%
Ethylbenzene	1.587%	0.518%
Nonane	4.711%	3.509%
Decane	13.424%	13.696%
1-Undecene	0.084%	0.000%
Undecane	56.780%	61.379%
Dodecane	11.365%	10.603%
Tridecane	4.457%	5.342%
Tetradecane	2.012%	1.762%

Tableau 39 : Composition initiale des deux kérosènes jeune et ancien

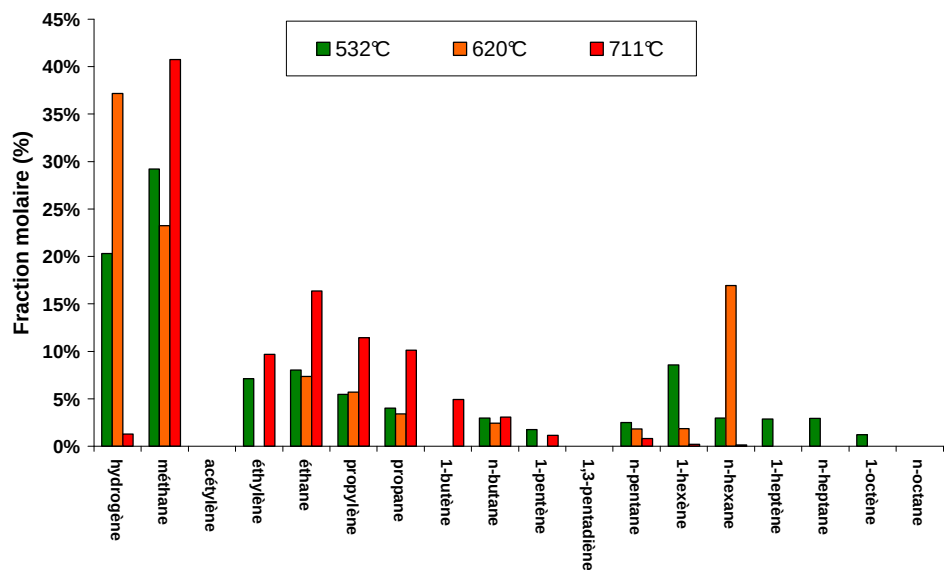
Le taux de pyrolyse se calcule à partir du rapport de la masse de l'hydrocarbure présent dans les produits de pyrolyse sur la masse d'hydrocarbure injecté initialement. Ce rapport est simple à calculer quand il s'agit d'un corps pur. Or ici il s'agit d'un mélange complexe. C'est

pourquoi l'espèce majoritaire du mélange, c'est-à-dire le undécane, sera choisi comme élément de base du kérosène et permettra de calculer le taux de pyrolyse.

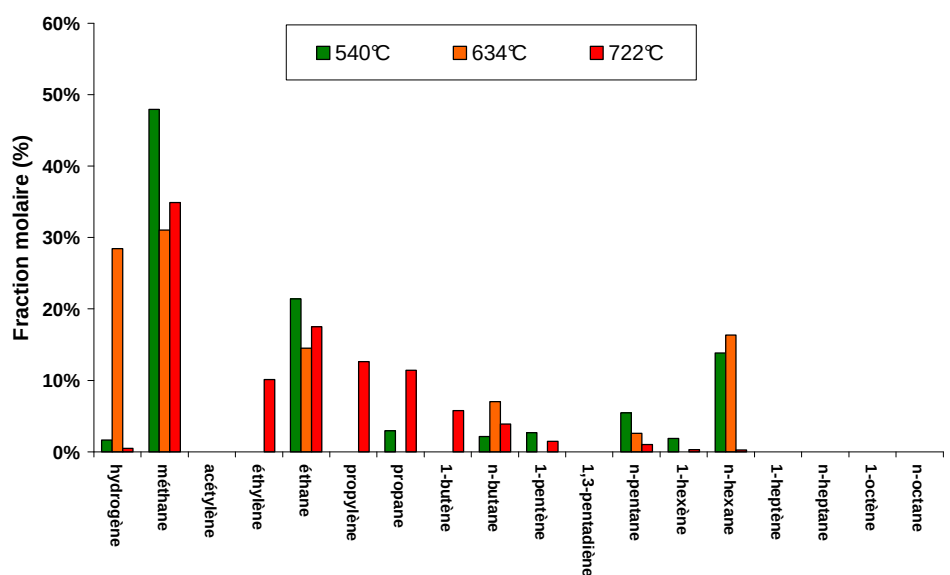
Les compositions des phases gazeuses pour les deux kérosènes sont présentées Tableau 40 et Figure 110. A T1 (Tableau 41), le taux de gazéification est inférieur à 1% pour les deux kérosènes. Certains composés peuvent être présents, même en très faible quantité, et être quantifiable pour une analyse sans l'être par la méthode automatique logicielle pour la suivante car l'aire du pic aura légèrement diminué et sera négligeable. C'est pourquoi il n'est pas possible de comparer objectivement les deux compositions à T1. Ce point n'est pas intéressant pour l'application hautes températures visées et il n'a pas été choisi d'exploiter manuellement les chromatogrammes correspondants. Lorsque la température augmente jusque T2, le kérosène jeune voit son taux de gazéification augmenter jusque 3%, alors que celui du kérosène ancien reste négligeable (0,07%). Les espèces majoritaires sont les mêmes entre les deux kérosènes. Il s'agit de l'hydrogène et du méthane. Il y a 37,2% molaire d'hydrogène et 23,3% molaire de méthane pour le kérosène jeune, et il y a 28,5% molaire d'hydrogène et 31% molaire de méthane pour le kérosène ancien. A T3, le taux de gazéification augmente, ce qui est le signe d'un avancement de la pyrolyse des hydrocarbures. La valeur est de 8% pour le jeune kérosène et de 8,7% pour le kérosène ancien. Il y a donc pour ainsi dire peu de différence de gazéification entre les deux carburants. De plus les compositions gazeuses sont voisines entre les deux kérosènes pour la même température (Figure 111). On peut noter cependant que pour l'hydrogène et le méthane, la fraction molaire est supérieure pour le kérosène jeune, alors que pour les autres espèces la tendance s'inverse, leur fraction est supérieure pour le kérosène ancien. Il est difficile de pouvoir interpréter ces faibles différences qui sont dues tant au vieillissement qu'à la coupe initiale du carburant, mélange complexe de plusieurs espèces chimiques.

Température (°C)	532	620	711		Température (°C)	540	634	722	
Espèces	Fraction molaire (%)				Espèces	Fraction molaire (%)			
hydrogène	20.30%	37.18%	1.28%	a)	hydrogène	1.67%	28.46%	0.51%	b)
méthane	29.20%	23.26%	40.75%		méthane	47.92%	31.04%	34.89%	
acétylène	0.00%	0.00%	0.00%		acétylène	0.00%	0.00%	0.00%	
éthylène	7.11%	0.00%	9.68%		éthylène	0.00%	0.00%	10.14%	
éthane	8.02%	7.36%	16.37%		éthane	21.39%	14.52%	17.52%	
propylène	5.49%	5.72%	11.44%		propylène	0.00%	0.00%	12.64%	
propane	4.01%	3.41%	10.12%		propane	2.97%	0.00%	11.42%	
1-butène	0.00%	0.00%	4.95%		1-butène	0.00%	0.00%	5.81%	
n-butane	2.98%	2.43%	3.08%		n-butane	2.16%	7.03%	3.89%	
1-pentène	1.76%	0.00%	1.15%		1-pentène	2.68%	0.00%	1.51%	
1,3-pentadiène	0.00%	0.00%	0.00%		1,3-pentadiène	0.00%	0.00%	0.00%	
n-pentane	2.50%	1.83%	0.82%		n-pentane	5.49%	2.62%	1.06%	
1-hexène	8.57%	1.87%	0.21%		1-hexène	1.89%	0.00%	0.32%	
n-hexane	2.99%	16.94%	0.15%		n-hexane	13.83%	16.34%	0.30%	
1-heptène	2.89%	0.00%	0.00%		1-heptène	0.00%	0.00%	0.00%	
n-heptane	2.94%	0.00%	0.00%		n-heptane	0.00%	0.00%	0.00%	
1-octène	1.24%	0.00%	0.00%	1-octène	0.00%	0.00%	0.00%		
n-octane	0.00%	0.00%	0.00%	n-octane	0.00%	0.00%	0.00%		
Taux de gazéification	< 1%	3.00%	8.00%		Taux de gazéification	< 1%	< 1%	8.70%	

Tableau 40 : Composition de la phase gazeuse issue de la pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)



a)



b)

Figure 110 : Représentation graphique de la composition de la phase gazeuse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)

	T1	T2	T3
Jeune	532°C	620°C	711°C
Ancien	540°C	634°C	722°C

Tableau 41 : Indexage des températures pour les deux types de kérosène

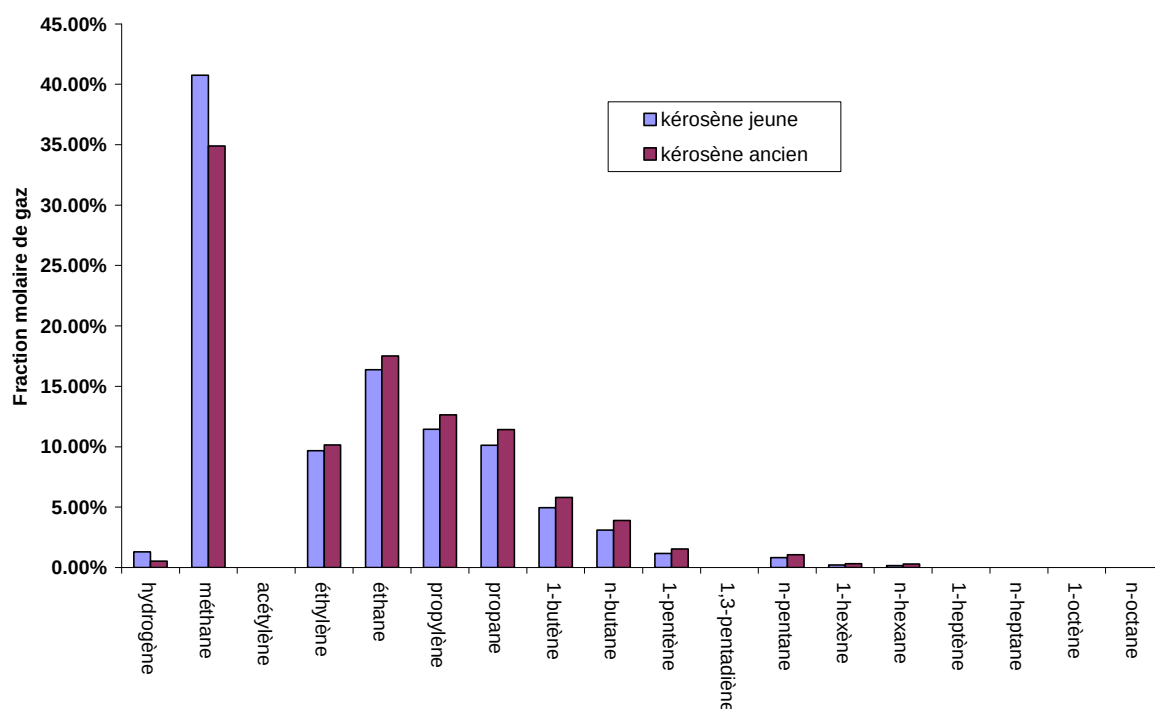
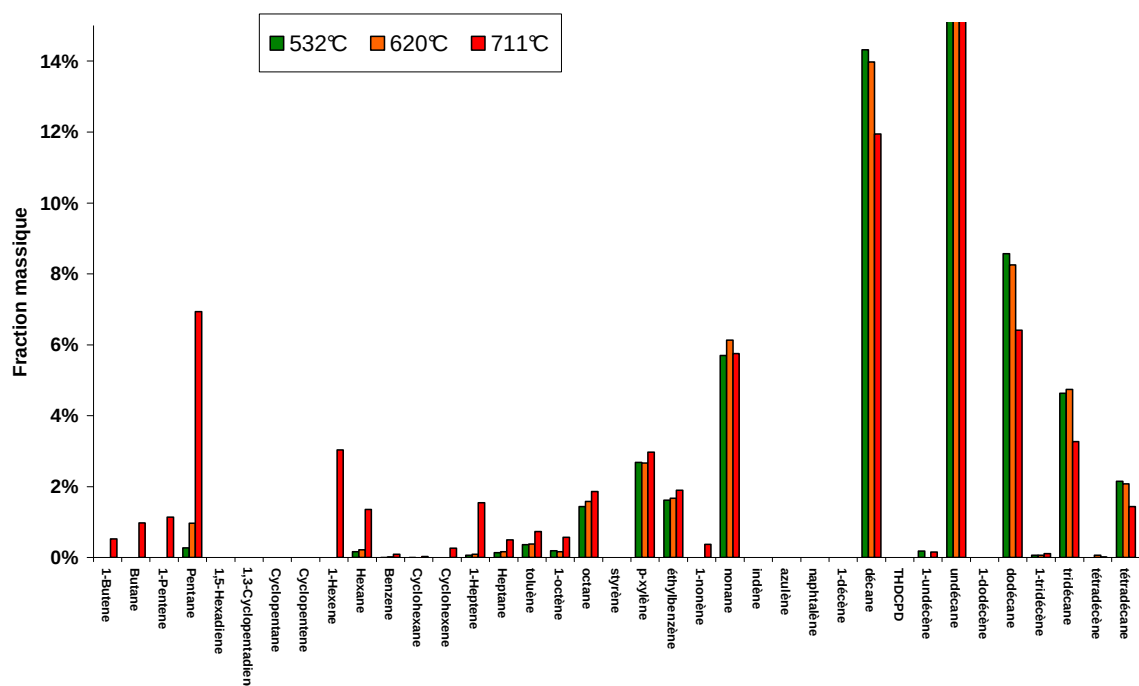


Figure 111 : Comparaison des compositions gazeuses à T3 entre le kérosène jeune et le kérosène ancien

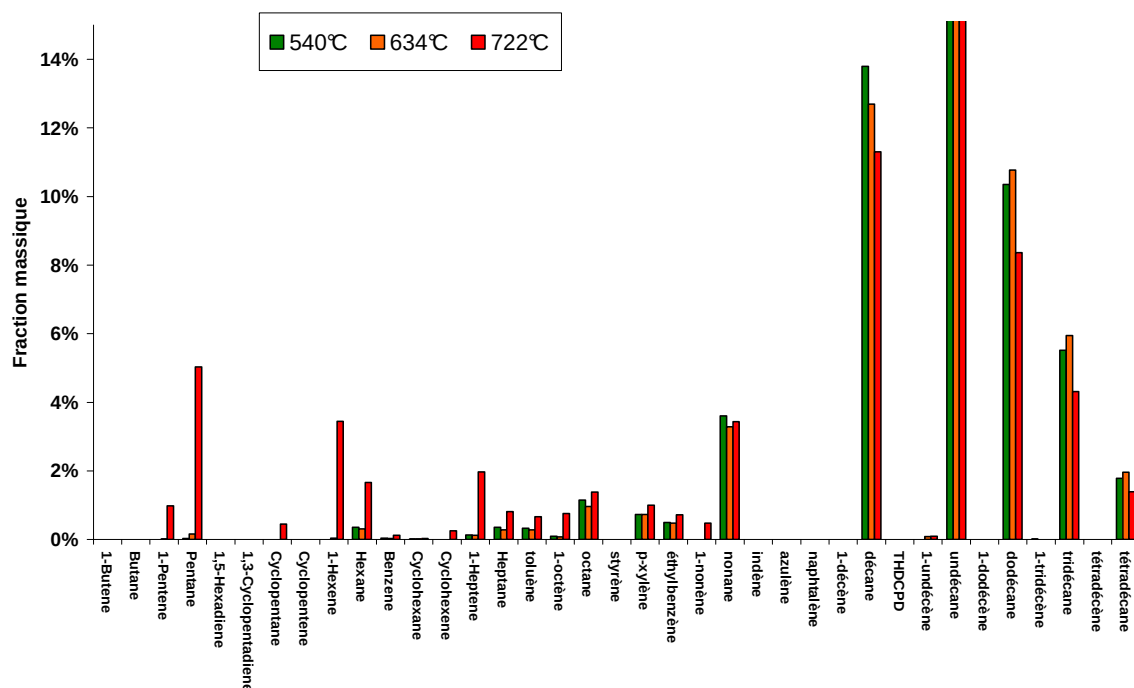
Les compositions des phases liquides sont présentées Tableau 42 et Figure 112. La décomposition devient non négligeable à partir de T3. En dessous de cette température, le taux de pyrolyse est inférieur à 1% et la formation de produits liquide de pyrolyse est très faible. Cependant à T3 l'avancement de la pyrolyse augmente. Le taux de pyrolyse pour le kérosène jeune est de 25,91% et celui du kérosène ancien est de 23,71%. Il y a peu d'écart entre les deux taux pour les mêmes conditions expérimentales. Au niveau de la formation des espèces plus légères on remarque que ce sont les mêmes espèces qui sont produites, à quelques exceptions. En effet dans le cas du kérosène ancien, il n'y a pas de butène et de butane dans la composition liquide alors qu'il en est détecté dans celle du kérosène jeune (pourtant détectés pour les deux carburants à part comparable dans les gaz). Par ailleurs, le cyclopentane est détecté dans les produits du kérosène ancien mais pas dans ceux du kérosène jeune. Mis à part les différences d'espèces produites, les fractions massiques sont comparables entre les deux carburants. Les quelques pourcents d'écarts qui peuvent être observés entre les deux kérosènes proviennent du fait qu'ils n'ont pas tout à fait la même composition au départ avant pyrolyse.

Température (°C)	532	620	711	Température (°C)	540	634	722
Espèces	Fraction massique (%)			Espèces	Fraction massique (%)		
1-Butene	0.0000%	0.0000%	0.5252%	1-Butene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Butane	0.0000%	0.0000%	0.9748%	Butane	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Pentene	0.0000%	0.0000%	1.1410%	1-Pentene	0.0000%	0.0090%	0.9806%
Pentane	0.2754%	0.9649%	6.9382%	Pentane	0.0281%	0.1619%	5.0371%
1,5-Hexadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1,5-Hexadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,3-Cyclopentadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1,3-Cyclopentadiene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.4534%
Cyclopentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentene	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-Hexene	0.0000%	0.0000%	3.0386%	1-Hexene	0.0000%	0.0402%	3.4491%
Hexane	0.1656%	0.2204%	1.3537%	Hexane	0.3511%	0.3121%	1.6607%
Benzene	0.0075%	0.0087%	0.0939%	Benzene	0.0419%	0.0358%	0.1214%
Cyclohexane	0.0039%	0.0027%	0.0311%	Cyclohexane	0.0110%	0.0099%	0.0357%
Cyclohexene	0.0000%	0.0000%	0.2682%	Cyclohexene	0.0000%	0.0000%	0.2606%
1-Heptene	0.0684%	0.0993%	1.5505%	1-Heptene	0.1326%	0.1261%	1.9662%
Heptane	0.1413%	0.1641%	0.4966%	Heptane	0.3508%	0.2838%	0.8160%
toluène	0.3647%	0.3806%	0.7343%	toluène	0.3332%	0.2834%	0.6642%
1-octène	0.1887%	0.1645%	0.5690%	1-octène	0.0948%	0.0760%	0.7597%
octane	1.4404%	1.5834%	1.8620%	octane	1.1479%	0.9668%	1.3840%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	2.6843%	2.6635%	2.9716%	p-xylène	0.7305%	0.7355%	1.0034%
éthylbenzène	1.6140%	1.6697%	1.8990%	éthylbenzène	0.4959%	0.4750%	0.7235%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.3730%	1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.4839%
nonane	5.7013%	6.1341%	5.7504%	nonane	3.5983%	3.2917%	3.4378%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
décane	14.3172%	13.9809%	11.9450%	décane	13.7971%	12.6896%	11.3006%
THDCPD	0.0000%	0.0000%	0.0000%	THDCPD	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-undécène	0.1842%	0.0000%	0.1588%	1-undécène	0.0000%	0.0844%	0.0936%
undécane	57.4270%	56.7468%	46.0740%	undécane	61.2180%	61.5431%	51.2911%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
dodécane	8.5708%	8.2536%	6.4136%	dodécane	10.3509%	10.7681%	8.3655%
1-tridécène	0.0661%	0.0668%	0.1092%	1-tridécène	0.0114%	0.0000%	0.0000%
tridécane	4.6303%	4.7394%	3.2689%	tridécane	5.5175%	5.9453%	4.3162%
tétradécène	0.0000%	0.0725%	0.0187%	tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécane	2.1489%	2.0840%	1.4408%	tétradécane	1.7891%	1.9614%	1.3956%
taux de décomposition	0.0000%	0.7600%	25.9100%	taux de décomposition	0.6600%	0.4300%	23.7100%

Tableau 42 : Composition de la phase liquide issue de la pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)



a)



b)

Figure 112 : Représentation graphique de la composition de la phase liquide du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)

En effectuant le bilan massique à partir des résultats obtenus sur l'analyse des phases gazeuses et liquides il est possible de montrer que ces deux hydrocarbures sont comparables (Tableau 43, Figure 113 et Figure 114). La différence de gazéification à T2 entre le kérosène jeune qui vaut 3% et celui du kérosène ancien qui est inférieur à 1% est marquée par la présence d'espèces légères en plus grande quantité pour le kérosène jeune. A T3 les espèces produites sont identiques pour les deux kérosènes (excepté le cyclopentane), et leurs fractions massiques sont équivalentes. Les différences observées proviennent de la composition initiale du carburant. Les espèces majoritaires formées autres que les composés de base du kérosène sont le pentane, suivi de l'hexène. Pour les composés issus de la composition initiale, leur fraction massique diminue entre T2 et T3 pour la majorité d'entre eux. C'est le cas par exemple du nonane, décane, undécane, dodécane, tridécane et tétradécane. Par contre les fractions massiques de l'hexane, de l'heptane, de l'octane, du xylène, et de l'éthylbenzène augmentent. Cela confirme la formation d'espèces plus légères de la part des composés de masse molaire supérieure. Cette formation compense alors la décomposition de ces espèces présentes initialement en quantités limitées.

Température (°C)	532	620	711	Température (°C)	540	634	722
Espèces	Fraction massique (%)			Espèces	Fraction massique (%)		
hydrogène	0.0196%	0.2617%	0.0115%	hydrogène	0.0025%	0.0666%	0.0043%
méthane	0.0061%	0.3125%	1.4412%	méthane	0.0362%	0.1071%	1.2550%
acétylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	acétylène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
éthylène	0.0971%	0.0000%	0.7965%	éthylène	0.0000%	0.0000%	0.8388%
éthane	0.1196%	0.9240%	1.6257%	éthane	0.1386%	0.1339%	1.7537%
propylène	0.0192%	0.1388%	1.3760%	propylène	0.0000%	0.0000%	1.5458%
propane	0.1269%	0.9949%	1.2469%	propane	0.0837%	0.0000%	1.4142%
1-butène	0.0000%	0.0000%	1.1751%	1-butène	0.0000%	0.0000%	0.8274%
n-butane	0.0212%	0.1307%	1.3324%	n-butane	0.0144%	0.1007%	0.5677%
1,3-pentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1,3-pentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-pentène	0.0000%	0.0000%	1.2197%	1-pentène	0.0000%	0.0089%	1.1142%
n-pentane	0.2940%	1.0663%	6.4624%	n-pentane	0.0459%	0.1965%	4.7677%
1,3-Cyclopentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1,3-Cyclopentadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentane	0.0000%	0.0000%	0.4139%
Cyclopentène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	Cyclopentène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1,5-Hexadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1,5-Hexadiène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-hexène	0.0000%	0.0000%	2.8099%	1-hexène	0.0157%	0.0399%	3.2034%
n-hexane	0.2356%	0.3481%	1.2587%	n-hexane	0.4406%	0.5659%	1.5673%
Benzène	0.0074%	0.0087%	0.0857%	Benzène	0.0418%	0.0356%	0.1108%
Cyclohexane	0.0039%	0.0027%	0.0284%	Cyclohexane	0.0109%	0.0098%	0.0326%
Cyclohexène	0.0000%	0.0000%	0.2449%	Cyclohexène	0.0000%	0.0000%	0.2379%
1-heptène	0.0681%	0.0986%	1.4156%	1-heptène	0.1320%	0.1253%	1.7951%
1-heptane	0.1407%	0.1630%	0.4534%	1-heptane	0.3493%	0.2818%	0.7450%
1-octène	0.1879%	0.1633%	0.5195%	1-octène	0.0944%	0.0754%	0.6936%
n-octane	1.4347%	1.5723%	1.7000%	n-octane	1.1433%	0.9600%	1.2636%
toluène	0.3633%	0.3780%	0.6704%	toluène	0.3318%	0.2815%	0.6065%
styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	styrène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
p-xylène	2.6736%	2.6449%	2.7130%	p-xylène	0.7275%	0.7304%	0.9161%
éthylbenzène	1.6075%	1.6580%	1.7338%	éthylbenzène	0.4939%	0.4717%	0.6606%
1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.3406%	1-nonène	0.0000%	0.0000%	0.4418%
nonane	5.6785%	6.0912%	5.2501%	nonane	3.5839%	3.2687%	3.1387%
indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	indène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	azulène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	naphtalène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1-décène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
décane	14.2599%	13.8830%	10.9058%	décane	13.7420%	12.6007%	10.3175%
THDCPD	0.0000%	0.0000%	0.0000%	THDCPD	0.0000%	0.0000%	0.0000%
1-undécène	0.1835%	0.0000%	0.1450%	1-undécène	0.0000%	0.0838%	0.0854%
undécane	57.1973%	56.3496%	42.0656%	undécane	60.9731%	61.1123%	46.8288%
1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%	1-dodécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
dodécane	8.5366%	8.1958%	5.8556%	dodécane	10.3095%	10.6927%	7.6377%
1-tridécène	0.0659%	0.0663%	0.0997%	1-tridécène	0.0114%	0.0000%	0.0000%
tridécane	4.6118%	4.7062%	2.9845%	tridécane	5.4954%	5.9037%	3.9407%
tétradécène	0.0000%	0.0720%	0.0171%	tétradécène	0.0000%	0.0000%	0.0000%
tétradécane	2.1403%	2.0694%	1.3154%	tétradécane	1.7819%	1.9477%	1.2742%
taux de décomposition	0.00%	0.76%	25.91%	taux de décomposition	0.66%	0.43%	23.71%
taux de gazéification	< 1%	3.00%	8.00%	taux de gazéification	< 1%	< 1%	8.70%

a)

b)

Tableau 43 : Composition globale des produits de pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)

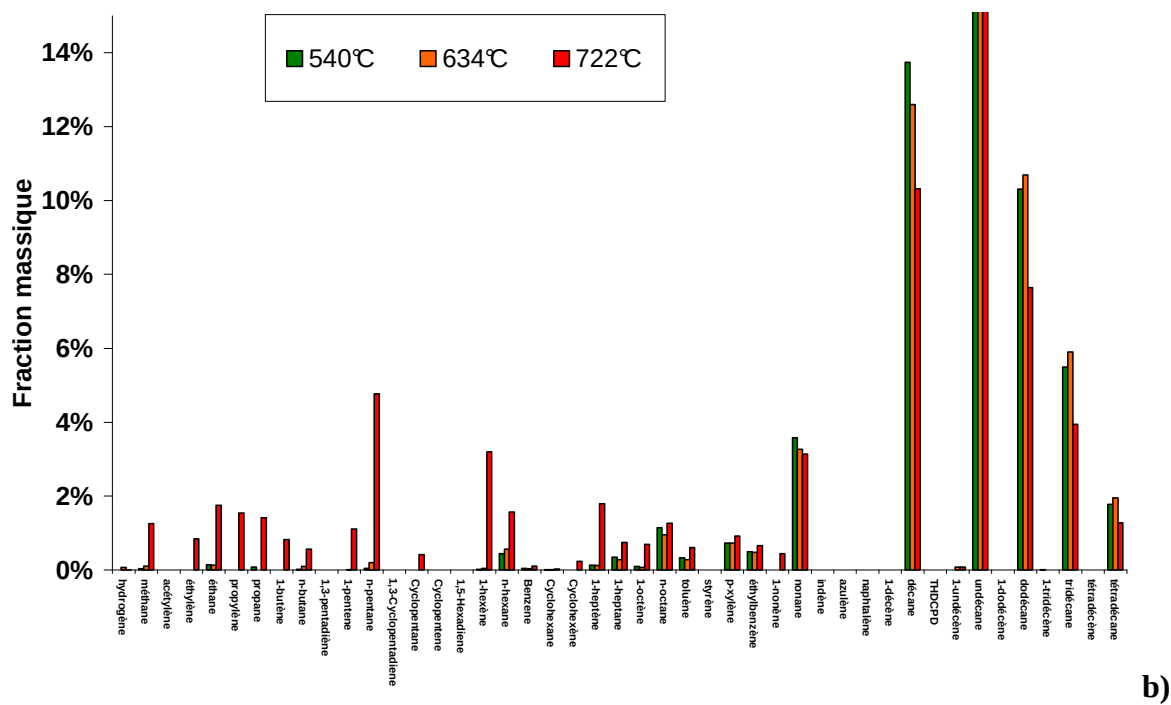
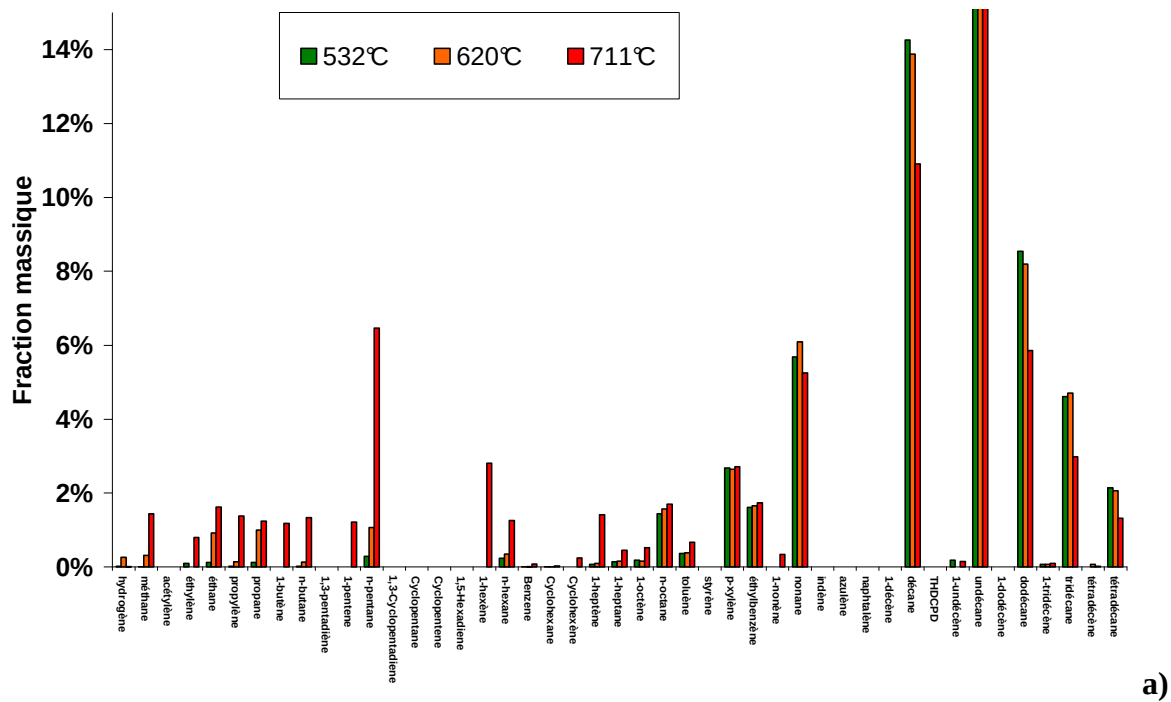


Figure 113 : Représentation graphique de la composition globale des produits de pyrolyse du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)

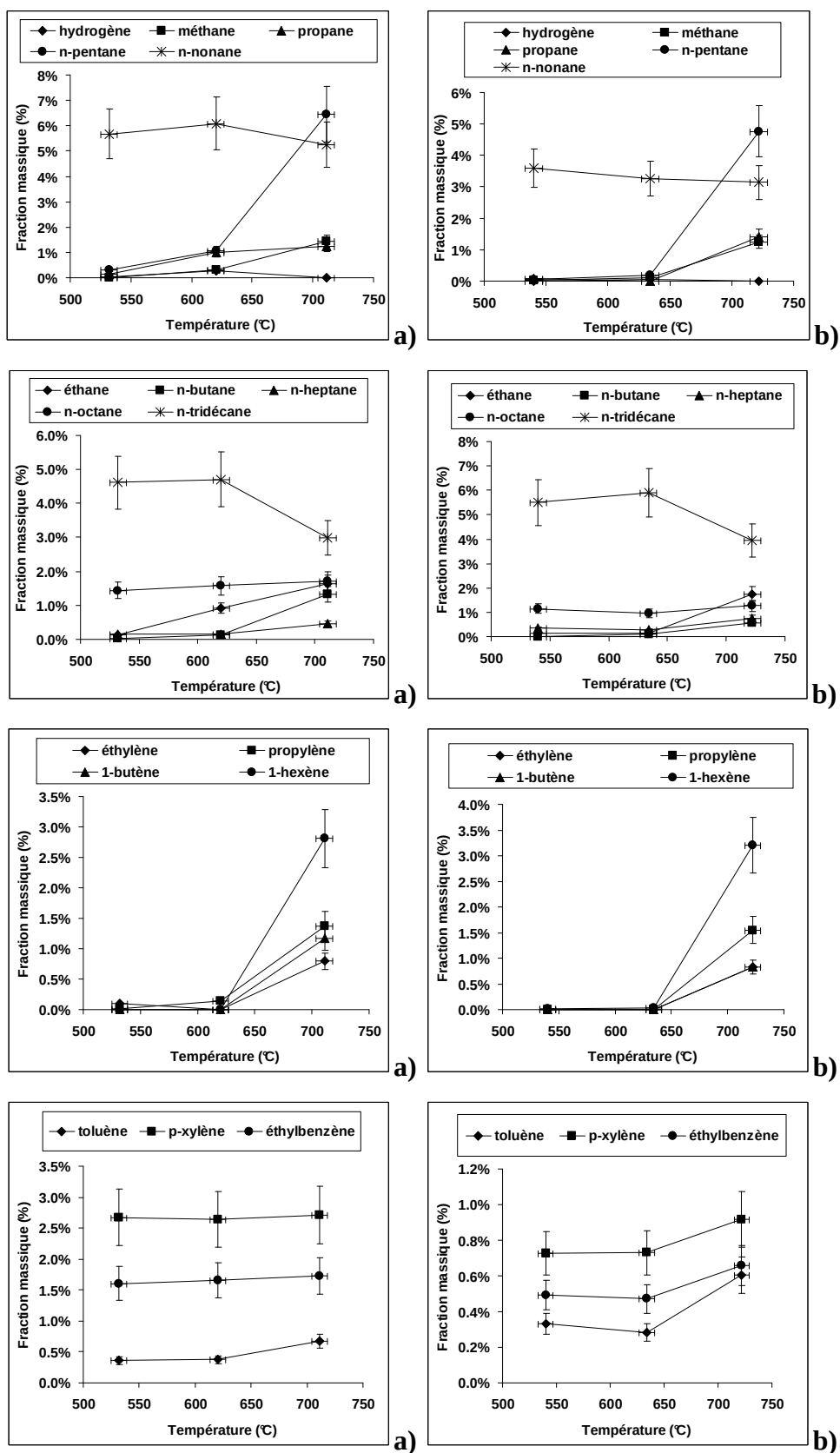


Figure 114 : Evolution des produits de pyrolyse majoritaires du kérosène jeune (a) et du kérosène ancien (b)

Les taux de pyrolyse et de gazéification (Figure 115) confirment la ressemblance des deux kérosènes. Il a donc été montré que pour des kérosènes jet-A fabriqués à des dates différentes, et qui possèdent des compositions voisines, les mêmes produits de pyrolyse sont formés dans des proportions similaires. Il pourra donc être pris en exemple, un seul de ces kérosènes, à savoir le kérosène jeune, pour comparer les résultats aux autres hydrocarbures.

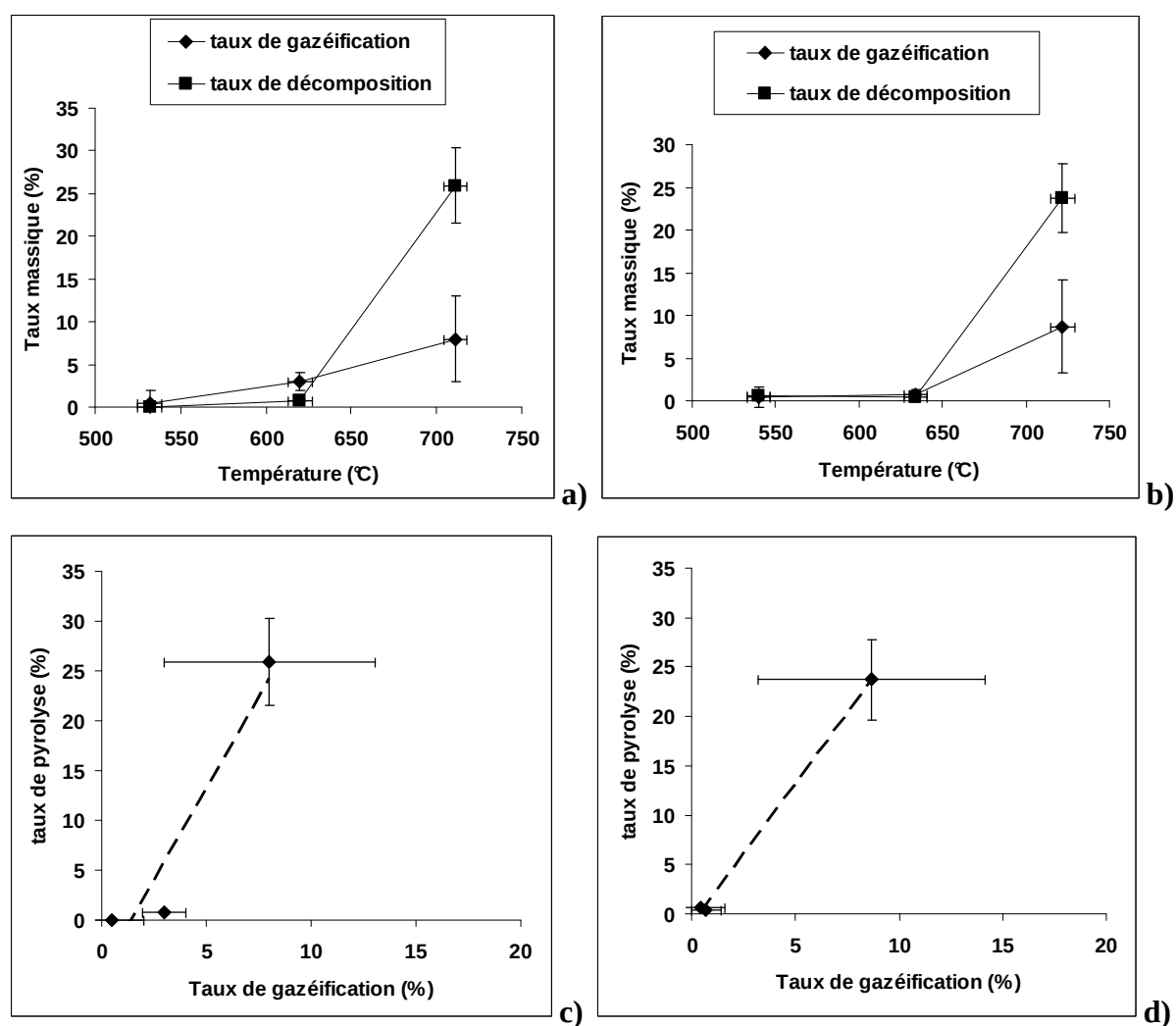


Figure 115 : Evolution du taux de pyrolyse et du taux de gazéification en fonction de la température pour le kérosène jeune (a) et le kérosène ancien (b), et relation entre les deux taux pour le kérosène jeune (c) et le kérosène ancien (d)

2.2. Bilan et comparaison des carburants

2.2.1. Présentation des résultats

Dans cette partie les résultats obtenus sur chaque hydrocarbure seront comparés entre eux. Il faut noter que pour chaque hydrocarbure, la température exploitée pour comparer les résultats est celle maximale atteinte dans le four. Le tableau 44 présente les températures maximales atteintes dans le four pour chaque hydrocarbure.

	T1	T3	T5
n-décane	535	630	724
thdcpd	529	623	715
kérosène	532	620	711

	T2	T4	T5
n-heptane	595	687	728

	T1	T2	T3	T4	T5
n-dodécane	545	594	643	687	734

Tableau 44 : Bilan des températures maximales atteintes dans le four pour chaque carburant

Les écarts de température observés peuvent être dus à plusieurs choses. Tout d’abord les thermocouples vieillissent avec le temps d’utilisation et la soudure s’oxyde. Chronologiquement les études ont porté d’abord sur le n-dodécane, puis l’heptane, le décane, le kérosène et le THDCPD. Or il se trouve que globalement la température diminue lorsque l’on passe d’une étude à l’autre. Autrement il peut s’agir de l’effet endothermique du carburant, mais son influence est difficile à estimer sur les températures. Il se trouve que le kérosène se décompose plus facilement que le THDCPD, or sa température maximale mesurée dans le four est inférieure. Il est difficile de conclure sur ces différences.

Le premier élément de comparaison consiste à analyser l’avancement de la pyrolyse de l’hydrocarbure. Les paramètres qui définissent le degré d’avancement de la décomposition sont le taux de gazéification et le taux de pyrolyse. Ceux-ci sont présentés Figure 116 et Figure 117 pour chaque carburant étudié. En ce qui concerne le taux de gazéification, il est difficile de discerner une tendance pour les alcanes et le kérosène. A partir de 650°C environ, les taux de gazéification et de pyrolyse augmentent pour la majorité des espèces étudiées excepté pour le THDCPD. Le n-dodécane est souvent utilisé comme modèle dans

l'aéronautique, car il est représentatif des carburants utilisés. De plus il s'agit d'un corps pur, ce qui facilite l'étude lors de sa décomposition, en comparaison avec un kérosène par exemple. Le kérosène étant majoritairement constitué d'alcanes (environ 80%), la similitude avec les résultats du n-dodécane et du n-décane sont cohérents. Les résultats présentés ici confirment cette idée car les taux de pyrolyse et de gazéification sont voisins. En ce qui concerne le THDCPD, cet hydrocarbure est le composé le plus stable thermiquement car son taux de gazéification et de pyrolyse ne dépasse pas les 5%.

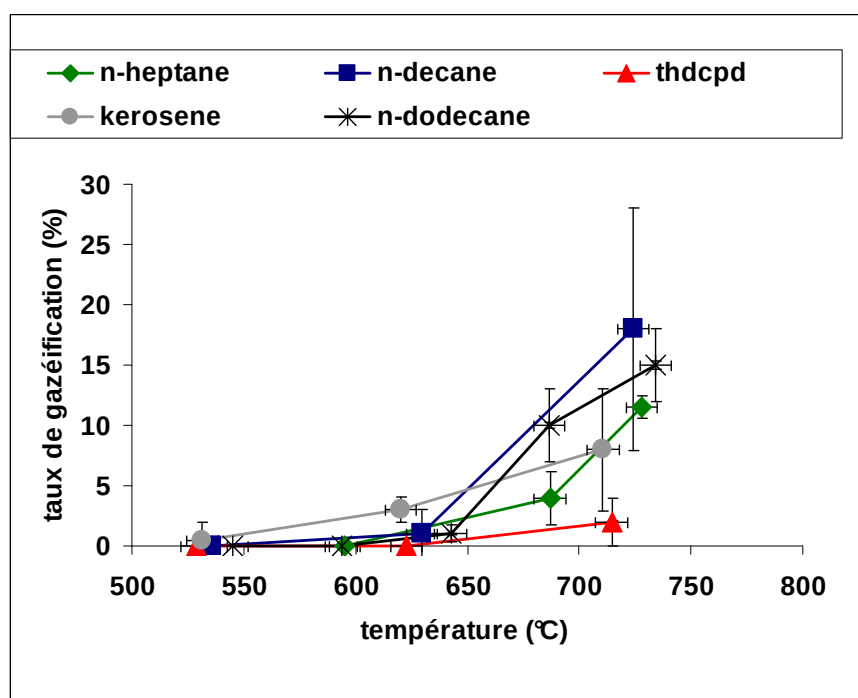


Figure 116 : Influence de la nature de l'hydrocarbure sur le taux de gazéification

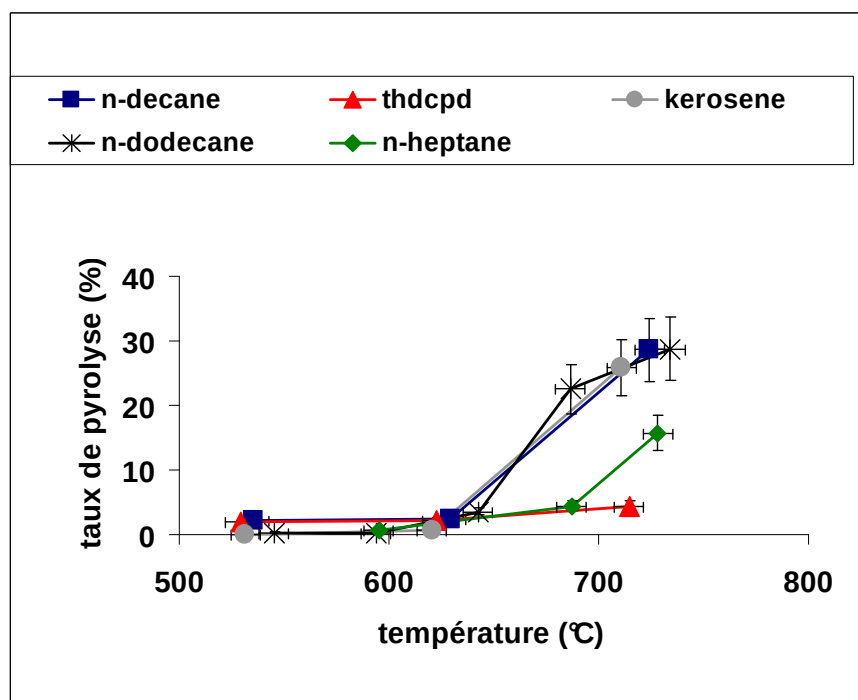


Figure 117 : Influence de la nature de l'hydrocarbure sur le taux de pyrolyse

L'évolution des produits majoritaires de pyrolyse est comparée en fonction du carburant utilisé (Figure 118). Les compositions des produits de pyrolyse du THDCPD ne figurent pas sur ces courbes car sa pyrolyse étant peu avancée, même à T5, les valeurs sont négligeables par rapport aux autres carburants. Les produits sélectionnés pour l'étude comparative sont d'une part des produits légers (hydrogène, méthane, éthylène, éthane) qui sont formés en majorité pour des taux élevés de pyrolyse, d'autre part un aromatique et un cyclique qui sont en général précurseur de la formation de coke (benzène, cyclohexane), puis un alcène et un alcane de masse molaire moyenne présents en majorité dans les produits de pyrolyse en début de réaction.

La répartition massique d'hydrogène par rapport au mélange global est très faible (< 0,3%) du fait de sa masse molaire. Le méthane, l'éthylène et l'éthane sont des espèces produites en majorité au cours de la pyrolyse des hydrocarbures. La fraction massique de ces espèces augmente avec la température quel que soit le type de carburant utilisé. Pour le méthane produit par décomposition de l'heptane, sa fraction massique ne vaut que 0,4%. Pour les autres hydrocarbures, la valeur oscille autour de 1,2%. Dans le cas de l'éthylène, la fraction massique est comprise entre 0,75% et 2,2%. L'éthane voit également sa fraction massique augmenter en passant de 1,5% environ lorsqu'il s'agit du kérosène, du n-heptane et du n-dodécane à 3,5% environ lorsqu'il s'agit du n-décane. Les valeurs obtenues pour le n-

dodécane et pour le kérosène sont très proches les unes des autres. Cela confirme le choix du n-dodécane comme modèle pour étudier la pyrolyse des kérosènes. Cette tendance est moins évidente avec l'évolution des produits de pyrolyse de masse molaire « intermédiaire ». En effet pour le n-dodécane par exemple, la fraction massique de pentène est supérieure de 1% environ à celle du kérosène. Pour l'heptane, la fraction massique d'hexane possède un maximum à T3 contrairement aux autres carburants qui voient leur fraction massique augmenter. Il est observé également la formation de composés cycliques et aromatiques, comme donné en exemple le benzène et le cyclohexane. Ces produits sont formés en faible quantité pour les températures explorées (inférieur à 0,1% massique), mais sont majoritaires avec les hydrocarbures lourds comme le n-dodécane et le kérosène.

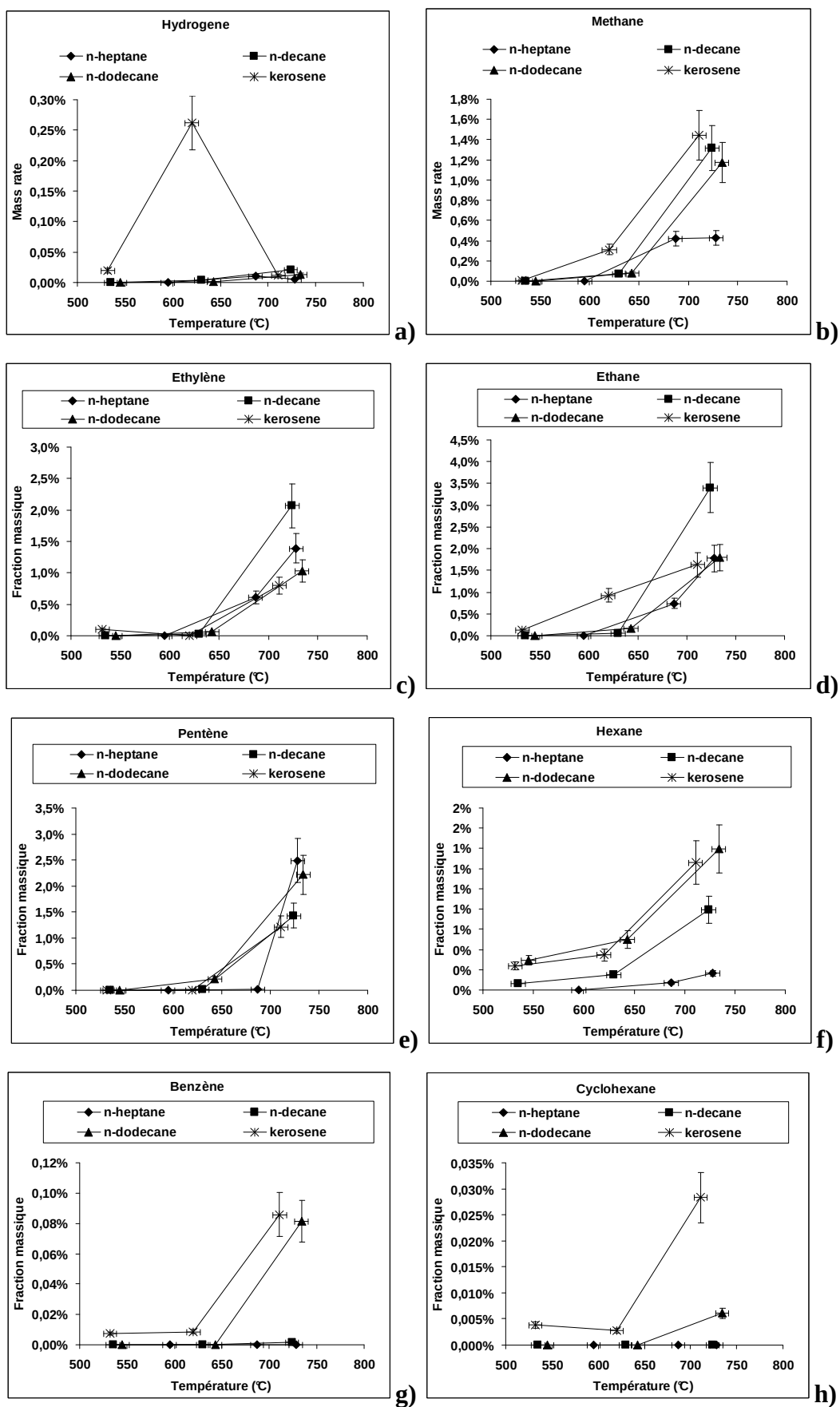


Figure 118 : Influence du carburant sur l'évolution de quelques produits de pyrolyse

2.2.2. Interprétation

Les différences d'avancement de pyrolyse entre les carburants observées paragraphe 2.2.1. ne s'expliquent pas par la variation de masse volumique. On remarque que lorsque la masse volumique de l'hydrocarbure augmente, les taux de pyrolyse et de gazéification diminuent (Figure 119). Or il se trouve que le débit massique est identique pour tous les hydrocarbures, donc le débit volumique augmente lorsque la masse volumique baisse. Cela entraîne donc des temps de séjour plus court dans le réacteur et laisserait supposer un avancement de réaction plus faible. Ce n'est pas ce qui est observé ici. Les phénomènes qui entrent en jeu sont donc plus compliqués et ne peuvent pas être résumés uniquement à l'influence de la masse volumique. L'effet hydraulique n'est donc pas prépondérant.

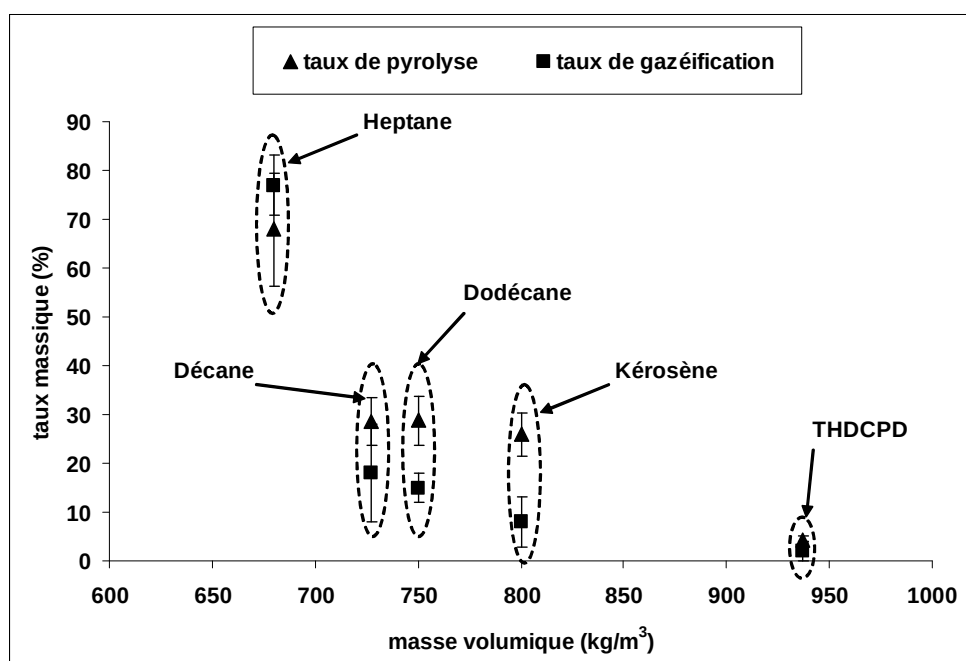


Figure 119 : Influence de la masse volumique sur le taux de gazéification et de pyrolyse à 750°C

De plus l'effet thermique ne peut pas être la cause de l'évolution de l'avancement de la réaction pour les différents carburants. Le coefficient d'échange convectif dépend du nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho V D_{int}}{\mu}$, avec ρ la masse volumique du fluide, V la vitesse du fluide, D_{int} le diamètre interne du réacteur et μ la viscosité dynamique du fluide.

Le débit massique est constant pour tous les carburants, donc le terme ρV est constant. Pour une température de 25°C, la viscosité dynamique des carburants varie entre 1,383 mPa.s pour le n-dodécane, et 0,387 mPa.s pour le n-heptane. Le nombre de Reynolds varie alors dans ces conditions de 21 pour le n-dodécane à 75 pour le n-heptane. Or lorsque la température augmente, les écarts de viscosité entre les espèces diminuent, donc le nombre de Reynolds peut être considéré comme constant pour des températures plus élevées.

Les carburants sont décomposés dans les mêmes conditions, y compris pour les conditions supercritiques. En effet les températures critiques des fluides varient entre 267,2°C pour le n-heptane et 385°C pour le n-dodécane. Celle du kérosène est proche de la valeur du n-dodécane. Elle peut être estimée en fonction de la température critique du composé majoritaire, le undécane, qui vaut 366°C.

La température critique, ainsi que la pression critique, du THDCPD est estimée à partir de la méthode des incréments de Lydersen modifié par Joback [54]. La valeur calculée pour la température critique est 388,62°C et pour la pression critique 31 bar. Les pressions critiques des autres carburants valent par exemple 27,4 bar pour le n-heptane et 18,2 bar pour le n-dodécane.

Donc tous les carburants possèdent leurs points critiques en dessous des conditions expérimentales. Cela signifie que chaque carburant est décomposé en phase supercritique dans les mêmes conditions, d'un point de vue thermique et hydraulique.

L'aspect chimique du phénomène semble être celui qui est prépondérant sur l'évolution de l'avancement de la réaction. La Figure 120 montre l'évolution des taux de pyrolyse et de gazéification en fonction de l'enthalpie de formation des composés purs. On observe alors une diminution de l'avancement de la réaction, c'est-à-dire des taux de pyrolyse et de gazéification plus faibles, lorsque l'enthalpie augmente en valeur absolue. Il est à noter que la constante d'amorçage varie à la racine carrée en passant d'un hydrocarbure à un autre de masse molaire plus élevée.

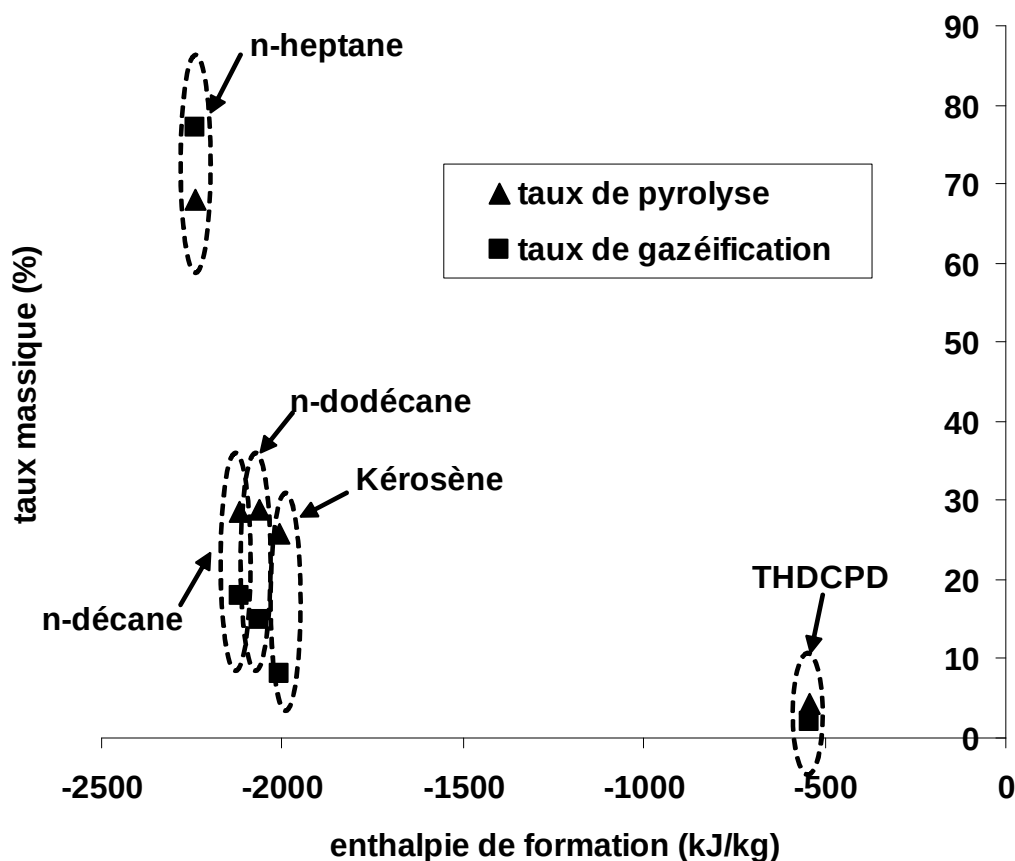


Figure 120 : Influence de l'enthalpie de formation des carburants sur l'avancement de la pyrolyse

Il a été envisagé d'exprimer l'enthalpie de pyrolyse pour chaque carburant comme une somme des enthalpies de formation des réactifs et produits mais également de l'intégrale de la capacité thermique le long du réacteur en tenant compte de l'évolution de température. L'utilisation du logiciel HSC Chemistry 6.0 a permis de donner un ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie pour le n-heptane, le n-décane et le n-dodécane. Mais l'intégration de la capacité thermique nécessite l'utilisation d'outils de calcul numérique assez lourds à mettre en oeuvre. Les calculs sont présentés en Annexe 11.

De plus il n'a pas été possible de mesurer tous les produits de pyrolyses, les espèces minoritaires n'ayant pas été étalonnées. Or les aromatiques éthyliques ont un effet inhibiteur sur la pyrolyse. Dans le cas d'un cycle comme le THDCPD, la formation de telles molécules est envisageable, ce qui pourrait expliquer en partie son faible taux de pyrolyse.

3. Application de la méthode de quantification par spectroscopie infrarouge

En parallèle des mesures réalisées par le couplage CPG/SM, l'analyse par spectroscopie IRTF est effectuée en temps réel sur la phase gazeuse des produits de pyrolyse (après le séparateur de phase). Il est donc possible de comparer les résultats obtenus par la première méthode (CPG/SM) avec celle-ci. Cependant, il faudra être vigilant concernant les résultats, car l'étalonnage est basé sur cinq gaz qui sont le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène et le propane. Or la composition de la phase gazeuse montre un mélange plus complexe comme il a été vu par CPG au paragraphe 2. Il faut donc envisager des interférences de ces autres gaz sur la méthode, car les espèces mesurées sont de même famille et les bandes d'absorption infrarouge peuvent se chevaucher. C'est toute la difficulté de ce travail.

3.1. Résultats des études par carburants

Dans cette partie seront présentées les mesures de quantification sur le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène et le propane. Les valeurs seront comparées à la composition de la phase gazeuse obtenue par CPG/DIF pour chaque type d'hydrocarbure étudié. Cependant il faut noter que la quantification donnée par la spectroscopie IRTF ne peut pas être corrigée en estimant la quantité des espèces supplémentaires. Les valeurs obtenues seront comparées à celles mesurées par le couplage CPG/DIF sans correction de la phase gazeuse sur ces espèces (chapitre 2 paragraphe 3.2.1), liquides aux conditions ambiantes.

Il est important de noter que les résultats par IRTF (une mesure moyennée toutes les 15 s) vont donc être comparés à ceux par CPG qui correspondent à des mesures ponctuelles (un prélèvement gazeux par point de fonctionnement). Le signal mesuré en infrarouge présente des oscillations sur certaines espèces quantifiées (Figure 121), provenant des variations du dispositif expérimental et des incertitudes de la méthode de quantification (chapitre 2 paragraphe 2.4.2). Les acquisitions en temps réel pour les autres carburants sont donnés en Annexe 12. Une moyenne est donc calculée sur 30 acquisitions précédant la mesure par CPG/DIF, ce qui correspond à un intervalle de temps d'environ 450 secondes. Le palier de température est suffisamment stable durant cet intervalle de temps lorsque la gazéification est non négligeable. Le maximum et le minimum de la variation sont également relevés durant ce palier et seront représentés sur les graphiques par des courbes en pointillées.

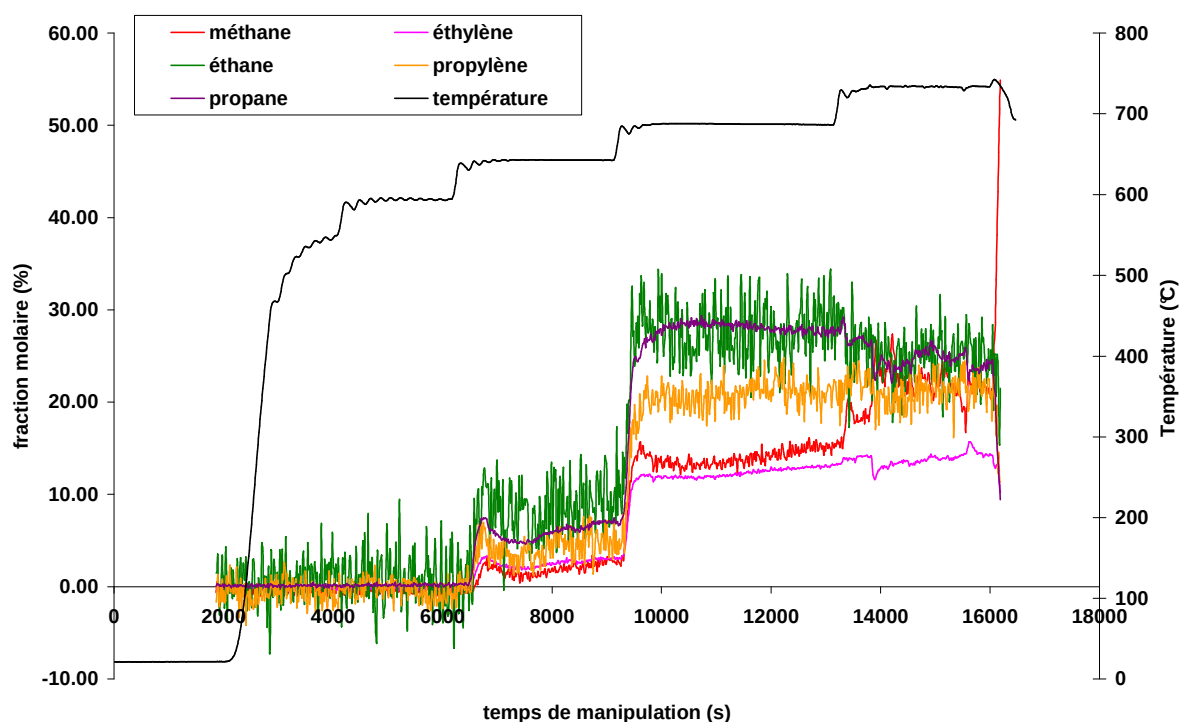


Figure 121 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-dodécane

3.1.1. Heptane

Les comparaisons de compositions mesurées par les deux techniques d'analyse sont données pour les cinq gaz étudiés (Tableau 45 et Figure 122). Les courbes en pointillés représentent l'enveloppe des oscillations mesurées sur le signal du spectromètre IRTF (amplitude entre la valeur minimale et la valeur maximale mesurées). Il est observé une bonne concordance entre les deux résultats. La mesure CPG étant ponctuelle, il est qualitativement (au moins) satisfaisant de toujours observer des enveloppes de quantification par IRTF (correspondant à la valeur minimale et maximale du signal mesuré) qui encadrent les mesures par CPG. Le maximum d'écart entre la mesure du couplage CPG/DIF et du spectromètre IRTF est obtenu pour le propylène. Cet écart apparaît dès 595°C avec une valeur absolue de 4% environ et augmente légèrement quand la température augmente. Il atteint 7% à 728°C en écart absolu ce qui représente environ 38 % (en relatif) de la fraction molaire ainsi relevée pour le propylène. Cette augmentation de l'écart entre les deux valeurs en fonction de la température est observable sur la majorité des espèces. Le taux de gazéification augmente lorsque la température augmente, ce qui entraîne une fraction molaire plus élevée pour chaque

espèce. L'erreur absolue commise par les instruments de mesure est donc plus importante, bien que plus faible en relatif.

Pour des faibles taux de gazéification, donc pour des fractions molaires de gaz proche de zéro, la valeur donnée par la méthode de quantification du spectromètre IRTF peut être négative. Cette valeur n'a pas de sens physique mais est liée au traitement informatique par la méthode de quantification. En raison des variations du signal mesuré qui oscille autour de l'axe, la moyenne calculée peut être négative. Ce phénomène est observable par exemple sur la courbe de l'éthylène. Les valeurs oscillent entre -0.86% et 0.22% à 595°C et la valeur moyenne est de $-0,32\%$. De plus il est observé que ces oscillations sont plus importantes pour l'éthane et le propylène à 595°C et 687°C . La méthode de quantification créée avec le spectromètre IRTF commet plus d'erreurs sur ces espèces que sur le méthane, l'éthylène et le propane. Cette tendance se confirmera sur les mesures relatives aux autres carburants d'étude. A 728°C , les oscillations du signal du spectromètre IRTF sont très importantes et peuvent atteindre près de 40% en absolu pour l'éthane par exemple. Cela est dû à une forte instabilité du banc d'essai en raison du phénomène de cokage. D'autres paramètres tels que les pulsations de la pompe ou la régulation thermique du four peuvent éventuellement avoir une influence. Il a été imaginé que les variations du signal de quantification du spectromètre IRTF (fréquence de l'ordre de $0,02\text{ Hz}$) étaient liées aux pulsations de la pompe d'injection. Or il n'est pas possible de retrouver une fréquence de la pompe dans le signal IR car celui-ci est sous échantillonné. En effet la fréquence d'acquisition de la quantification avec le spectromètre est d'environ $0,067\text{ Hz}$ alors que la fréquence de pulsation de la pompe est d'environ 80 Hz , la fréquence d'échantillonnage est donc beaucoup trop faible. Pour ce qui est des variations de température du à la régulation du four, celles-ci n'apparaissent qu'au début du palier suite au changement de consigne, puis la température se stabilise. Or les variations du signal infrarouge sont présentes sur toute la durée du palier. De plus la fréquence des oscillations de température est beaucoup plus faible ($0,01\text{ Hz}$ environ).

Température ($^{\circ}\text{C}$)	méthane		éthylène		éthane		propylène		propane	
	CPG/SM	spectroscopie IRTF	CPG/SM	spectroscopie IRTF	CPG/SM	spectroscopie IRTF	CPG/SM	spectroscopie IRTF	CPG/SM	spectroscopie IRTF
595	4,17	0,47	0,81	-0,32	5,70	3,79	1,87	5,72	2,13	-0,74
687	22,62	19,24	18,61	13,28	21,21	23,22	11,80	18,96	7,41	9,07
728	9,45	14,27	17,54	18,65	20,97	25,40	18,70	25,97	11,53	14,50

Tableau 45 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-heptane

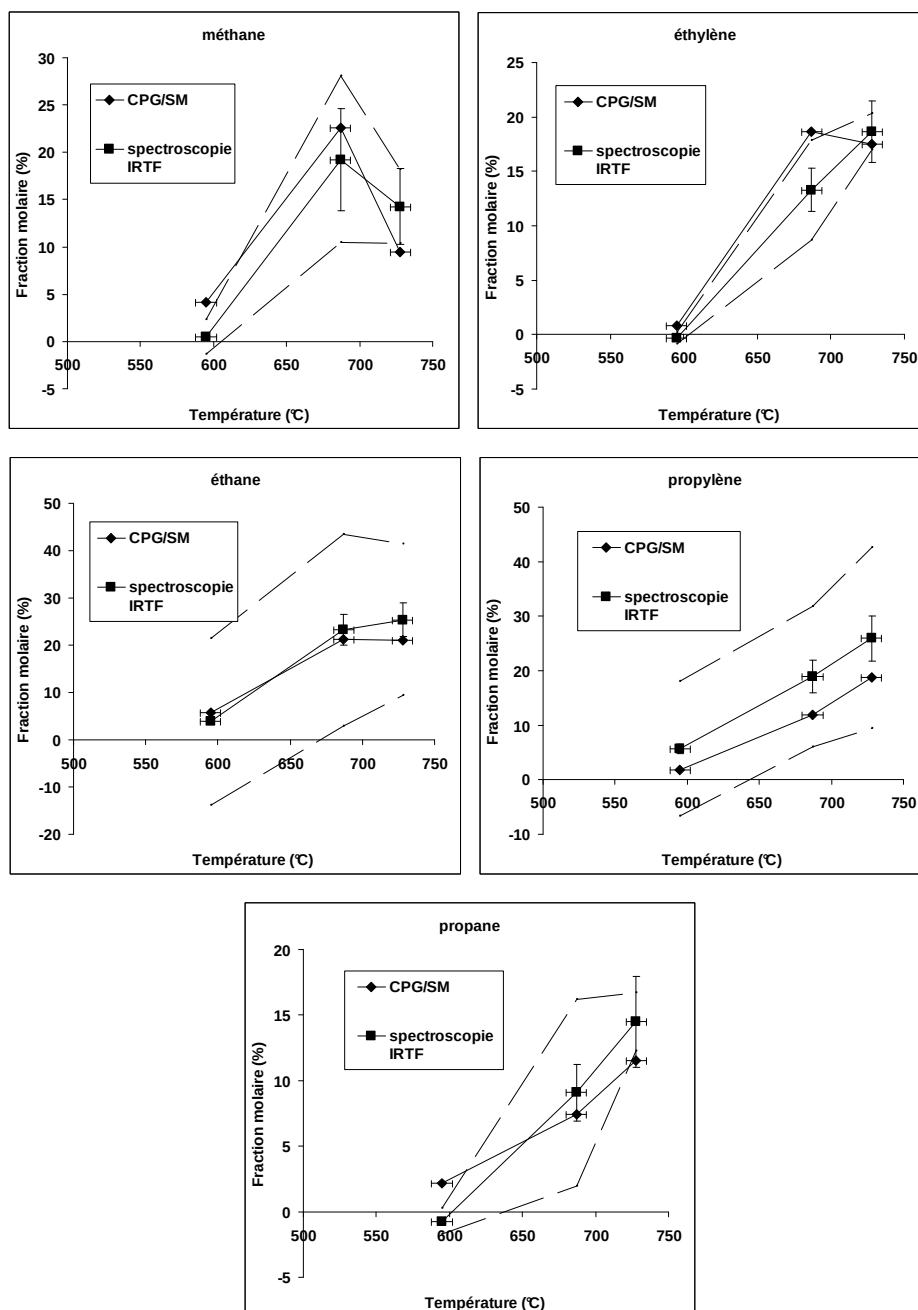


Figure 122 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-heptane

3.1.2. Décane

Dans le cas de la pyrolyse du n-décane, il peut être observé des points similaires à l'hydrocarbure précédent, mais aussi des différences avec les comparaisons des mesures

(Tableau 46 et Figure 123). Les oscillations dues aux erreurs de la méthode de quantification et des variations dues au banc expérimental sont également présentes dans le cas du n-décane et sont plus importantes pour l'éthane et le propylène. Cela entraîne alors des valeurs négatives de la mesure pour les fractions les plus faibles. L'écart entre la valeur du spectromètre IRTF et la CPG/DIF augmente lorsque la température passe de 535°C à 724°C. En fonction de l'espèce, du méthane au propylène, l'écart varie entre 0,5% et 5% en valeur absolue. Pour le propane, l'écart absolu vaut 11%.

Dans l'ensemble, la concordance des résultats est acceptable hormis pour le propane. Il peut être considéré que le propane et le propylène sont très influencés par les autres produits non étalonnés et présents dans la phase gazeuse. Ainsi, il serait possible de considérer que le propane représente par exemple les alcanes restant et le propylène les alcènes. Ce point sera détaillé plus bas au paragraphe 3.2. Par exemple pour le méthane, la valeur donnée par la technique CPG/DIF est supérieure de 3% absolu environ à 724°C. Cependant les variations du signal infrarouge pour cette espèce sont faibles, le taux de cokage étant plus faible car le taux de pyrolyse du décane dans les mêmes conditions est plus faible que pour l'heptane. La valeur de la mesure obtenue par CPG/DIF est supérieure à ces variations. La mesure du méthane est légèrement sous-estimée par le spectromètre. Pour les autres composés, la valeur de la mesure CPG/DIF est inférieure à celle donnée par spectroscopie IRTF. Les variations de mesures (minimum et maximum) incluent cette valeur (éthylène, éthane), ou dans le cas du propylène se trouve à la limite. Dans tous les cas, il est intéressant de remarquer que les mesures IRTF encadrent très souvent celles en CPG/DIF qui représentent une « photographie » quand les mesures IRTF sont assimilables à une « vidéo ». Il est alors difficile d'estimer l'erreur potentielle en IRTF car l'outil de validation, ici la CPG/DIF, atteint sa limite.

Dans le cas du propane, l'écart est important et représente environ 11% absolu à 724°C. L'explication de cet écart important vient du choix de la bande d'absorption infrarouge sélectionnée dans la méthode de quantification pour le propane. Cette bande ($2800-2950\text{ cm}^{-1}$) est représentative de la vibration de la liaison C-H. Dans cette zone la majorité des hydrocarbures absorbent. Il en a été tenu compte lors de la conception de la méthode de quantification, et des corrections permettent d'éliminer les interférences dues aux autres composés gazeux, mais seulement ceux introduits dans la méthode. Or dans le cas présent, il y a dans le mélange gazeux analysé, de nombreux autres hydrocarbures en plus tels que du butane et du pentane. La méthode de quantification ne pouvant tenir compte des interférences avec ces molécules, le signal du propane est surestimé. Cela entraîne alors un écart

conséquent. Cet écart est très difficile à estimer car il dépend de la quantité de l'espèce qui interfère.

Or les quantités d'alcane et d'alcènes de masse molaire supérieure au propane présents dans la phase gazeuse ont été estimées dans la partie 2.1.3. La somme des fractions molaires des alcanes donne une valeur de 7,35% et celle des alcènes 10,72%, soit un total d'environ 18%. Les mesures en spectroscopie IRTF donne environ 21% de fraction molaires surestimées. Cette valeur est donc relativement proche de celle observée par CPG, sachant que l'on ne tient pas compte des espèces comprises entre le n-octane et le n-décane. Il serait intéressant d'ajouter une espèce fictive supplémentaire dans la méthode de quantification qui serait représentative des alcanes et une autre des alcènes afin de compléter les mesures de composition chimique. Mais il ne semble pas possible d'aller plus loin dans l'identification des espèces hydrocarbonées et de leur quantification.

Température (°C)	méthane		éthylène		éthane		propylène		propane	
	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF
535	0.00	0.17	0.00	0.03	0.00	-0.70	0.00	-1.23	0.00	-0.01
630	0.66	-0.03	0.57	-0.06	0.97	1.77	0.20	0.70	0.41	0.61
724	16.26	13.12	14.60	15.14	22.43	26.77	16.18	21.17	12.66	23.76

Tableau 46 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-décane

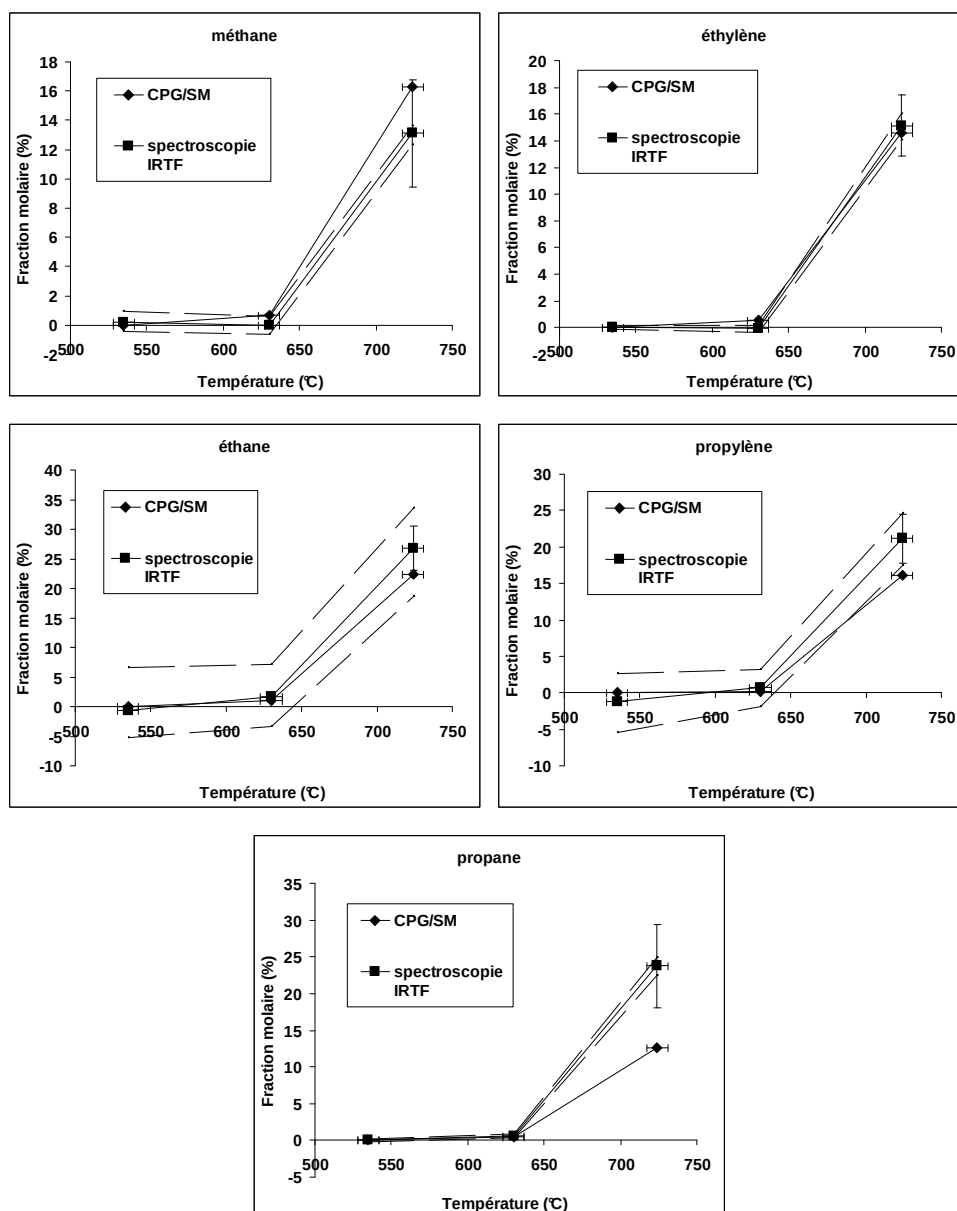


Figure 123 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-décane

3.1.3. Dodécane

Les tendances déjà observées sur les deux premières études concernant le n-heptane et le n-décane se confirment avec les résultats sur la pyrolyse du n-dodécane (Tableau 47 et Figure 124). Les écarts de mesure entre les valeurs de la CPG/DIF et du spectromètre IRTF sont croissants avec la température en raison de la production accrue d'espèces non calibrées en infrarouge. Ce phénomène est bien visible pour le cas du méthane et de l'éthylène. L'écart

absolu est donc maximal à 734°C et varie entre 3,5% et 5% environ pour le méthane, l'éthylène, l'éthane et le propylène. Les différences sont légèrement plus importantes que les cas étudiés précédemment car il est observé que les valeurs données par la CPG/DIF sont en dehors de la zone de variations des mesures IR pour l'éthylène et le propylène. Elles se trouvent à la limite de la zone pour le méthane et l'éthane. L'écart entre les mesures pour le propane est plus important (8,7% environ en absolu) pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le n-décane.

La somme des fractions molaires des alcanes calculée à partir des mesures en CPG/DIF est de 11.12%, et pour les alcènes de 13.78%, soit un total de 24,9% de fraction molaire de composés autres que les cinq gaz étudiés. Or les surestimations calculées en spectroscopie IRTF donne une fraction molaire de 26,5% environ. Comme pour le n-décane, ces valeurs pour le n-dodécane sont proches et les différences entre IRTF et CPG s'expliquent ainsi.

Température (°C)	méthane		éthylène		éthane		propylène		propane	
	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF
545	0.00	-0.43	0.00	-0.18	0.40	1.21	0.00	-0.76	0.32	0.14
594	0.00	-0.37	0.00	-0.28	0.50	0.37	0.06	-1.10	0.36	0.21
643	4.16	2.60	2.78	2.99	7.80	9.53	4.29	5.09	4.61	6.91
687	13.26	15.17	10.60	13.04	23.98	28.69	17.25	20.92	17.33	27.72
734	16.29	21.15	11.07	14.69	20.27	25.32	17.29	21.60	15.19	23.94

Tableau 47 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-dodécane

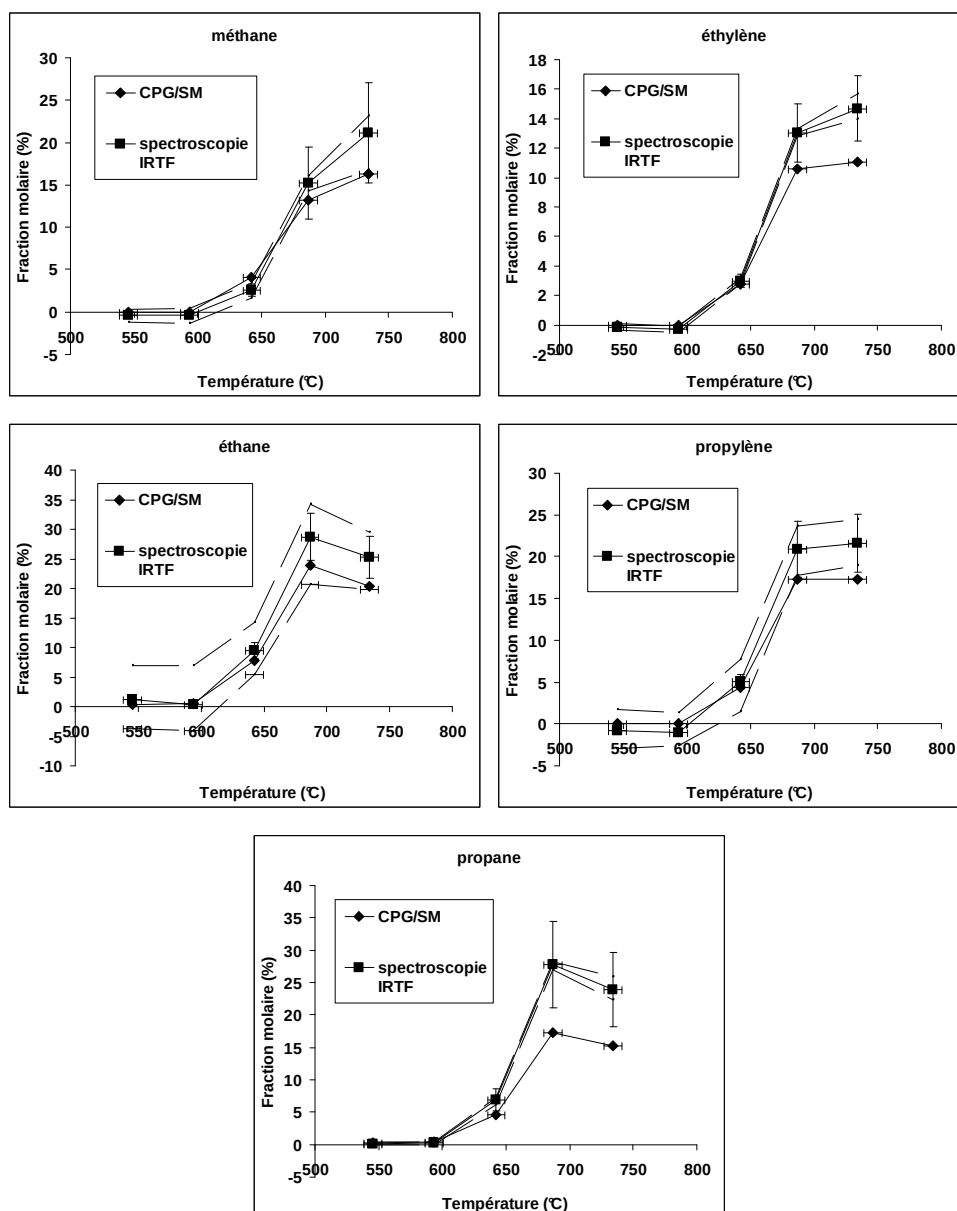


Figure 124 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du n-dodécane

3.1.4. THDCPD

Dans le cas du THDCPD, les faibles taux de gazéification entraînent des incohérences au niveau des résultats obtenus (Tableau 48 et Figure 125). En effet, quelle que soit la température, les fractions molaires mesurées sont faibles. La quantification par CPG/DIF n'est pas possible pour certaines espèces à cause d'une trop faible valeur. C'est pourquoi les résultats donnés pour le méthane ou pour l'éthylène présentent de telles différences. Par

exemple, pour l'éthylène, la spectroscopie IRTF mesure une fraction molaire de 6% environ à 715°C, alors qu'en CPG/SM cette molécule n'est pas détectée.

L'affichage de valeur négative existe même à 715°C. Cela montre que la méthode de quantification créée par spectroscopie IRTF n'est pas valable pour des faibles taux de gazéification. Elle est donnée à titre indicatif mais n'a aucun sens physico-chimique. Dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.4., une estimation de la fraction molaire minimale requise a été réalisée. Afin d'éviter des erreurs relatives beaucoup trop forte et des valeurs négatives, la fraction minimale estimée est de 4% molaire. Or dans le cas du THDCPD, les fractions molaires se trouvent toujours en dessous de ce seuil d'après la CPG. Il n'est donc pas possible de valider une telle méthode infrarouge avec les résultats obtenus sur la pyrolyse du THDCPD.

Température (°C)	méthane		éthylène		éthane		propylène		propane	
	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF
529	0.00	0.10	0.00	-0.37	0.00	0.06	0.00	2.11	0.05	-0.10
623	0.00	0.09	0.01	-0.37	0.00	-1.71	0.20	2.51	0.07	-0.10
715	0.00	3.14	0.01	6.13	0.00	-0.24	0.17	5.66	0.08	-0.44

Tableau 48 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du THDCPD

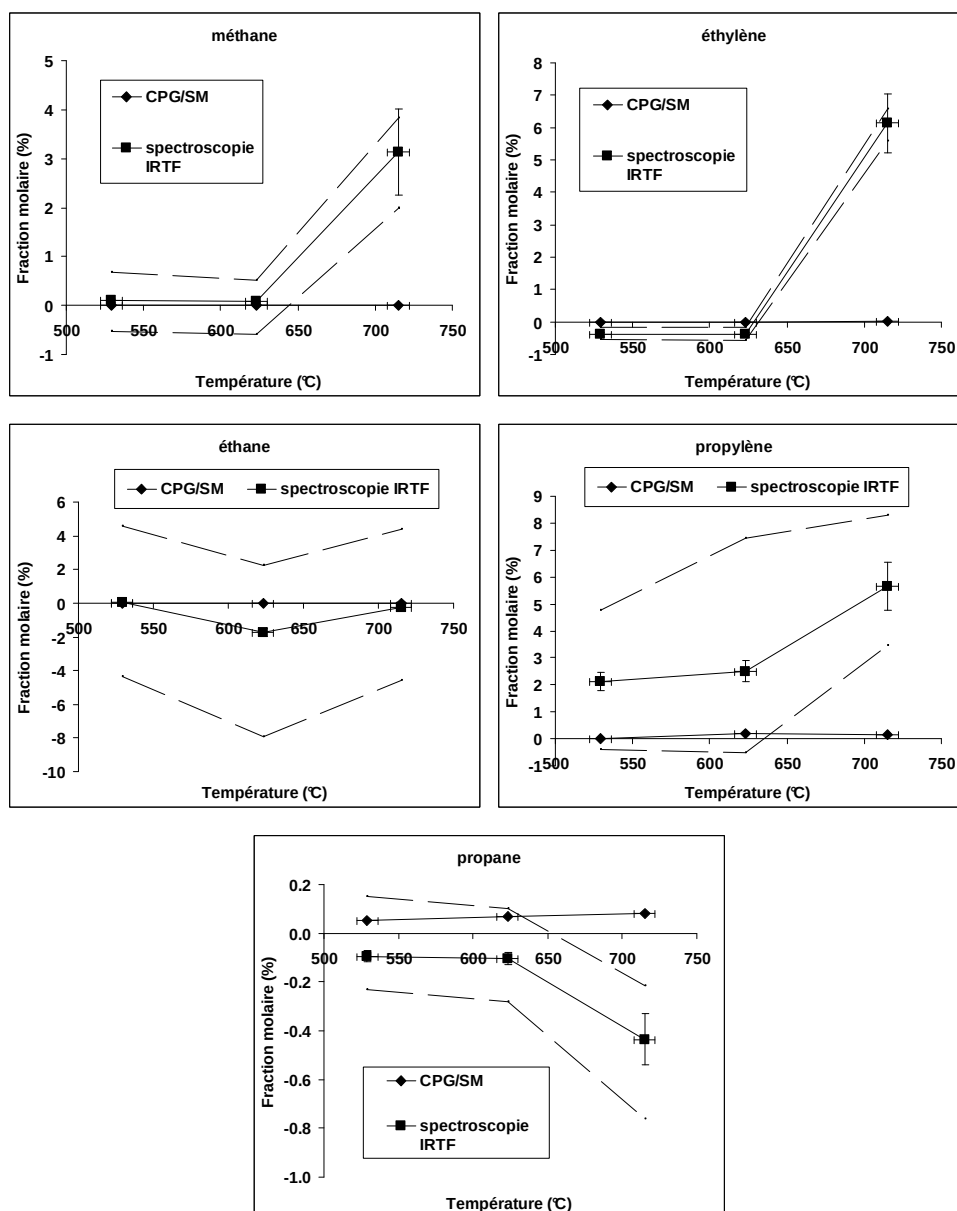


Figure 125 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du THDCPD

3.1.5. Kérosènes

Les résultats présentés pour le kérosène donnent de bonnes concordances entre la CPG/DIF et le spectromètre IRTF (Tableau 49 et Figure 126). Les résultats de quantification pour l'éthylène, l'éthane et le propylène présentent des écarts de fraction molaire inférieurs à 2% environ. La différence entre la spectroscopie et la chromatographie passe à 4,5% pour le méthane. Le problème concernant la quantification du propane, observé sur toutes les études,

se confirme ici. L'écart mesuré pour le propane à 711°C est de 6% environ en absolu, soit 60 % en relatif.

La fraction molaire surestimée en spectroscopie IRTF par rapport aux mesures de CPG/DIF vaut environ 9 % tandis que la somme des fractions molaires des alcanes et alcènes confondus autres que les cinq gaz analysés, vaut 10,3% en CPG. On peut donc conclure que les écarts observés à haute température (711°C) entre la valeur mesurée par spectroscopie IRTF et celle mesurée par CPG/DIF sont bien dues à la présence de produits de pyrolyse autres que les cinq gaz analysés. Ce ne sont donc pas des erreurs propres à la méthode de quantification du spectromètre.

Température (°C)	méthane		éthylène		éthane		propylène		propane	
	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF	CPG/SM	spectro- scopie IRTF
532	0.04	-0.07	0.38	-0.13	0.44	0.10	0.05	-1.89	0.32	-0.09
620	0.26	0.40	0.00	0.05	0.41	-0.71	0.04	-1.88	0.30	0.20
711	34.01	29.49	10.74	11.54	20.46	20.56	12.37	14.29	10.70	16.88

Tableau 49 : Compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du kérosène

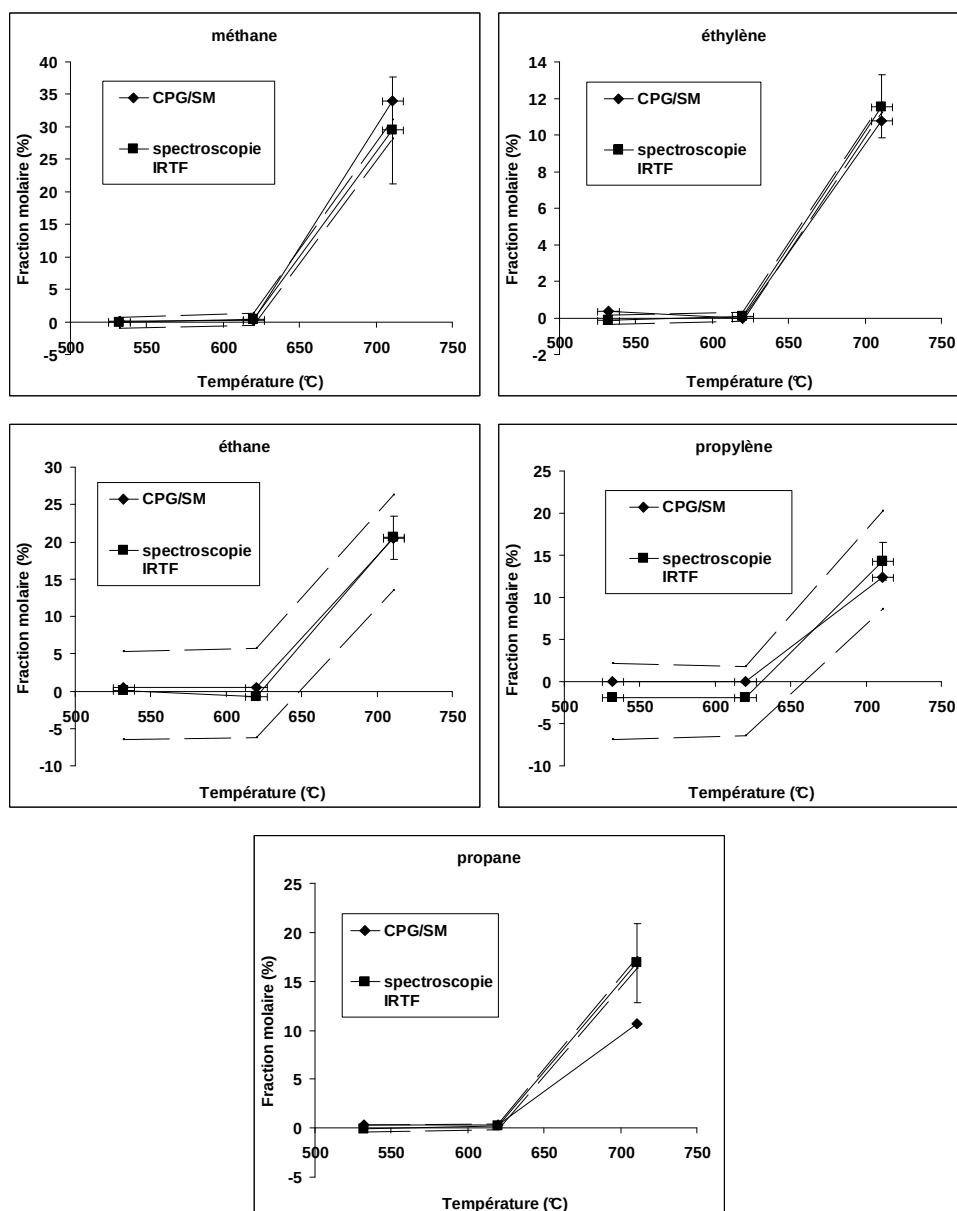


Figure 126 : Représentation graphique des compositions gazeuses données par le couplage CPG/SM et spectromètre IRTF pour des produits gazeux de la pyrolyse du kérosène

3.1.6. Synthèse

La figure 127 représente les écarts relatifs entre la valeur de la méthode de quantification par spectroscopie IRTF et la valeur de CPG/DIF de toutes les analyses sur les carburants. La forme des points correspond à la nature de l'hydrocarbure. Le triangle correspond au n-heptane, le carré au n-décane, le rond au n-dodécane et le losange au kérosène. Ensuite chaque couleur correspond à la nature de l'espèce analysée. Les points rouges vides correspondent au méthane, les bleus pleins à l'éthylène, les bleus vides à

l'éthane, les roses pleins au propylène et les roses vides au propane. Sur ce graphique est également représentée la valeur minimale estimée de 4% molaire en dessous de laquelle les concentrations mesurées sont trop faibles, ce qui augmente considérablement les écarts relatifs (droite verticale grise en pointillée à 4%). Les deux autres courbes en noires représentent l'évolution de l'écart relatif en fonction de la concentration pour un écart absolu de 2% (pointillés) et pour un écart absolu de 5% (trait plein). La différence entre un écart relatif négatif (sous-estimation par le IRTF) et positif (sur-estimation par rapport au CPG/DIF) est faite. De plus la valeur de l'écart relatif est bornée à 100 % pour ne pas dilater l'échelle des ordonnées.

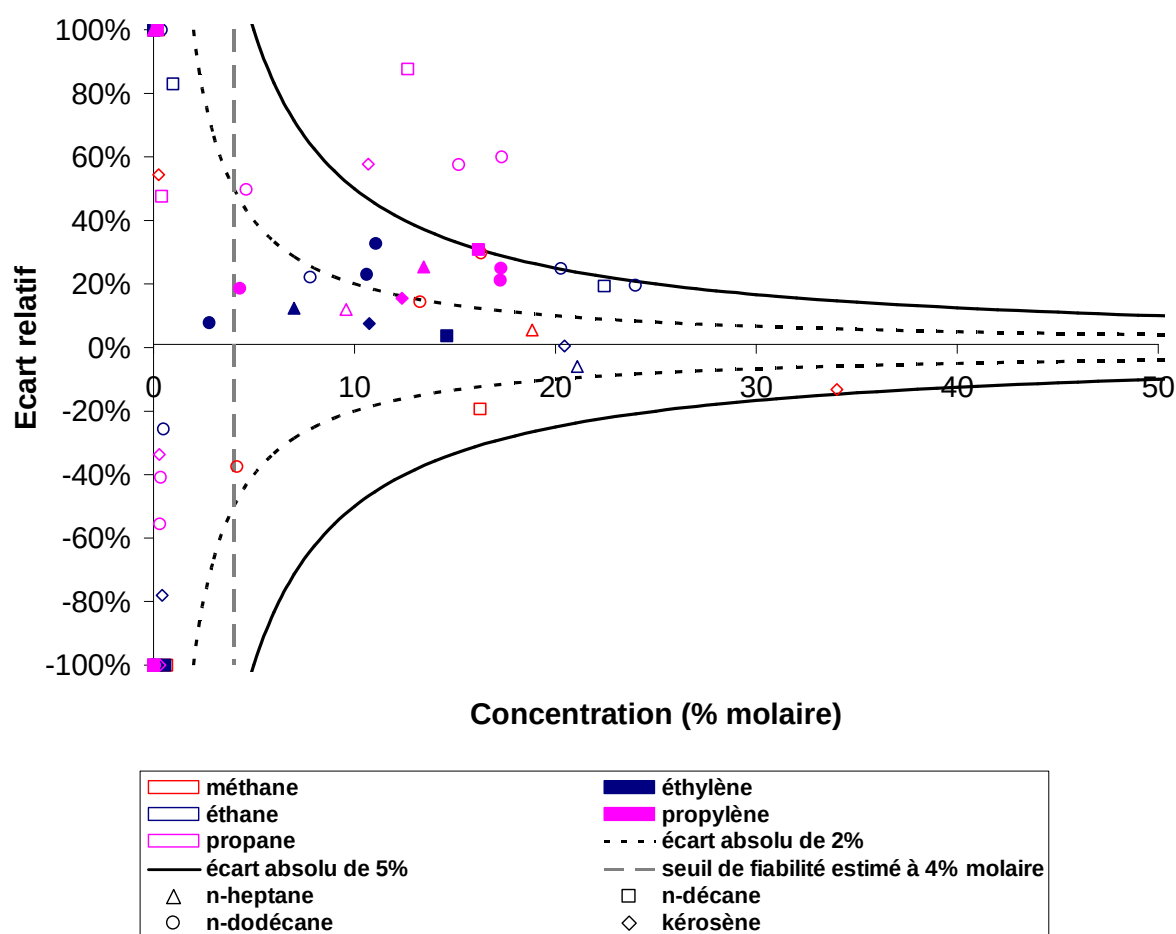


Figure 127 : Evolution des écarts relatifs en fonction de la fraction molaire d'un composé pour un écart absolu constant de 3%

Il a été vu dans le chapitre 2 paragraphe 2.1.4 que pour un mélange de gaz connu constitué uniquement des cinq gaz analysés, la majorité des points se trouvait en dessous de la courbe des 2% d'écart absolu. Lorsque l'on passe à une analyse d'un mélange inconnu avec

des interférences à cause de la présence de composé de même famille, les écarts absolus dépassent la valeur de 2% mais restent en dessous de la valeur de 5%. Il reste le cas particulier du propane qui lui affiche des valeurs d'écarts absolus supérieur à 5%, avec des écarts relatifs compris entre 60% et 90%. Cela confirme la forte interaction d'autres composés sur la quantification du propane. Le propylène possède principalement des écarts absolus compris entre 2% et 5% avec des écarts relatifs entre 20% et 30%. Les valeurs obtenues pour le méthane sont souvent sous-estimées car plusieurs mesures donnent un écart relatif négatif compris entre - 10% et - 40%. Pour le cas de l'éthylène et de l'éthane, les mesures se trouvent à la fois sous le seuil de l'écart absolu de 2% mais également entre les courbes d'écarts absolus de 2% et 5%. Toutefois, les mesures de l'éthylène présentent une majorité de points avec des écarts relatifs compris entre 0 et 20%, et un écart absolu inférieur à 2%. Cela confirme le fait que l'éthylène soit le composé le moins touché par les interférences d'autres espèces gazeuses.

Les écarts sont acceptables dans la mesure où la précision requise pour l'application souhaitée ne doit pas être exemplaire. De plus la mesure est fiable pour les espèces légères mais ne l'est plus pour le propylène et le propane par exemple. Cependant elle le devient si il est estimé que la mesure du propane et du propylène par exemple n'est plus uniquement celle correspondant au composé seul, mais de l'ensemble des gaz présents de masse molaire supérieure et de même famille.

La figure 128 montre l'évolution globale des écarts relatifs de toutes les mesures en fonction du taux de gazéification. La tendance observée est que l'enveloppe (représentée par la ligne noire) de l'écart relatif diminue lorsque le taux de gazéification augmente. Lorsque l'avancement de la pyrolyse augmente, la formation des composés gazeux légers, comme l'hydrogène, le méthane et l'éthylène, augmente. On se rapproche alors des conditions de mesures les plus précises pour le spectromètre IRTF. Il est donc préférable d'utiliser cette méthode de quantification dans des conditions avancées de pyrolyse, donc de gazéification.

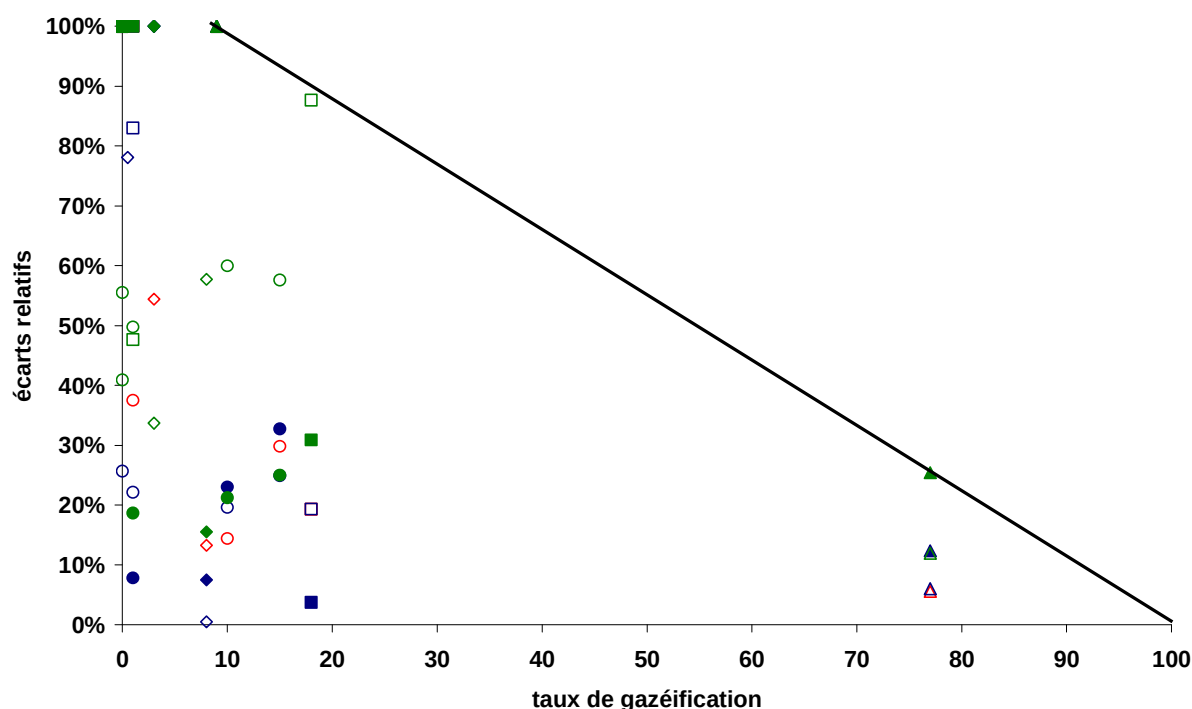


Figure 128 : Evolution des écarts relatifs en fonction du taux de gazéification

3.2. Influence des autres hydrocarbures

L'influence des produits de pyrolyse présents dans la phase gazeuse semble être plus importante sur la mesure du signal du propylène et du propane. Les spectres infrarouges de ces composés issus des bases de données (EPA Vapor phase) du logiciel ont été étudiés. Ainsi il est possible d'observer si les bandes d'absorption infrarouge interfèrent avec les régions sélectionnées pour le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propylène et le propane pour la méthode de quantification.

Dans un premier temps, un réseau des spectres d'absorption infrarouge de quelques alcanes allant du butane au dodécane est représenté (Figure 129). Les zones de quantification des 5 gaz étalonnés en infrarouge sont représentées sur la figure entre deux lignes en trait continu. Les spectres de tous ces alcanes sont similaires car leurs bandes d'absorption infrarouge se superposent. En effet, on observe les bandes d'absorption due à la vibration d'élongation de la liaison -C-H des groupements CH_2 et CH_3 entre 2700 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} , ainsi que les bandes d'absorption due à la vibration de déformation des liaisons -C-H de ces mêmes groupements entre 1300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Si on superpose à ces spectres les régions

utilisées pour la quantification des cinq gaz étudiés, seul le propane est fortement concerné par l'influence des alcanes. Ensuite la zone du méthane chevauche le début de la bande de déformation de la liaison C-H.

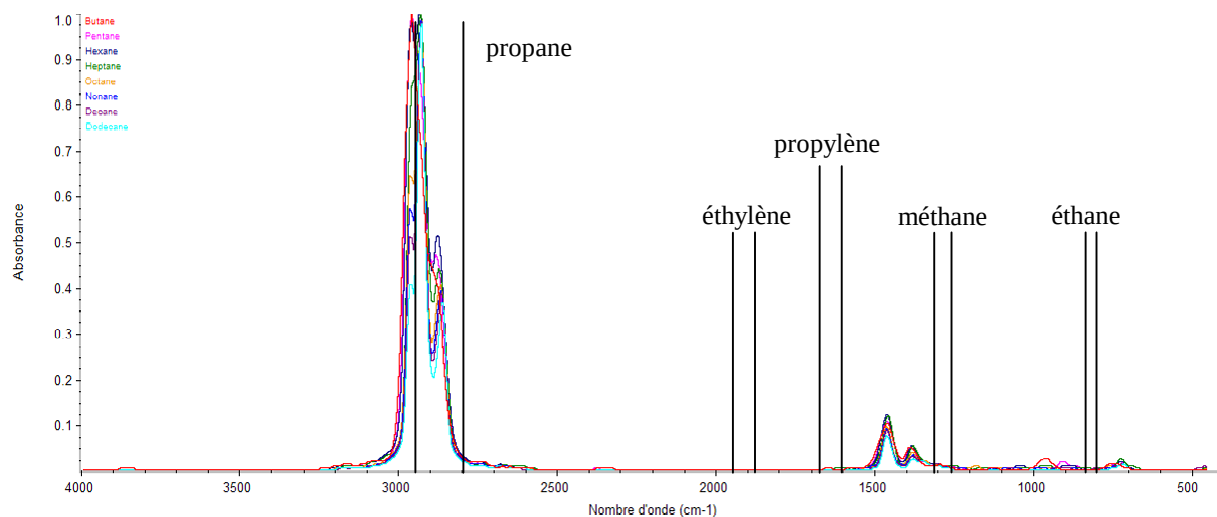


Figure 129 : Spectres d'absorption infrarouge d'alcanes linéaires du butane au dodécane

Dans un deuxième temps, la même démarche est réalisée avec les alcènes (Figure 130). Comme les composés sont de la même famille, les spectres d'absorption infrarouge sont similaires. Les mêmes bandes d'absorption que pour les alcanes sont présentes, mais de nouvelles bandes apparaissent dues à la double liaison C=C. Entre 3050 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} apparaît la bande d'absorption due à la vibration d'élongation de la liaison =C-H des groupements CH_2 attachés à la double liaison. Entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} apparaît la bande d'absorption due à la vibration d'élongation de la double liaison C=C. Puis entre 850 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} apparaît les bandes d'absorption dues aux vibrations de déformation des liaisons =C-H des groupements CH_2 ou CH.

Si on superpose à ces spectres les zones de quantification des cinq gaz, des interférences apparaissent. L'interférence majeure reste celle avec le propane. Par ailleurs, les bandes d'absorption de la double liaison C=C correspondent à la zone de quantification du propylène. Pour ce qui est du méthane et de l'éthane, la base des bandes d'absorption chevauche les zones de quantification. L'éthylène est le composé le moins touché par les interférences.

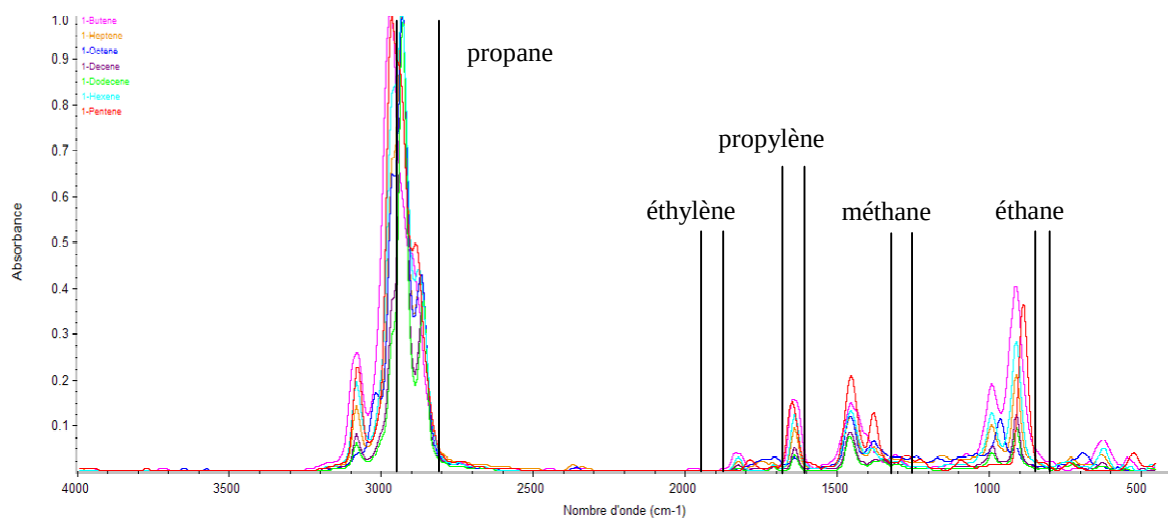


Figure 130 : Spectres d'absorption infrarouge d'alcènes linéaires du butène au dodécène

L'influence des bandes d'absorption des cycles et des aromatiques est étudiée (Figure 131 et Figure 132). Dans le cas des cycles, l'influence des bandes d'absorption est limitée en majorité au propane puis au méthane et à l'éthane. Le spectre infrarouge d'un cycle est proche de celui d'un alcane, donc les mêmes interactions sont observées. Le spectre infrarouge est beaucoup plus complexe avec l'apparition de plusieurs bandes d'absorption supplémentaires. Cela a pour effet d'interagir avec toutes les zones de quantification des cinq gaz. Lors de l'étude de la pyrolyse des carburants, il a été observé que ces espèces étaient produites en très faible quantité. Leur influence au cours des mesures peut donc être négligée. Cependant dans le cas d'une production importante de composés aromatiques, il faut envisager une forte influence sur la quantification de toutes les espèces gazeuse.

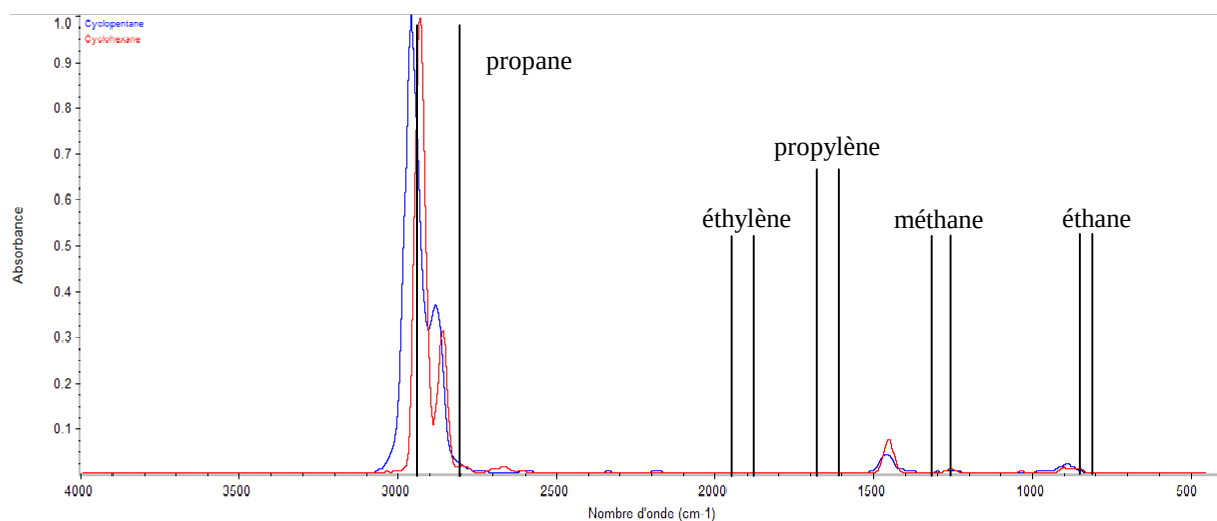


Figure 131 : Spectres d'absorption infrarouge du cyclohexane et du cyclopentane

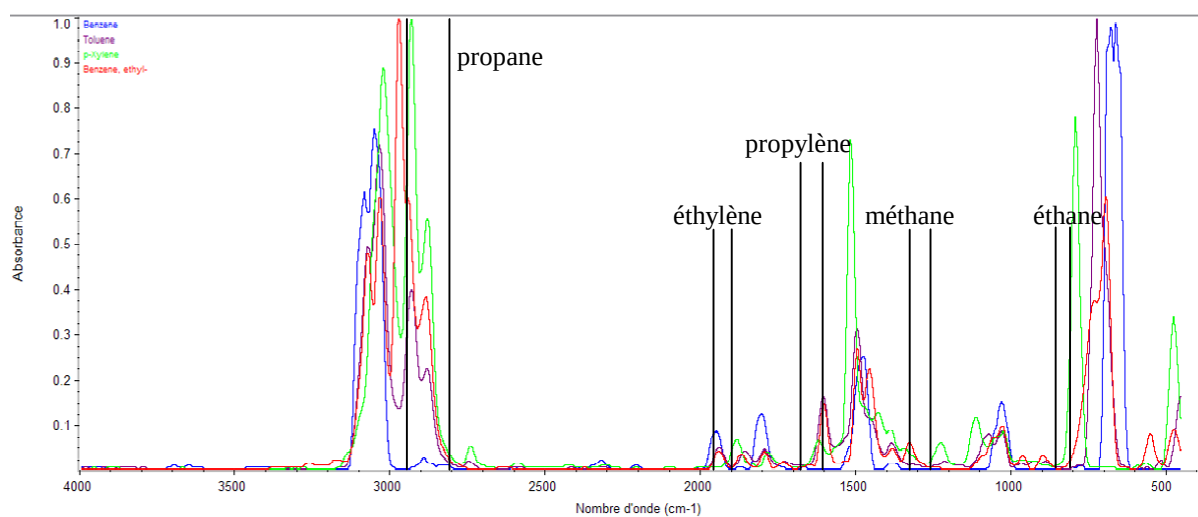


Figure 132 : Spectres d'absorption infrarouge d'aromatiques du benzène à l'éthylbenzène

Donc, cette étude montre la forte influence des alcanes et des alcènes confondus sur la mesure de quantification du propane. La quantification du propylène n'est affectée que par la présence d'alcènes. Ces deux composés sont les plus touchés par les interférences. Ensuite, le méthane et l'éthane peuvent être affectés car la base des bandes d'absorption chevauche la zone de quantification. Seule la zone de quantification de l'éthylène semble être épargnée par les interférences. Tous ces gaz sont également influencés par la présence d'aromatiques, beaucoup moins par les cycles.

3.3. Conclusions

Dans cette partie la méthode de quantification d'une partie des produits gazeux, mise au point et présentée dans le chapitre 2, a été appliquée aux études de pyrolyse des différents carburants. Ainsi il a été possible de suivre en temps réel la quantification du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, du propylène et du propane pour la pyrolyse du n-heptane, du n-décane, du n-dodécane, du THDCPD et du kérosène. Les analyses en temps réel ont permis de mettre en évidence un phénomène d'oscillation de la valeur de la fraction molaire plus ou moins importante suivant les espèces analysées. L'enveloppe de ces oscillations a été représentée sur les graphiques par les courbes en pointillés en plus des barres d'erreurs de la mesure identifiées au chapitre 2. Ces valeurs ont été comparées aux analyses réalisées par le

couplage chromatographique. Les concordances observées entre les deux techniques sont correctes dans une grande majorité des analyses, excepté pour le propane et dans le cas de la pyrolyse du THDCPD. En effet, les comparaisons ont permis de mettre en évidence sa fiabilité sur certaines espèces mais aussi ses limites. Les limitations de la méthode sont de deux natures. Tout d'abord, la pyrolyse du THDCPD, qui possède un faible taux d'avancement de décomposition et donc des fractions molaires de la phase gazeuse très faible, a permis de confirmer l'existence d'une limite de quantification. Il n'est pas souhaitable de quantifier des composés dont la fraction molaire est inférieure à 3% ou 4%. Les écarts absolus entre la CPG et le spectromètre IRTF varient en général entre 1% et 3%, mais les écarts relatifs sont alors considérables pour des fractions molaires aussi faibles. De plus cela peut entraîner des valeurs négatives qui n'ont aucun sens physique. La deuxième limitation relevée au cours de ces études, réside dans la présence de composés gazeux non étalonnés. En effet il a été montré à plusieurs reprises que la mesure par spectroscopie IRTF était surestimée par rapport à la valeur mesurée en CPG, principalement dans le cas du propane. Cette surestimation coïncide avec la quantité de composés mesurés par CPG autres que les cinq gaz analysés. Cet écart est surtout important pour le propane, car l'écart absolu peut atteindre plus de 10%, mais il est aussi visible pour le propylène. Ces deux espèces ont été montrées comme celles étant les plus affectées par la présence d'autres composés hydrocarbonés de leurs familles respectives. Il serait envisageable de quantifier ces deux familles mais sans distinguer les produits qu'elles contiennent. Une identification massive reste impossible en infrarouge.

Il faut relever qu'il s'agit d'une méthode de quantification en ligne d'un mélange complexe de produits de pyrolyse. Ce type d'acquisition est très peu utilisé dans le domaine de la pyrolyse d'hydrocarbure. De plus, les attentes de l'industriel ne demandent pas une précision exemplaire. Il s'agit donc d'une approche qui permet de valider une méthode de quantification par spectroscopie IRTF, avec les limites qui ont pu être présentées.

Mais surtout cette étude laisse envisager de très bonnes perspectives pour la caractérisation du fluide décomposé multiphasique dans des conditions de pression et de température élevées.

Chapitre 4 : Approche du suivi in situ de la pyrolyse du n-dodécane en transitoire.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a pu être exploitée dans le chapitre précédent. Cette technique d'analyse a montré son intérêt et ses limites quand à la quantification en ligne de quelques composés gazeux dans des conditions de pressions et de température ambiantes après condensation des produits de pyrolyse.

L'objectif de ce dernier chapitre est la mise en place d'un moyen de quantification en ligne des gaz, pour, à terme, caractériser le fluide complet dans des conditions supercritiques.

1. Dispositif expérimental

1.1. La cellule de mesure

Le dispositif permettant d'analyser le fluide directement en sortie de four par spectroscopie infrarouge est appelée cellule de mesure (Figure 133). Elle est composée de deux blocs en acier inoxydable. Sur un des blocs est réalisé le dispositif d'écoulement du fluide. De chaque côté y est soudé une portion de tube (diamètres externe 6.35 mm et interne 4.5 mm) en acier inoxydable afin de raccorder la cellule au banc COMPARER. A l'intérieur de cette partie, le fluide s'écoule par une « gorge » de section rectangulaire et d'épaisseur inférieure à 1 mm (le diamètre hydraulique est approximativement de 2mm). La deuxième partie du bloc est fixée à la première par des vis, et l'étanchéité entre les deux parties est réalisée avec un joint composé de feuilles de carbone.

Des orifices présents dans les deux blocs de la cellule permettent l'insertion des hublots. Ceux-ci sont installés entre deux joints en carbone. Ils sont ensuite maintenus par des brides fixées aux blocs par des vis, assurant ainsi l'étanchéité au niveau des hublots. L'épaisseur de fluide obtenue entre les hublots varie entre 2 et 3 mm. Cette épaisseur ne peut être mesurée précisément à cause de l'écrasement des joints qui ne peut pas être déterminé.

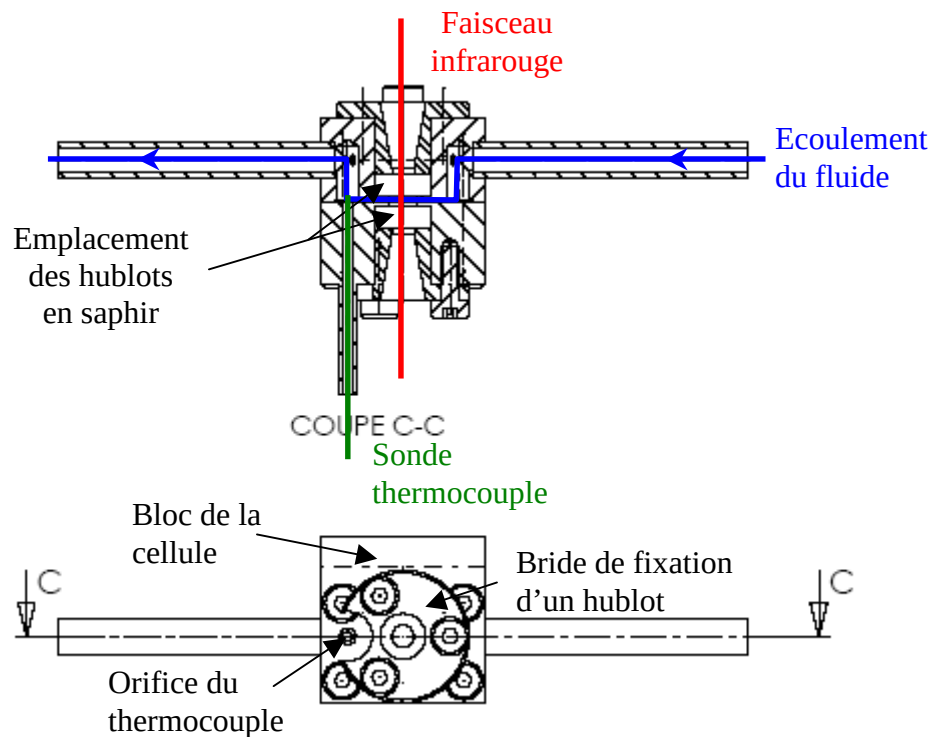


Figure 133 : Schéma et coupe de la cellule de mesure

Un orifice débouchant dans le canal d'écoulement du fluide a également été réalisé dans un des blocs. Ainsi il est possible d'y insérer un thermocouple pour mesurer la température du fluide. La cellule de mesure étant réversible, il est possible de mesurer la température d'entrée du fluide dans la cellule, ou bien la température de sortie. Le fluide risque de se refroidir entre l'entrée de la cellule et les hublots. La mesure effectuée en amont serait donc surestimée par rapport à la valeur réelle au niveau des hublots. Il est préférable de mesurer la température en sortie car le fluide se refroidit davantage dans la première partie de la cellule (entre l'entrée et le point de mesure). La mesure sera donc plus proche de la valeur réelle au point de mesure.

1.2. Le banc annexe

La cellule est solidaire du banc grâce à un support fixée au spectromètre et prenant appui sur le banc expérimental. Les miroirs, les supports et l'alignement ont été réalisés afin de garantir une transmission optimale du faisceau jusqu'au détecteur MCT (Figure 134 et Figure 135).

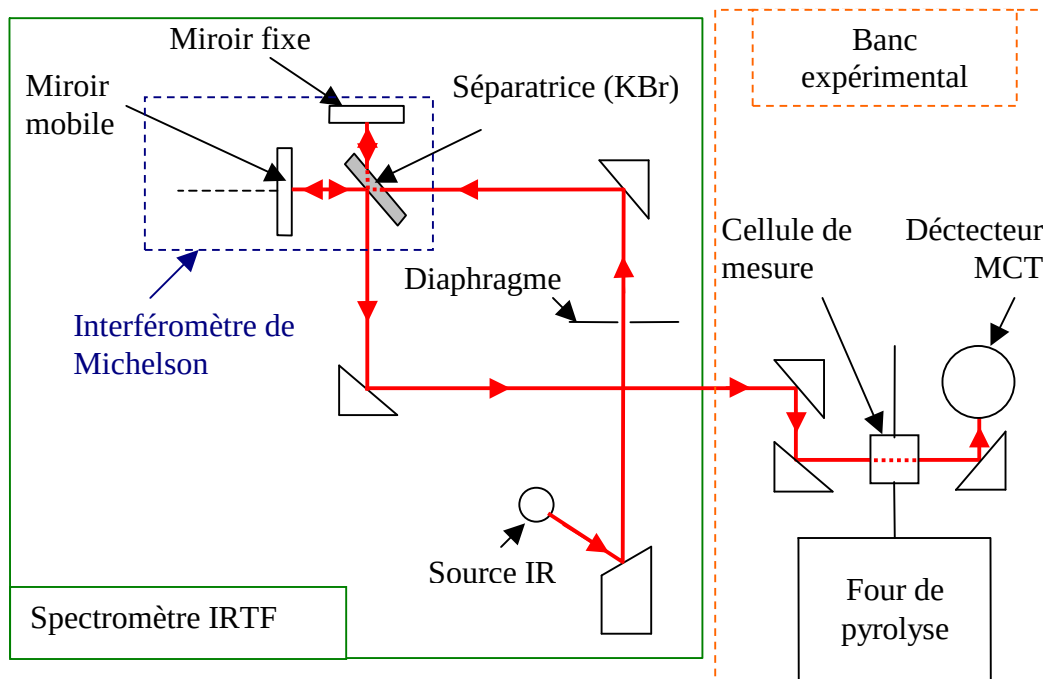


Figure 134 : Schéma du dispositif d'analyse par infrarouge en ligne sur le fluide en sortie de four

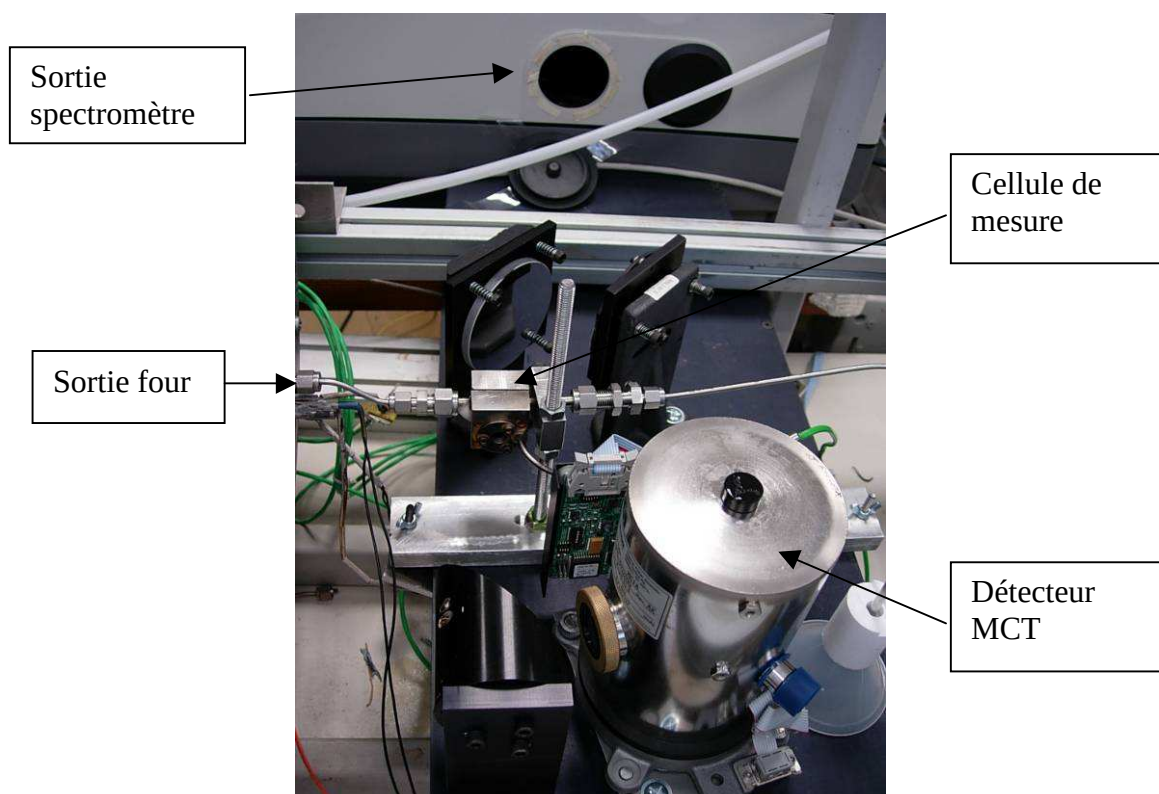


Figure 135 : Photographie du montage du banc annexe avec la cellule de mesure

Une fois les réglages optimisés, l'acquisition du spectre de référence est réalisée (Figure 136). Celui-ci ne présente pas de problème excepté la chute du signal au-delà du nombre d'onde 1800 cm^{-1} . Cela est dû à la nature des hublots en saphir (Annexe 1). Le signal infrarouge est absorbé par les hublots. Le fonctionnement ne sera donc possible qu'entre 1600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . **Ce qui peut être très pénalisant puisque la méthode de quantification présentée au chapitre 3 utilise des zones entre 600 et 1800 cm^{-1} .**

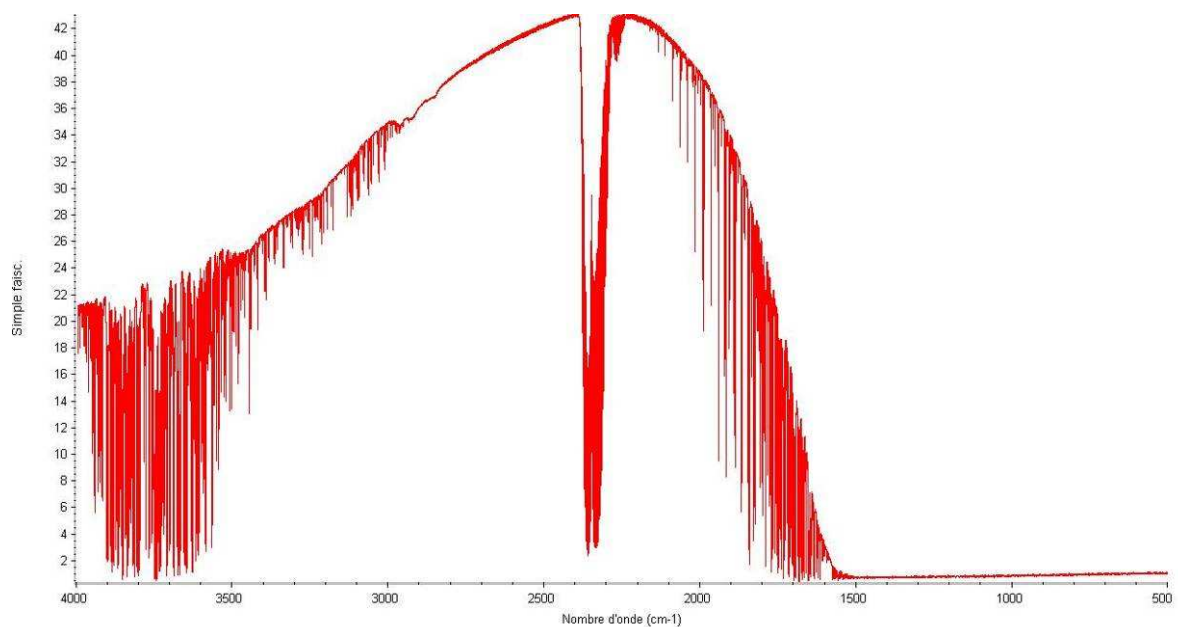


Figure 136 : Spectre de référence dans les conditions du banc annexe

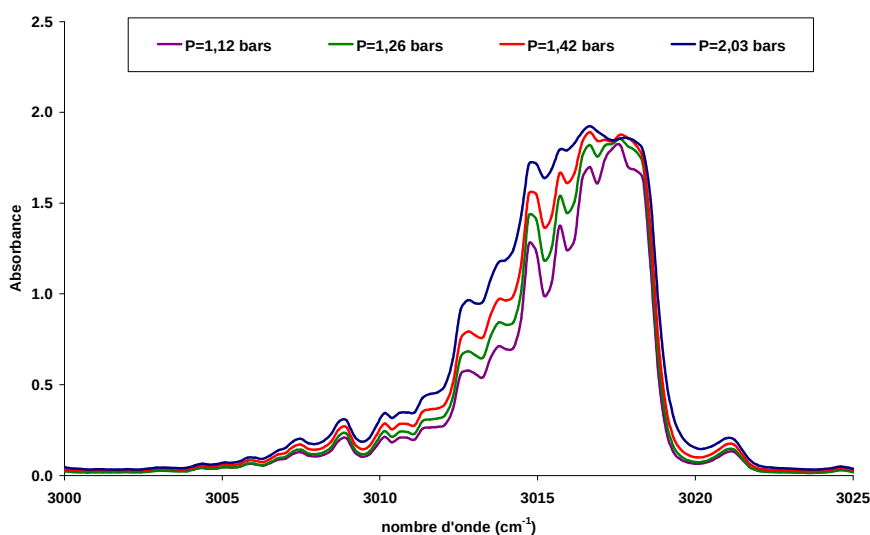
2. Phase de tests et optimisation

2.1. Pression et temps de séjour

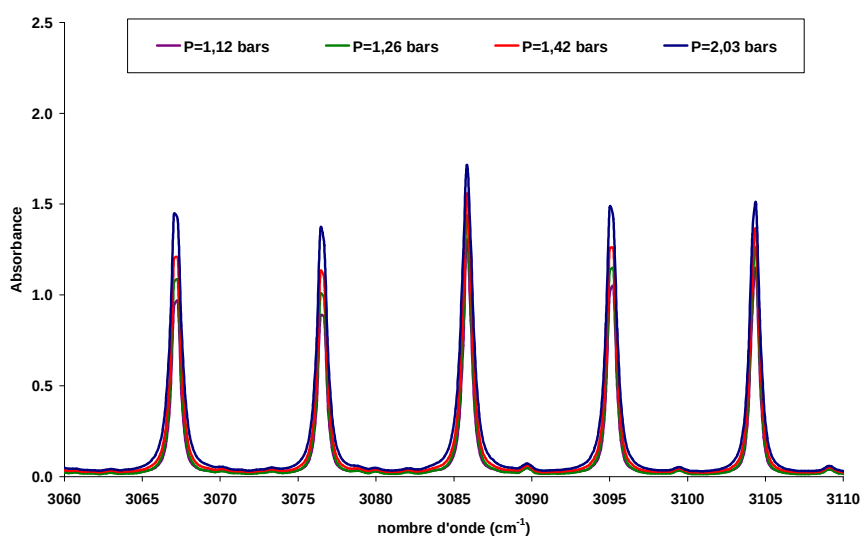
2.1.1. Pression

L'étude de l'influence de la pression permet de vérifier le phénomène d'élargissement des bandes, mais aussi de vérifier l'intensité du signal par rapport à la pression mesurée. L'acquisition du spectre de référence est réalisée avec de l'azote à pression atmosphérique. Puis le banc expérimental est purgé avec du méthane, pour être ensuite fermé avec une pression de 1 bar environ de méthane. La pression est ensuite augmentée progressivement pour observer l'évolution du spectre infrarouge en condition statique (Figure 137). Les deux

zones présentées sont celles de la bande centrale d'absorption entre 3002 et 3024 cm^{-1} , et une partie des raies d'absorption présentent autour de la bande principale entre 3062 et 3108 cm^{-1} . Les spectres présentés varient pour une pression allant de 1,12 bar (spectre violet) à 2,03 bar (spectre bleu). Dans le cas de la bande principale (a), la variation de pression entraîne principalement un élargissement de la bande. L'intensité maximale mesurée varie de 1,8 à 1,9 environ. Celle-ci varie peu car le maximum d'absorbance d'environ 1,9 est quasiment atteint vers ces nombres d'onde. Dans le cas des raies voisines de plus faible intensité (b), il est observé un élargissement de la raie et une augmentation de l'intensité, ce qui augmente la valeur de l'aire du pic.



a)



b)

Figure 137 : Influence de la pression sur l'élargissement des bandes d'absorption du méthane

Cette évolution des raies spectrales est due à une augmentation de la pression du méthane qui se trouve à une concentration constante. En effet Ocelli *et al.* [62] ont montré l'évolution, expérimentale et numérique d'après un profil de Lorentz, de l'absorption d'une raie de HF en fonction de la pression dans le cas d'une concentration constante et dans le cas d'un nombre constant de molécules actives (pression partielle constante de HF et augmentation de la pression totale avec de l'argon) (Figure 138). Dans les mêmes conditions d'obtention que la figure 138a, des tests au laboratoire ont montré pour le méthane la même tendance, excepté que le palier à haute pression est moins prononcé (figure 139). Concernant la deuxième configuration (b), il n'a pas été possible de la reproduire expérimentalement.

Cependant, le problème qui sera rencontré lors de la dilution des gaz pour réaliser une gamme d'étalonnage est que l'évolution de l'absorbance se retrouvera dans la configuration de la courbe (b). Cela posera un gros souci pour la quantification des composés (voir paragraphe 3.3).

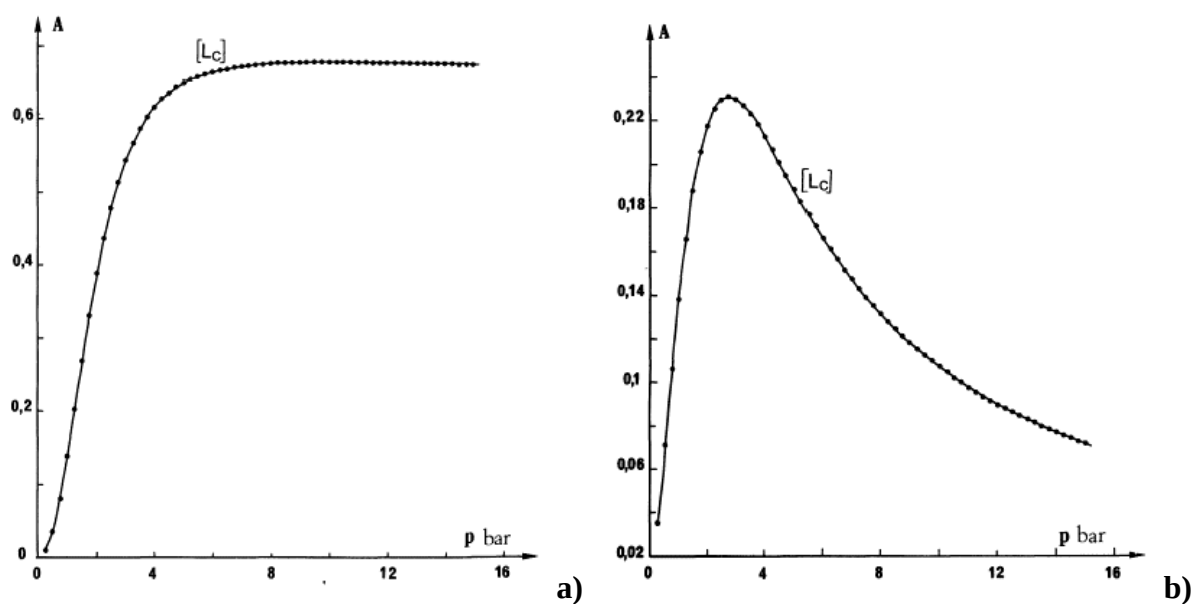


Figure 138 : Influence de la pression sur l'absorbance d'une raie de HF dans le cas d'une concentration constante (a) et dans le cas d'un nombre constant de molécules actives [62]

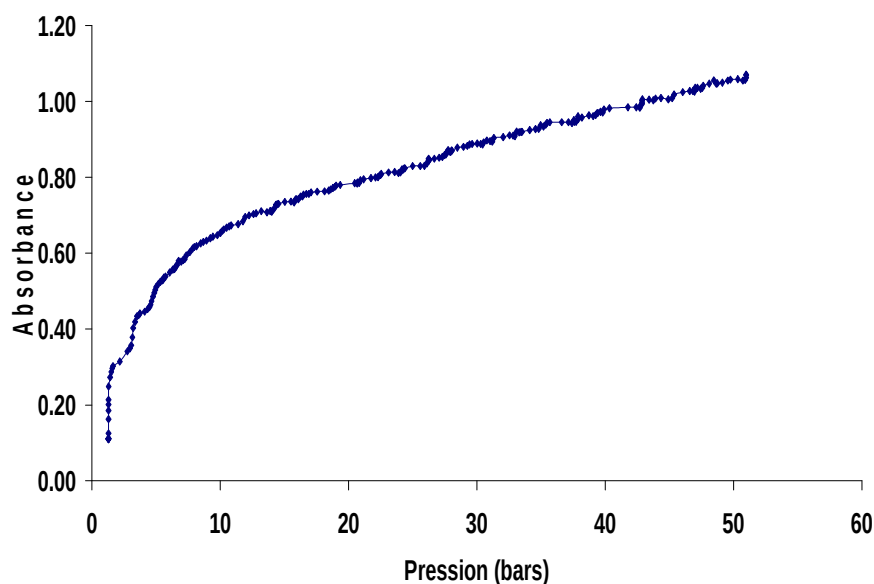


Figure 139 : Influence de la pression sur l'absorbance du méthane pour un nombre d'onde de 3157 cm^{-1} dans les conditions expérimentale de la cellule annexe

2.1.2. Temps de séjour

Un test est réalisé pour observer la distribution en temps de séjour du réacteur de pyrolyse et pour estimer la faisabilité d'estimer un temps de séjour dans le canal. Les paramètres d'acquisition sont réglés de manière à pouvoir acquérir un spectre toutes les 3 secondes environ. Cela correspond à un nombre de balayages fixé à 4, une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$, une vitesse de balayage maximale et une zone spectrale comprise entre 2500 et 3500 cm^{-1} . La centrale d'acquisition est réglée pour avoir une mesure toutes les 5 secondes environ par capteur.

Un débit d'azote d'environ $0,045\text{ g.s}^{-1}$ est maintenu dans le dispositif expérimental avec une pression d'environ 16.7 bar dans la cellule. Les débits d'azote et de méthane ainsi que la pression sont présentés figure 140. Une vanne, quart de tour manuelle, est ouverte environ 5 à 6 secondes, permettant d'injecter du méthane dans le dispositif. L'acquisition de l'aire du spectre infrarouge du méthane entre 3000 et 3200 cm^{-1} est réalisée (Figure 141).

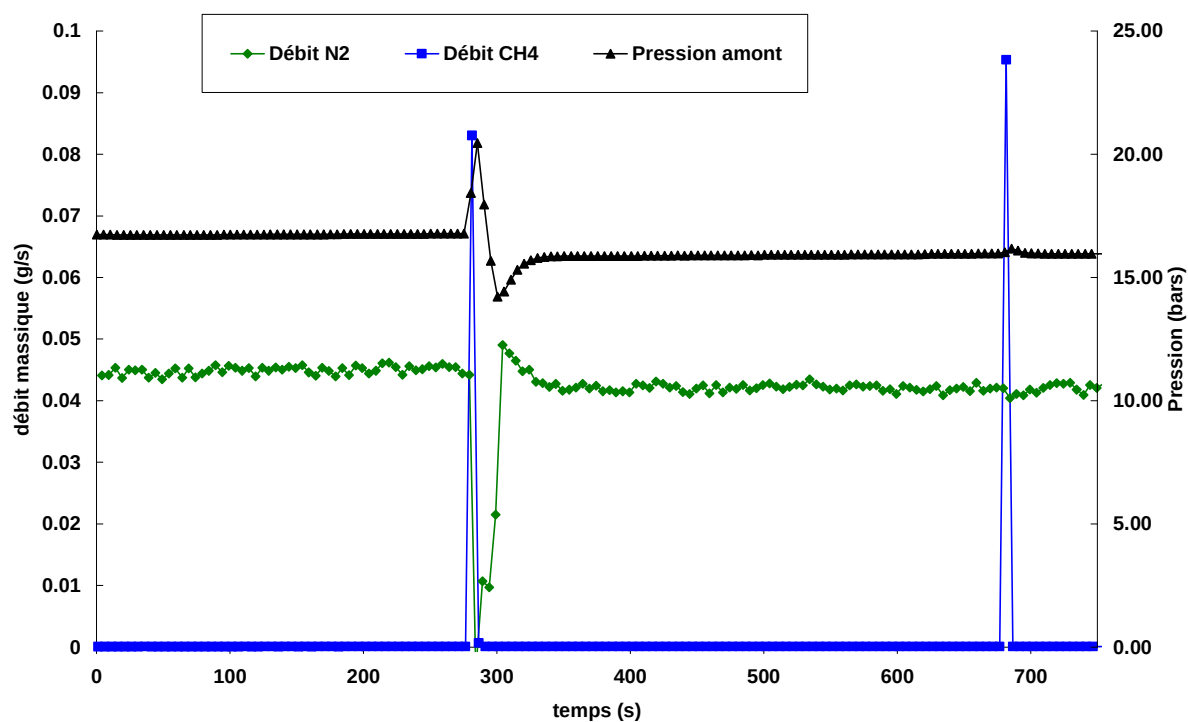


Figure 140 : Influence d'une injection de méthane sur la mesure des débits et de la pression

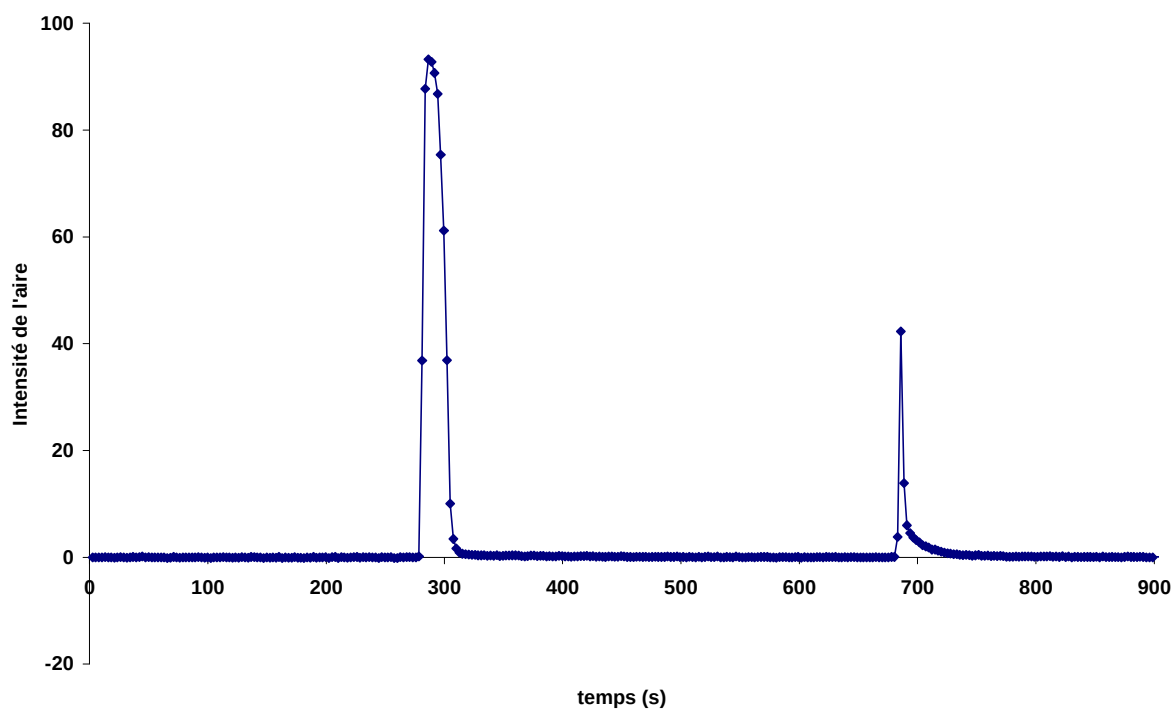


Figure 141 : Influence de l'injection de méthane sur le signal mesuré par infrarouge

La vanne est ouverte une première fois entre 277 et 283 secondes. Cette impulsion de méthane entraîne une augmentation de la pression jusque 20 bar environ ce qui a pour effet de fermer le clapet anti-retour de la voie azote d'où la chute de débit de celui-ci. Ces variations apparaissent immédiatement à partir du moment de l'ouverture de la vanne. Une fois cette vanne fermée, le débit de méthane chute à une valeur nulle immédiatement, alors que la pression chute à une valeur inférieure à la consigne de départ puis remonte progressivement vers une valeur intermédiaire en une cinquantaine de secondes environs. Le débit d'azote remonte progressivement sur une base de temps similaire. La dynamique d'ouverture et de fermeture de la vanne d'injection du méthane est plus rapide que la dynamique de stabilisation du flux après fermeture de cette vanne, c'est-à-dire de la vidange du réservoir par la vanne en aval du système (vanne de régulation de pression). Après fermeture de la vanne, la diminution du signal de méthane dure une cinquantaine de secondes avant stabilisation à zéro de la valeur. Ceci correspond au renouvellement du banc d'essai.

L'aire du signal infrarouge augmente pratiquement instantanément à l'ouverture de la vanne. Cela a pu être observé visuellement à l'écran. Par le calcul, le temps de séjour estimé est d'environ 0,15 seconde (en considérant 1 mètre de tube en 1/8 de pouce, 1 mètre de tube 1/4 de pouce et une masse volumique de méthane de 0,68 kg/m³ (à 1 bar et 15°C)). Il ne sera donc pas possible d'estimer expérimentalement le temps de séjour d'un gaz avec le spectromètre IRTF car sa fréquence d'acquisition n'est pas suffisante (maximum 1 à 2 Hz). Mais ce n'est pas l'objectif de cette étude.

Un second test d'injection de méthane (entre 671 et 681 s) est réalisé cette fois avec une pression de gaz similaire à celle d'azote dans le dispositif expérimental. Le méthane est injecté à la même pression que l'azote, ce qui ne modifie pas la pression dans le système et le débit d'azote (Figure 140). Pendant l'ouverture de la vanne, le débit de méthane atteint environ 0,095 g.s⁻¹. Le débit d'azote étant constant à 0,042 g.s⁻¹ environ, la fraction massique de méthane représente environ 69% dilué dans l'azote. Cette dilution a un impact sur l'aire des bandes d'absorption du méthane mesurée en spectroscopie infrarouge (Figure 141). La valeur atteinte de l'aire est plus faible que pour l'échelon précédent. Cependant l'élimination totale du méthane après fermeture de la vanne est identique et vaut environ 50 s. Ce temps est lié à la purge du système donc au débit d'azote uniquement pour la configuration d'essai donnée.

Pour conclure sur ce test, il ne sera pas possible d'obtenir expérimentalement le temps de séjour du méthane dans le dispositif expérimental, car les temps de séjour estimés par le calcul sont beaucoup trop faibles (0,15 s) par rapport à la fréquence d'échantillonnage du

spectromètre IRTF. Cependant il a pu être observé qu'il était réalisable de pouvoir injecter du méthane dans le dispositif sans perturber le débit d'azote. Cela permettra d'assurer les tests d'étalonnage du spectromètre. De plus pour des débits d'environ $0,04 \text{ g.s}^{-1}$ d'azote, le temps de purge du système est estimé à environ 50 s, ce qui n'est pas négligeable. Il est très rapide de remplir le dispositif de méthane, mais beaucoup moins de le vidanger.

Pour estimer le temps de séjour de l'hydrocarbure au cours de la pyrolyse, il ne semble finalement pas possible d'injecter une impulsion de méthane ou d'azote. En effet, un glissement risque d'apparaître entre les phases. Le gaz injecté devrait également être neutre pour éviter sa disparition au cours du processus. La solution envisagée serait de dissoudre un traceur dans le carburant d'étude et d'injecter ce mélange à un instant donné. Cependant, ceci nécessite du matériel et des adaptations qui n'ont pu être réalisées au cours du travail de thèse.

2.2. Optimisation des paramètres d'acquisition

Il est important d'étudier l'influence des paramètres principaux d'acquisition dans la mesure où ceux-ci agissent directement sur le temps d'acquisition. L'objectif de l'étude transitoire est de suivre l'évolution du signal infrarouge en fonction d'un événement bref ou progressif qui interviendrait dans le phénomène de pyrolyse. Pour cela il est indispensable d'avoir un temps d'acquisition le plus court possible sans dégrader le signal. La vitesse de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre est utilisée à son maximum ($6,329 \text{ cm.s}^{-1}$). Cela justifie l'utilisation du détecteur MCT qui possède un temps de réponse beaucoup plus rapide (Annexe 6). Les paramètres qui interviennent dans la qualité du spectre sont le nombre de balayages et la résolution. Il serait également intéressant de pouvoir agir sur l'intensité incidente du faisceau infrarouge afin de réduire le phénomène de bruit et de transmission nulle (la conversion en absorbance passe par un logarithme). Pour cela il faudrait augmenter l'intensité du signal IR incident en agissant sur la source IR, ou sur l'ouverture du diaphragme, or celui-ci est réglé automatiquement sur une ouverture maximale qui ne peut pas être dépassée.

2.2.1. Influence du nombre de balayages

Le nombre de balayages agit proportionnellement sur le temps d'acquisition. Il s'agit donc d'un paramètre à considérer pour fonctionner en transitoire. Plus ce nombre est faible, et plus l'acquisition d'une mesure se fait rapidement. Or il ne faut pas que la rapidité d'acquisition se fasse au détriment de la qualité du signal obtenu. L'influence du nombre de balayages est donc étudiée. L'acquisition de quatre spectres d'absorption infrarouge du méthane est réalisée avec différents nombres de balayages (1, 2, 4 et 16). La diminution du nombre de balayages translate légèrement la ligne de base vers le haut et interfère très peu sur l'intensité des bandes d'absorption (Figure 142). L'intérêt de cette faible influence est qu'il sera possible d'acquérir un spectre avec un seul balayage sans trop nuire à sa qualité, et donc de pouvoir diminuer grandement le temps d'acquisition.

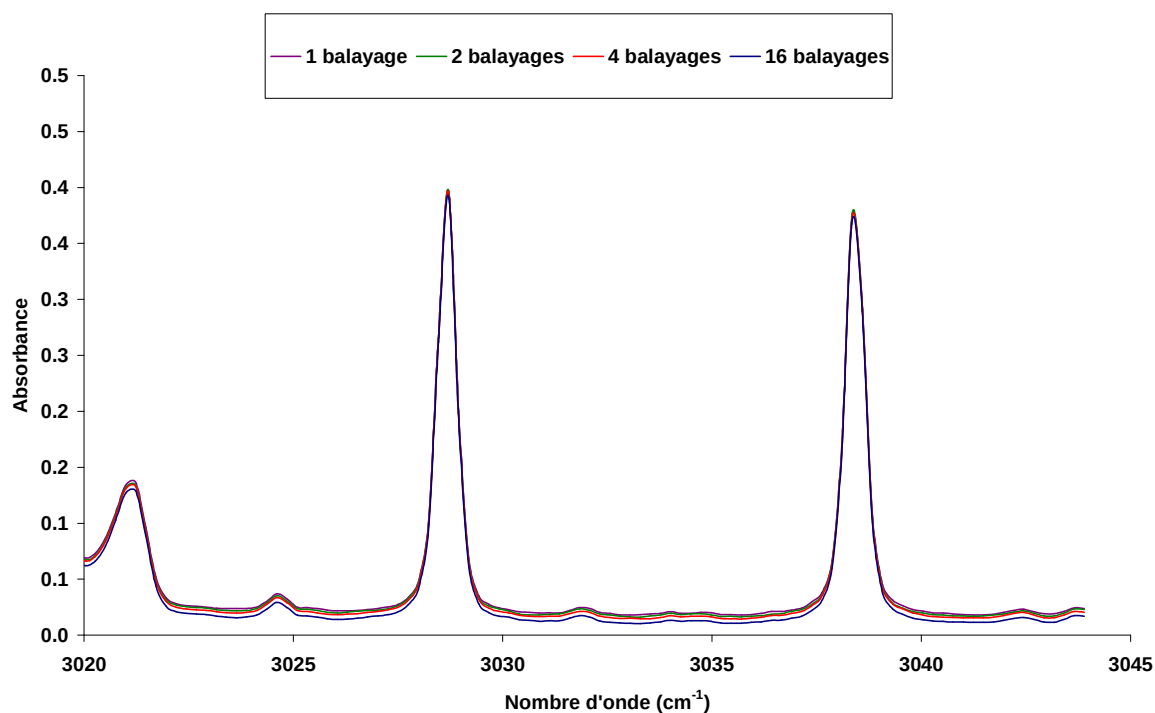


Figure 142 : Spectre infrarouge du méthane pour 1 balayage (en rouge), 2 balayages (en vert=), 4 balayages (en bleu ciel) et 16 balayages (en bleu foncé)

Il est possible de montrer cette faible influence sur le calcul de l'aire de la bande d'absorption comprise entre 3026 et 3031 cm⁻¹. Deux mesures sont données dans le tableau 50.

La première correspond à l'aire mesurée entre une absorbance nulle (ordonnée valant zéro) et le signal de l'absorbance (aire brute), et la deuxième correspond à l'aire corrigée entre la ligne de base du signal et l'absorbance (aire corrigée).

Nombre de balayages	Aire brute	Aire corrigée
16	0,312	0,248
4	0,332	0,248
2	0,339	0,247
1	0,345	0,244

Tableau 50 : Influence du nombre de balayage sur la mesure de l'aire d'une bande d'absorption du méthane

Les résultats obtenus sur l'aire brute (variation de près de 10 %) confirment le décalage du spectre vers le haut lorsque le nombre de balayage diminue. Au contraire, la mesure de l'aire corrigée (variation de moins de 2 %) avec une ligne base, varie très peu. L'influence du nombre de balayage sur l'aire d'un pic est faible. Cela est très important pour la phase de quantification. Il sera donc possible d'utiliser un seul balayage, pour fonctionner le plus rapidement possible mais sans altérer le spectre infrarouge.

2.2.2. Influence de la résolution

La résolution⁶ est un paramètre important en spectroscopie IRTF. L'acquisition de spectres du méthane à pression constante est réalisée avec une résolution de 0,5 cm⁻¹, 1 cm⁻¹, 2 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ et 6 cm⁻¹ (Figure 143). Lorsque la résolution se dégrade, c'est-à-dire quand la valeur augmente, les raies d'absorption s'élargissent et l'intensité diminue. La résolution a un impact direct sur la qualité du spectre.

⁶ La résolution quantifie la définition d'un spectre, c'est l'intervalle d'acquisition sur trois points du spectre. Plus sa valeur numérique est faible, meilleure est sa résolution car plus il y a de mesures donc de points pour décrire un pic.

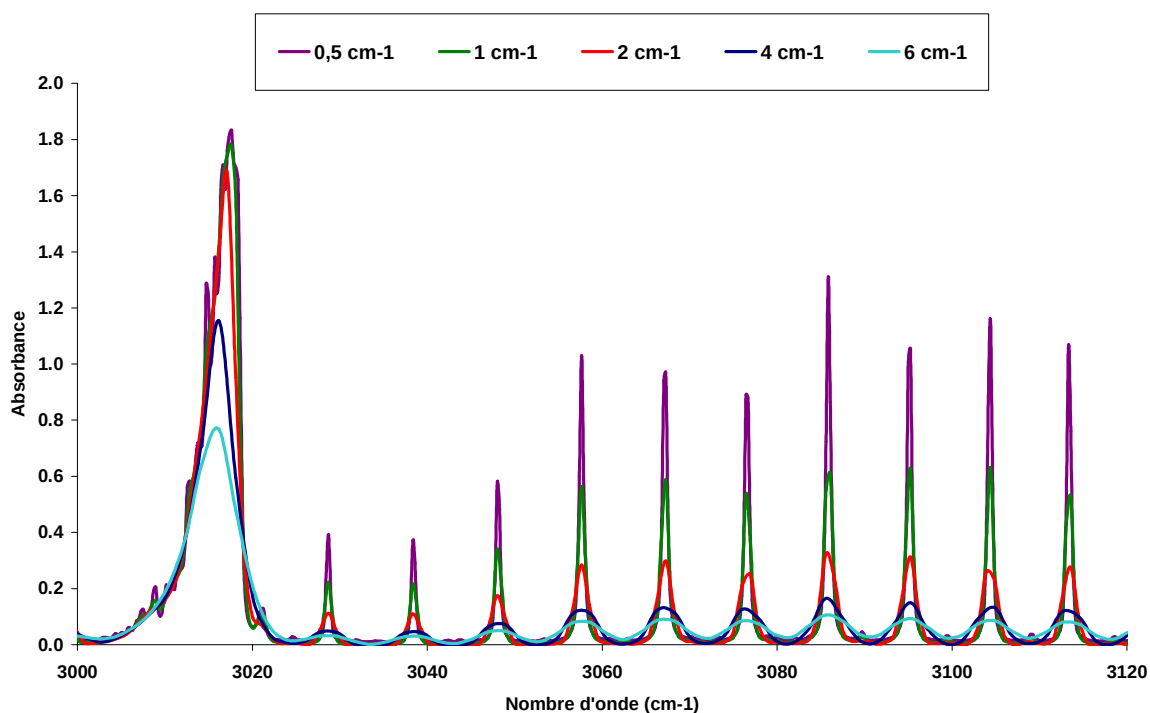


Figure 143 : Influence de la résolution sur le spectre infrarouge du méthane à pression constante

L'influence sur l'aire des bandes d'absorption est conséquente (Tableau 51). Lorsque la résolution augmente, l'aire mesurée augmente. Cela signifie que pour des résolutions faibles, il y a de la perte d'information au niveau du signal infrarouge. Il est donc important de ne pas trop baisser la résolution. La valeur utilisée pour les études en transitoire est celle de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Cela permet de maintenir un temps d'acquisition acceptable et de plus il s'agit de la même résolution que les études présentées jusqu'à maintenant.

Résolution (cm^{-1})	Aire brute	Aire corrigée
6	0,486	0,342
4	0,515	0,502
2	0,588	0,559
1	0,724	0,657
0,5	0,925	0,776

Tableau 51 : Influence de la résolution sur la mesure de l'aire d'une bande d'absorption du méthane

2.3. Principe de la gamme d'étalonnage

Dans ce paragraphe, il est montré la proportionnalité entre l'aire du signal infrarouge et la quantité de méthane en transitoire en présence de variations brusques de pression et de débit. Un débit d'azote est maintenu dans le dispositif expérimental et différents échelons de méthane sont appliqués. La mesure est effectuée sur les débits des deux gaz, avec une pression totale variant entre 8 bar et 13 bar, et sur l'aire du signal entre 3000 et 3200 cm^{-1} des spectres acquis en fonction du temps. La figure 144 présente l'évolution de l'aire mesurée. Le signal infrarouge mesuré suit parfaitement les évolutions du débit de gaz. Lorsque le débit de méthane chute, la fraction molaire et la pression partielle de celui-ci diminuent, donc cela entraîne une diminution de l'aire du spectre infrarouge. Et inversement, lorsque la quantité de méthane augmente, l'aire de la bande spectrale augmente.

Cette vérification du comportement infrarouge d'un écoulement transitoire montre qu'il est faisable de suivre sur l'analyse en spectroscopie infrarouge un échelon de débit de gaz (phénomène transitoire). Ainsi il est possible de réaliser une méthode de quantification des gaz en ce basant sur cette méthode de variation de débit en réalisant une gamme de dilution dans l'azote, donc une gamme d'étalonnage. C'est ce qui est présenté au paragraphe 3 suivant.

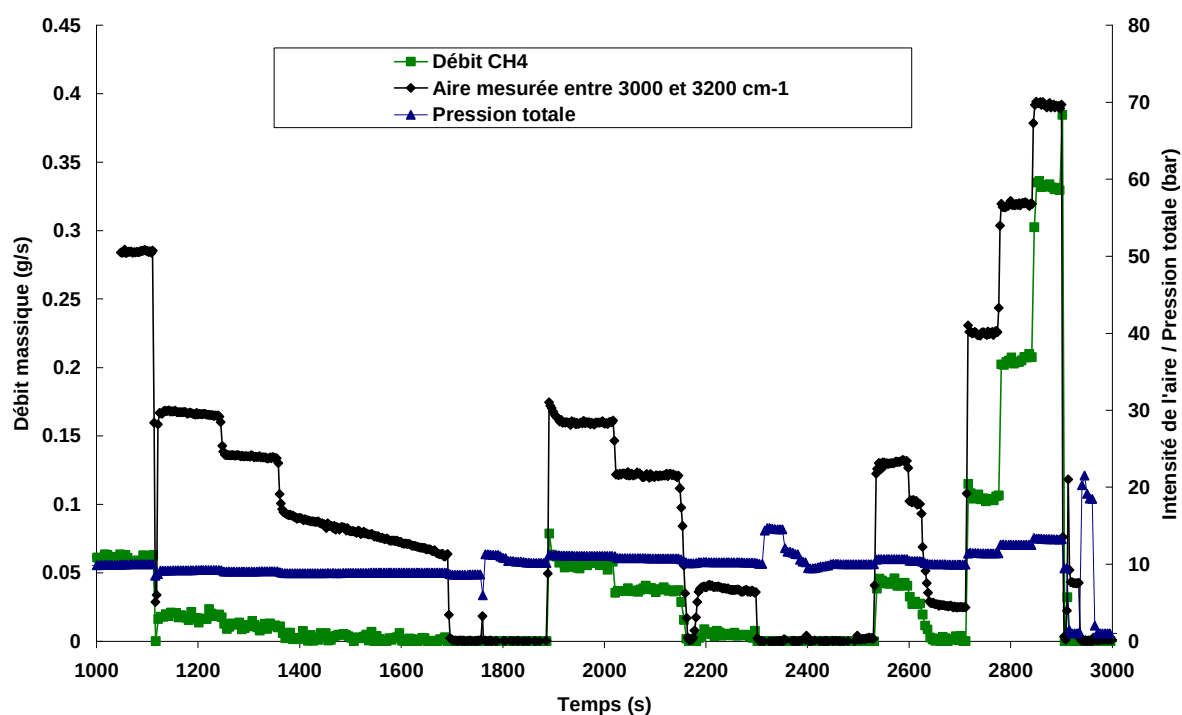


Figure 144 : Influence des échelons de méthane sur l'aire de la bande d'absorption du gaz en spectroscopie infrarouge

3. Etalonnage en gaz du dispositif

3.1. Choix des zones de quantification

La sélection des zones s'effectue de la même manière que pour le chapitre 2, c'est-à-dire qu'il s'agit de superposer les spectres de référence de chaque gaz à quantifier et de délimiter des bandes d'absorption pour lesquelles ces composés absorbent tout en limitant les interférences (Figure 145).

Il faut rappeler que le choix des zones est très limité à cause de la coupure du signal en dessous de 1600 cm^{-1} due à la nature des hublots de la cellule (hublot en saphir). Il n'est donc pas possible de sélectionner autant de zones sans interférences comme cela a pu être le cas avec la première méthode sur les gaz.

Dans le cas du propylène, il est possible de déterminer une zone de quantification propre à ce gaz entre 1760 cm^{-1} et 1930 cm^{-1} . Pour les autres composés il est facilement observable qu'il n'y a pas de bandes d'absorption spécifiques à un seul gaz. Il faut donc sélectionner des zones entre 2400 et 3400 cm^{-1} en tenant compte des interférences ou en les négligeant si elles sont faibles. La zone choisie pour le méthane correspond à une raie latérale comprise entre 3160 et 3170 cm^{-1} . Sur cette zone, l'interférence du propane et du propylène est minimale, et l'éthane n'interfère pas. Pour le propane la zone entre 3300 et 3380 cm^{-1} est choisit car les interférences des autres espèces sont faibles. Dans le cas de l'éthane il n'est pas possible de déterminer une bande avec de faibles interférences. Celle qui est retenue correspond à la zone comprise entre 2700 et 2790 cm^{-1} . Sur cette zone il faut donc tenir compte de l'interférence de tous les autres composés.

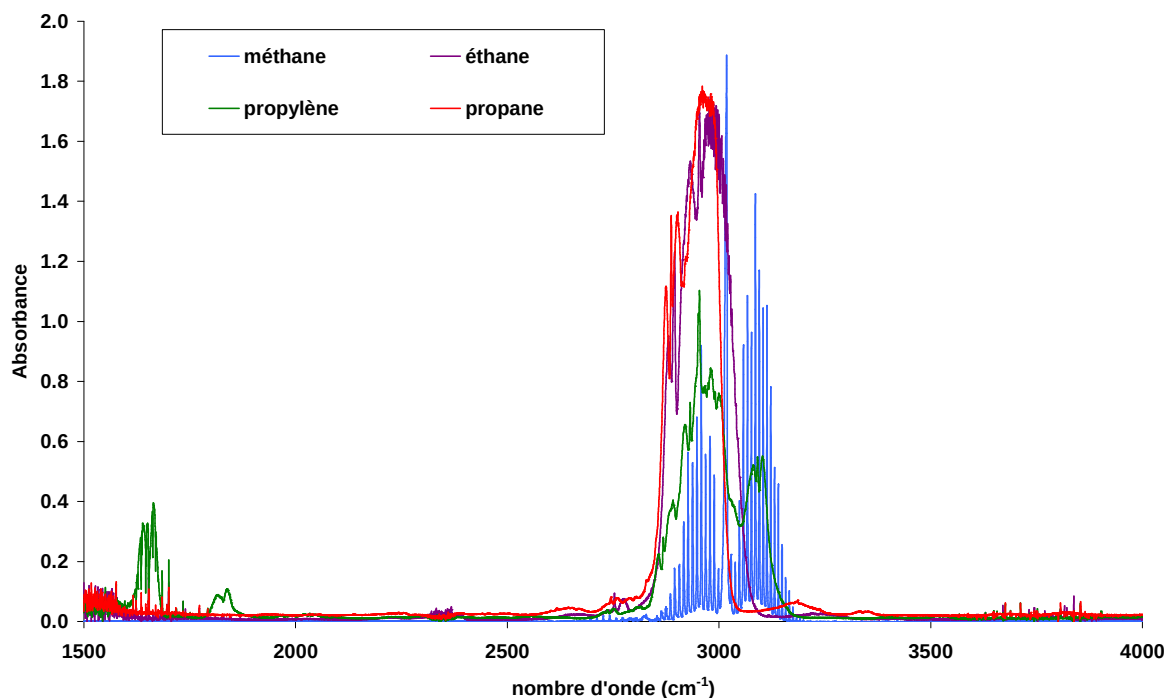


Figure 145 : Spectres de référence des composés gazeux quantifiés

	zone méthode gaz déporté (cm ⁻¹)	zone méthode cellule (cm ⁻¹)
méthane	1300-1310	3161-3170
éthane	820-825 1529-1533	2700-2790
propylène	1640-1650	1766-1933
propane	2860-2890	3300-3380

Tableau 52 : Répartition des zones de quantification entre les deux méthodes étudiée

Lorsque l'on compare les zones utilisées pour la première méthode de quantification (Tableau 52 colonne de gauche), c'est-à-dire la méthode présentée au chapitre 2, la majorité des bandes sélectionnées sont comprises dans la gamme spectrale 800-1700 cm⁻¹. Or cette région n'est pas accessible pour la nouvelle méthode avec la cellule dans le banc annexe. Il faut donc envisager un problème de faisabilité pour cette méthode. La moitié de la gamme spectrale utile est coupée, il est donc possible que cette deuxième méthode ne fonctionne pas car certaines bandes d'absorption ne sont pas utilisables. **Le travail est poursuivi à titre prospectif principalement.**

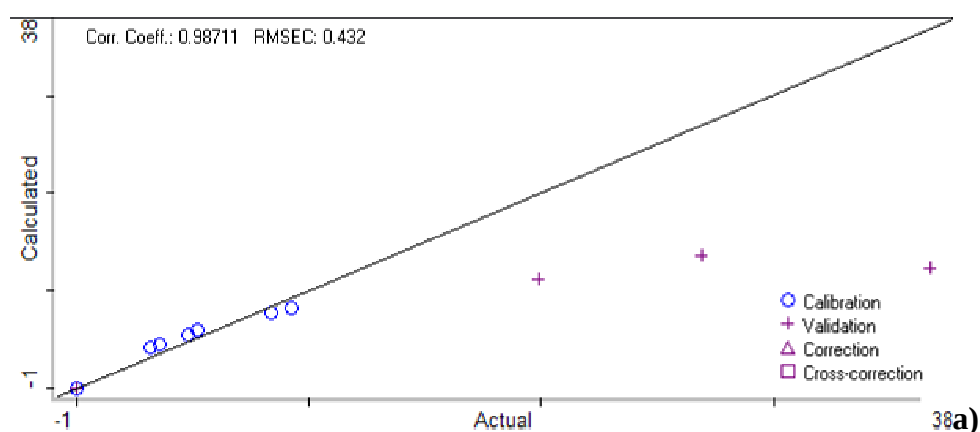
3.2. Conceptions de la méthode de quantification

Un débit d'azote est créé dans le banc expérimental à une pression donnée. Puis un flux de gaz à étalonner est appliqué à différents débits afin d'obtenir une gamme de dilution qui est exploitée en terme de fraction molaire après calcul sur la base des débits massiques mesurés. Une acquisition en temps réel des spectres infrarouge permet d'extraire des spectres de références lors de paliers stables en débit.

Le méthane, l'éthane, le propane et le propylène ont pu être étalonnés de cette manière. La méthode d'étalonnage utilisée reste la même que celle présentée au chapitre 2. Il faut cependant revoir les zones de quantification car la plage de mesure n'est plus la même. L'étalonnage de chaque gaz a été tout d'abord traité séparément des autres. Les droites de calibrations de chacun des gaz sont présentées dans les Annexe 13.

Le problème qui existe entre ces gaz est lié aux interférences des bandes d'absorption, comme il a été montré au paragraphe 3.1. C'est pourquoi il n'est pas envisagé de fonctionner avec une méthode de quantification pour chaque gaz. Il faut créer une méthode qui tienne compte de tous les composés en même temps. C'est l'opération qui est à présent réalisée. La méthode est créée à partir des données existantes sur chaque espèce puis étape par étape afin de faciliter le travail et de minimiser les erreurs.

Les zones de quantification sont choisies en superposant les spectres infrarouges des quatre espèces et en sélectionnant des régions où il y a le moins d'interférence. Cependant cette opération est délicate dans la mesure où la gamme spectrale d'analyse est réduite par la présence des fenêtres en saphir. Les zones choisies correspondent à des bandes de faible intensité, ou bien des zones où sont prisent en compte les interférences. Ensuite la méthode de calibration est appliquée et les régressions obtenues sont présentées figure 146.



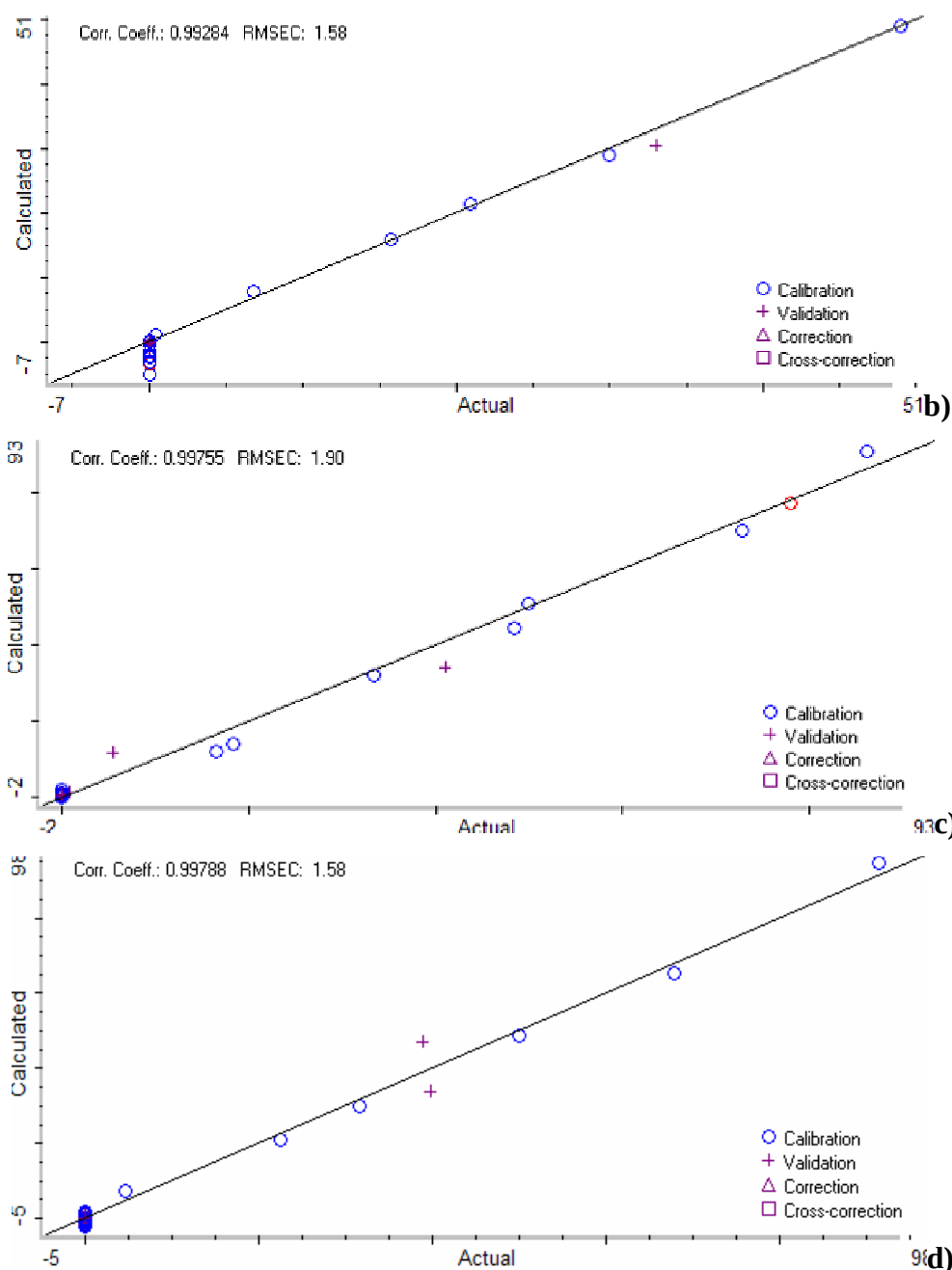


Figure 146 : Points de calibration de la méthode avec méthane (a), éthane (b), propylène (c) et propane (d)

Certains points, étant trop éloignés de la droite de calibration, ont dû être exclus du calcul de régression. Ils sont symbolisés par un symbole + sur les graphiques et sont utilisés comme points de validation. Si l'on compare ces droites à celles obtenues en Annexe 13 on constate des écarts d'alignement de points. Les interférences des bandes d'absorption des gaz augmentent les erreurs de calibration. Les coefficients de corrélation sont donc globalement moins bons (Tableau 53). En comparant également les coefficients de la nouvelle méthode

avec ceux de la première méthode (chapitre 2 et 3), on observe de moins bons résultats pour la nouvelle méthode.

	Méthode gaz déportés (chapitre 2 et 3)	Méthode gaz globale banc annexe (chapitre 4)	Méthode gaz seul banc annexe (annexe 13)
méthane	0.9994	0.98711	0.98313
éthylène	0.99974	-	-
éthane	0.99758	0.99284	0.99957
propylène	0.99927	0.99755	0.99957
propane	0.99329	0.99788	0.99931

Tableau 53 : Coefficient de corrélation de l'étalonnage des gaz pour les différentes méthodes

3.3. Influence de la pression totale sur l'évolution des raies d'absorption des gaz

La méthode présentée a été conçue pour des pressions d'étalonnage variées, allant de 6 bar environ pour le propane et le propylène (gaz liquéfiés), à 12 bar environ pour le méthane. Ces pressions ont été choisies pour se rapprocher au mieux des conditions de pyrolyse du n-dodécane les plus proches présentées au chapitre 3, c'est-à-dire environ 10 bar.

Au cours de la conception de la méthode de quantification, les gaz étalonnés sont dilués dans l'azote. La fraction molaire est calculée à partir des débits mesurés sur la voie du gaz et celle de l'azote. Il est alors possible de calculer la pression partielle de gaz présente dans la cellule de mesure. Il est possible d'observer le phénomène d'évolution des raies d'absorption présenté au paragraphe 2.1.1 [62] sur l'influence de la pression. Il se trouve que pour une pression partielle identique du composé gazeux (nombre constant de molécules actives), et lorsque la pression totale augmente, le profil de la raie suit un profil dit de Lorentz (voir chapitre 1 paragraphe 3.3), donc la raie s'élargie mais l'absorbance diminue. Dans le cas du HF étudié par Occelli et al. [62], l'absorbance augmente entre 0 bar et 3 bar absolue environ puis elle diminue lorsque la pression totale augmente (Figure 138).

Dans le cas de l'éthane par exemple, il est possible d'observer ce phénomène en comparant l'acquisition d'un spectre avec 100% du gaz à 1 bar dans la cellule et une autre acquisition avec 1 bar de pression partielle d'éthane pour une pression totale supérieure d'environ 10 bar (Figure 147).

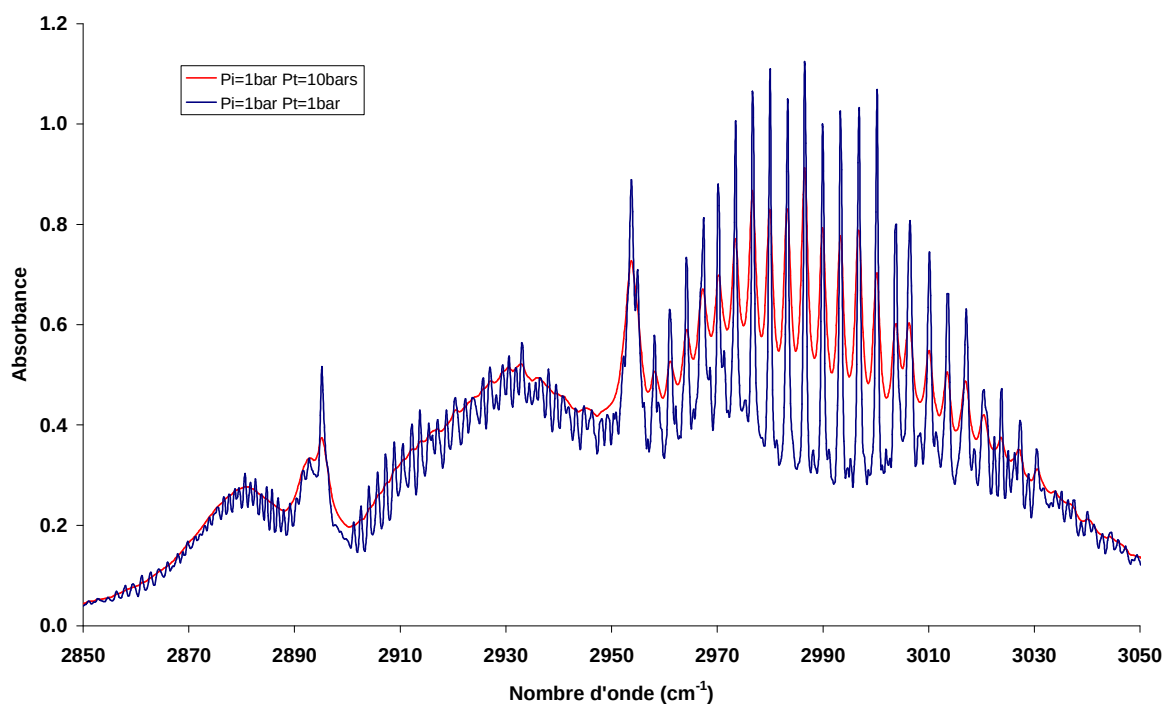


Figure 147 : Influence de la pression totale sur l'évolution des raies d'absorption de l'éthane à pression partielle constante

Au final, sur les plages de pressions envisagées, l'évolution de l'absorbance des composés gazeux n'est pas linéaire. Elle dépend de la pression partielle du gaz étudié, mais aussi de la pression totale. L'absorbance augmente linéairement (sur une plage de pression qui dépend du gaz étudié) si la concentration est constante, mais lorsque celle-ci varie, l'absorbance n'évolue plus linéairement et peut baisser lorsque la pression totale augmente.

Il faut donc envisager de tracer l'évolution de l'absorbance d'une raie servant à la quantification en fonction de la pression totale pour chacun des gaz et de s'en servir pour interpréter le signal à analyser. De plus les conditions de pression et de température devront être le plus proche possible des conditions expérimentales à analyser.

Des tentatives infructueuses de corrections de méthode sont présentées dans les Annexe 14.

4. Application à un flux de n-dodécane décomposé

4.1. Conditions d'essai

Un écoulement d'hydrocarbure chauffé circule dans la cellule de mesure et est analysé par spectroscopie infrarouge en fonction du temps. Un flux de n-dodécane avec un débit initial moyen de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ est réalisé à une pression de 10 bar environ. Le réacteur tubulaire placé dans le four est un tube en titane d'une longueur de 1 mètre avec un diamètre interne de 4,5 mm et un diamètre externe de 6,35 mm. Une fois l'écoulement stabilisé, une rampe de température de 10°C par minute est appliquée depuis la température ambiante jusque 750°C (Figure 148) avant maintien.

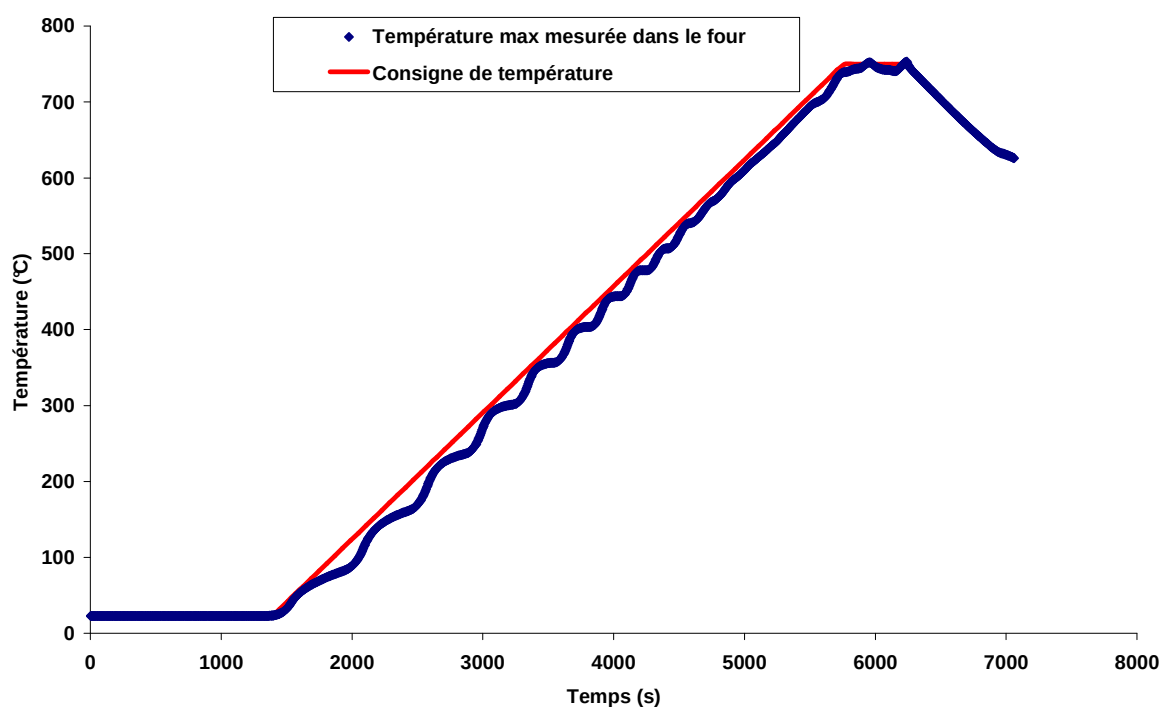


Figure 148 : Consigne et mesure de la température dans le four

La régulation en température du four est bien visible avec les oscillations de la mesure. Celles-ci sont importantes pour les basses températures, puis lorsque la température est plus élevée, les oscillations diminuent pour finalement s'estomper à partir de 600°C environ. Un décalage entre la rampe de la consigne de température et la mesure est également observé. Cela est dû au fait que la régulation du four est réalisée au niveau des éléments chauffants, alors que la mesure de la température maximale est effectuée dans le tube de travail du four. Cet écart varie entre 12 et 20°C au-delà de 600°C, et il varie entre 18°C et 38°C en dessous.

4.2. Evolution du signal infrarouge

4.2.1. Mesures brutes et résultats de quantification directe

Le spectre infrarouge du fluide est acquis en fonction du temps. L'acquisition IRTF de cet essai est présentée pour exemple sur la figure 149.

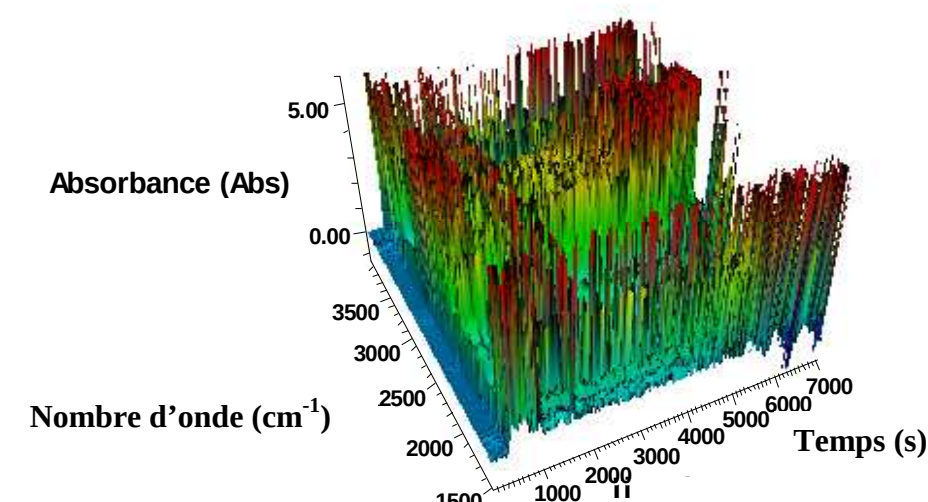


Figure 149 : Image 3D de l'acquisition des spectres infrarouges du fluide décomposé

Lorsque le fluide est entièrement liquide en sortie du procédé, le signal obtenu est largement saturé sur les bandes fortement absorbantes de l'hydrocarbure, c'est-à-dire entre 2600 et 3200 cm^{-1} (Figure 150). De plus le bruit du signal est important sur les régions saturées mais aussi sur les régions d'absorption de l'eau et du dioxyde de carbone.

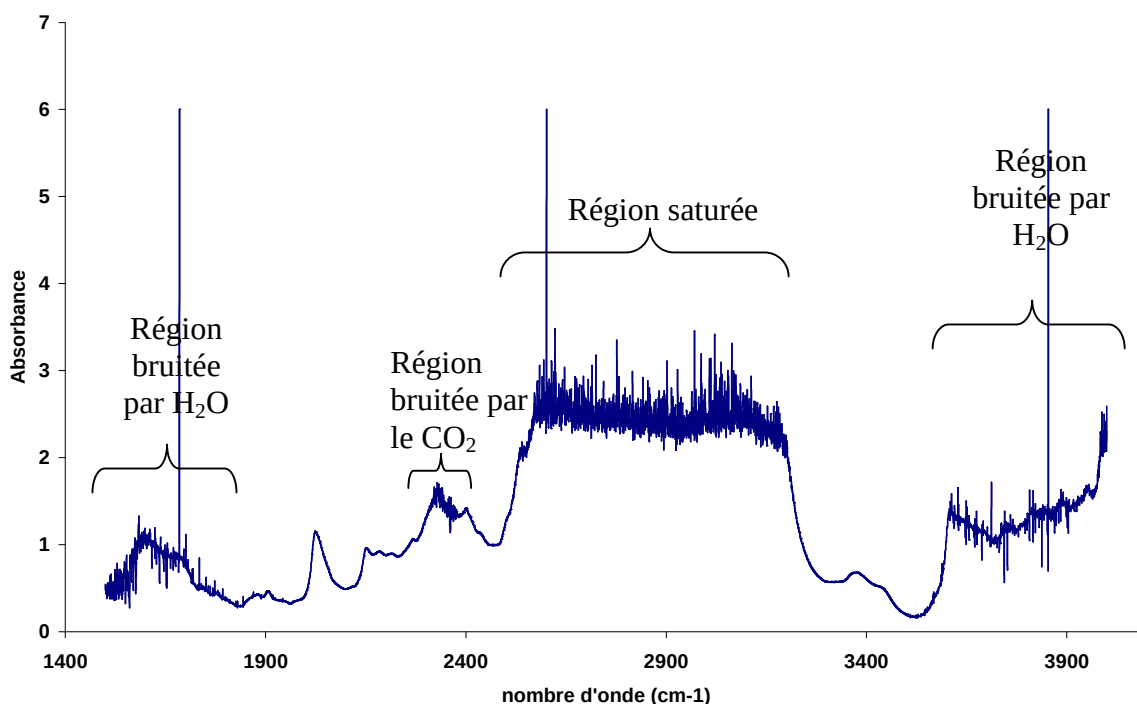


Figure 150 : Spectre du n-dodécane liquide avant le début de la rampe de température

Au cours de la montée en température du four, vers 5161 s soit 600 °C dans le four, des produits de pyrolyse gazeux apparaissent et à ce moment là, le signal infrarouge est fortement modifié par la présence du gaz (Figure 151). Les spectres sont présentés en transmission afin de s'affranchir du bruit du signal observé lorsque le spectre est converti en absorbance. Il faut donc observer le spectre comme si il était renversé. **L'aire de la bande qui est exploitée dans ce paragraphe est celle comprise entre 100% de transmission et la courbe.**

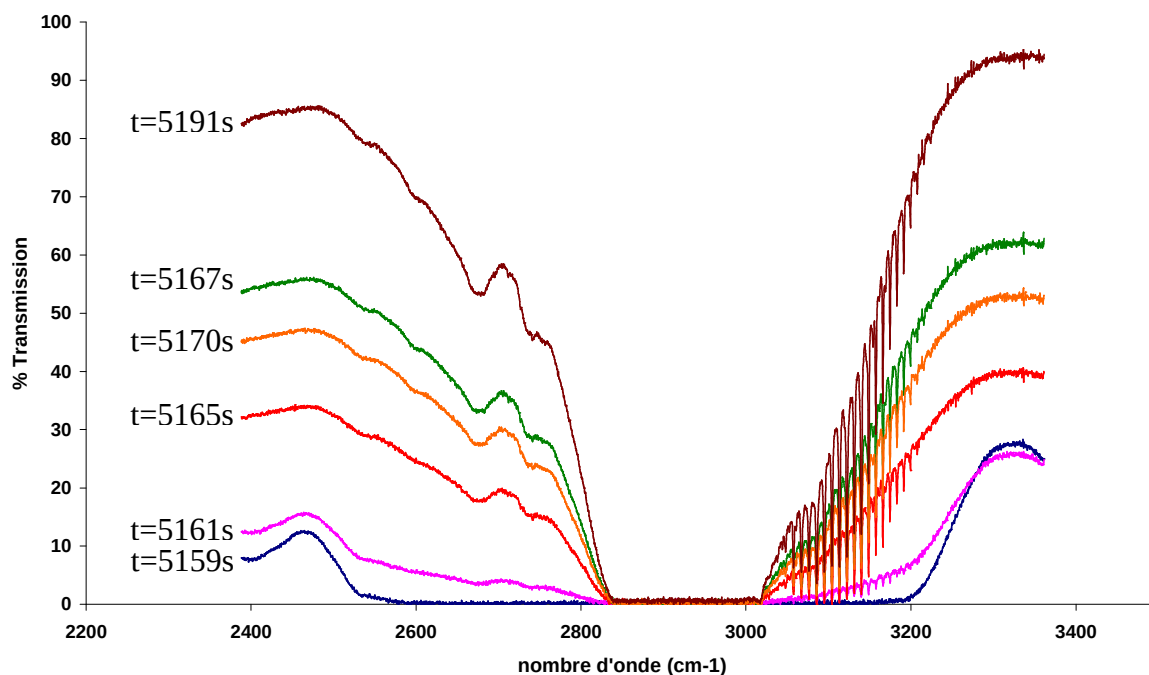


Figure 151 : Influence de la gazéification sur le spectre d'absorption du fluide décomposé

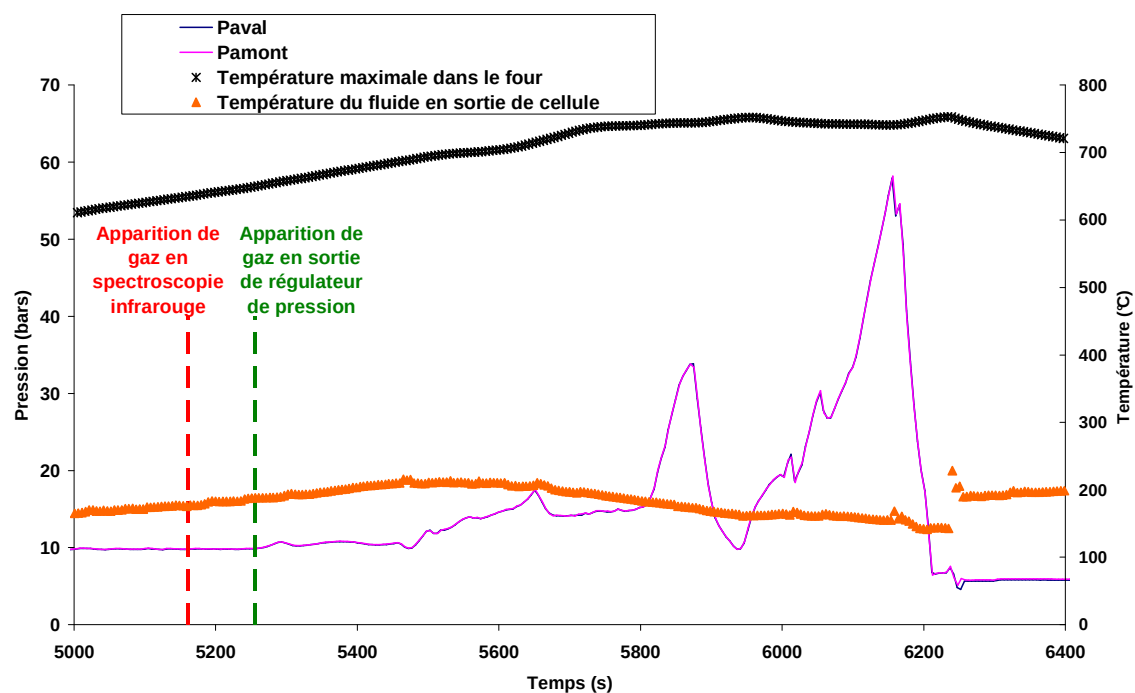
L'aire de la bande comprise entre 2600 et 3200 cm^{-1} diminue donc lorsque le temps augmente. Cela signifie que la transmission du fluide est moins importante, il y a donc moins de liquide. De plus entre 3000 et 3200 cm^{-1} apparaît des raies caractéristiques d'absorption du méthane, synonyme d'un phénomène de pyrolyse. Ce changement intervient entre la courbe bleue et la courbe rose, c'est-à-dire entre 5159 s et 5161 s. A ces temps correspond une température maximale mesurée dans le four d'environ 635°C. Or, il a été montré dans le chapitre 3 (paragraphe 1.3.) que la gazéification du n-dodécane était négligeable jusque 600°C environ et qu'au palier de 650°C, le taux de gazéification augmentait jusqu'à une valeur d'environ 7,4 %. Cette étude en transitoire montre des résultats cohérents avec ceux obtenus en stationnaire. La température de début de gazéification de 635°C observée dans ce cas là est donc en adéquation avec la fourchette 600-650°C du stationnaire. Compte tenu de la dynamique inconnue des transferts thermiques, la température au sein du fluide est difficilement estimable.

Entre 5159 s et 5191 s, la température mesurée varie de 635°C à 640°C. Or l'aire de la bande d'absorption diminue d'environ 50% entre la même période de temps. Cela signifie qu'un glissement de phase important existe entre les produits de pyrolyse gazeux et les composés liquides. Des "poches" de gaz sont évacuées par à-coups. Il est donc difficile, voir impossible d'estimer ce taux de gazéification. Le taux est habituellement estimé avec la pesée

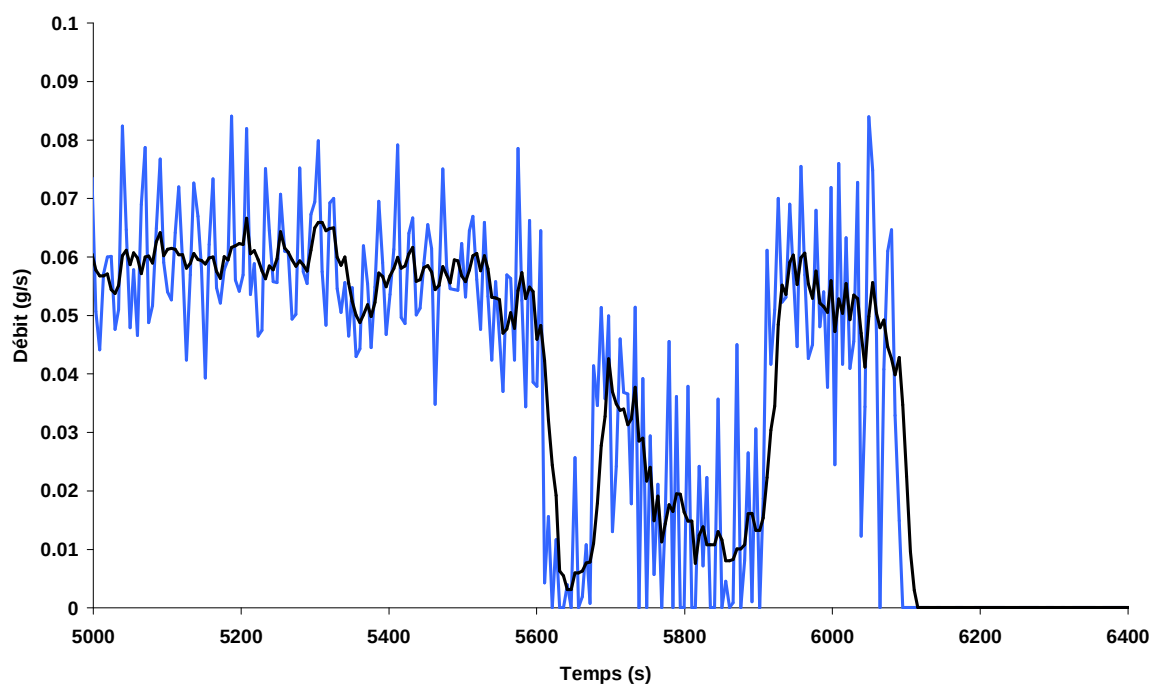
du fluide liquide en sortie de séparateur de phase par rapport à la masse initiale d'hydrocarbure liquide injecté dans le procédé. Celui-ci est calculé sur un palier stable de l'expérimentation sur plusieurs dizaines de minutes. Or ici, la dynamique de la pyrolyse est bien trop rapide. D'après la mesure des pressions pendant la manipulation, la période de temps entre l'apparition en spectroscopie infrarouge de la gazéification et les irrégularités d'écoulement dues à la pyrolyse et à la formation de coke est très courte. **Ceci limite fortement l'exploitation d'une rampe de température comme la suite de ce paragraphe le montre.**

La première preuve de gazéification, présentée figure 151, intervient vers 5161 s. Sur la figure 152 ce début de gazéification est marqué par la droite en pointillée rouge. Vers 5255 s, les bulles de gaz produites sont observées en sortie de la vanne de régulation de pression (un tube transparent relie le séparateur de phase à cette vanne de régulation). Cela signifie que le temps de séjour de cette phase biphasique entre la cellule de mesure et la vanne de régulation de pression est d'environ 100 s.

A partir de l'apparition du gaz en sortie de régulateur de pression (pointillé vert), la pression subit une évolution irrégulière. Dans un premier temps elle augmente légèrement pour atteindre une valeur de 17,5 bar à 5650 s. Ce phénomène est représentatif d'une augmentation du taux de gazéification dans le dispositif. A partir de ce moment là, des irrégularités fortes et soudaines de débit et de pression apparaissent. Ces phénomènes d'instabilité sont représentatifs d'une activité de forte décomposition et de formation de coke. Cependant, les pertes de charges entre la pression mesurée en amont du four et celle en aval de la cellule de mesure sont négligeable tout au long de l'expérimentation (les courbes rose et bleue se superposent). Ce phénomène est apparu à partir du moment où les réacteurs en titane ont été utilisés. Le coke n'adhérant pas à la paroi du tube, celui-ci est entraîné dans l'écoulement et vient obstruer la vanne de régulation de pression. Le décrochement observable vers 6230 s est le résultat de l'arrêt de l'écoulement de l'hydrocarbure et de la purge du dispositif à l'azote.



a)



b)

Figure 152 : Influence de la gazéification et du phénomène de cokage sur l'écoulement du fluide, pression et température (a), débit mesuré (bleu) et moyenné (noir) (b)

Sur la figure 152 est également représentée l'évolution de la température du fluide en sortie de la cellule de mesure. Tout d'abord celle-ci est faible en comparaison de la température mesurée dans le four. Cela s'explique par la distance entre la position de la cellule et la sortie du four (une dizaine de centimètres) et par l'inertie du bloc mesure. La

température augmente progressivement pour atteindre un maximum vers 5465 s avec une valeur de 216°C, ensuite elle se stabilise et finit par décroître lorsque l'écoulement du fluide devient de moins en moins stable. Plus le débit est faible, plus le fluide se refroidit entre le four et le point de mesure optique. Ce refroidissement peut aussi être dû à une isolation thermique par un dépôt carboné autour du thermocouple.

Cette étude de la pyrolyse de l'hydrocarbure suivant une rampe de température, présente une évolution rapide des phénomènes de décomposition. Tous les phénomènes observés jusqu'à maintenant en plusieurs milliers de secondes sur des paliers de températures en stationnaires, apparaissent ici sur environ 1000 s. Cela entraîne des évolutions particulières sur les mesures en spectroscopie infrarouge du fluide. L'essai est donc très difficilement exploitable. Cependant, il faut retenir que sans moyen de conserver le fluide à l'état supercritique au point de mesure optique, la pyrolyse ne pourra pas être vraiment étudiée par infrarouge et la technique de quantification développée ne reste valable que pour la phase gazeuse après refroidissement et détente des produits (chapitre 2 et 3).

4.2.2. Exploitation prospective des signaux infrarouges

Mais le signal infrarouge reste peut-être exploitable pour obtenir un indicateur de pyrolyse. En effet il est possible de proposer une mesure du taux de gazéification, donc de pyrolyse indirectement, par une mesure sur un intervalle de temps donné où le signal reçu est caractéristique d'un gaz et celui d'un liquide. En effet l'étude réalisée par Gascoin [10] a mis en évidence une relation entre le taux de gazéification et le taux de pyrolyse du n-dodécane (Figure 153).

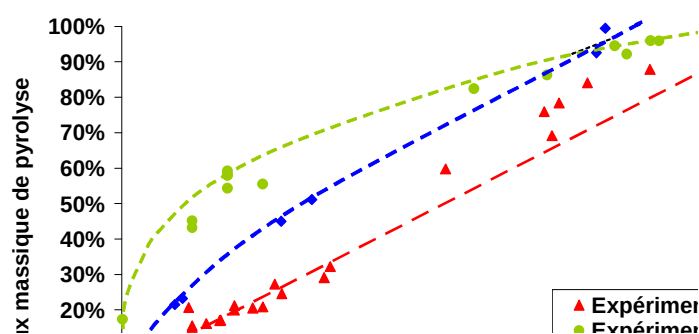


Figure 153 : Relation entre taux de gazéification et taux de pyrolyse [10]

Entre 5200 et 5600 s, l'évolution du signal infrarouge est aléatoire. Dans la cellule de mesure circule un fluide diphasique qui se présente sous une alternance de liquide et de gaz. La zone du spectre facilement exploitable correspond à la région 2400-3400 cm^{-1} (Figure 154). Sur cette gamme il est possible d'identifier les deux phases. La phase majoritaire, qui est celle du liquide, est représentée par la bande principale **saturée** entre 3200 et 2600 cm^{-1} . Le bruit est très important entre 2800 et 3000 cm^{-1} car le liquide absorbe complètement le signal infrarouge. C'est une région comportant également des bandes d'absorption de gaz tels que le propane et l'éthane mais elles sont invisibles car noyées dans celle du n-dodécane liquide. La deuxième phase identifiable correspond aux raies d'absorption du méthane. Il s'agit donc d'une zone représentative de la phase gazeuse.

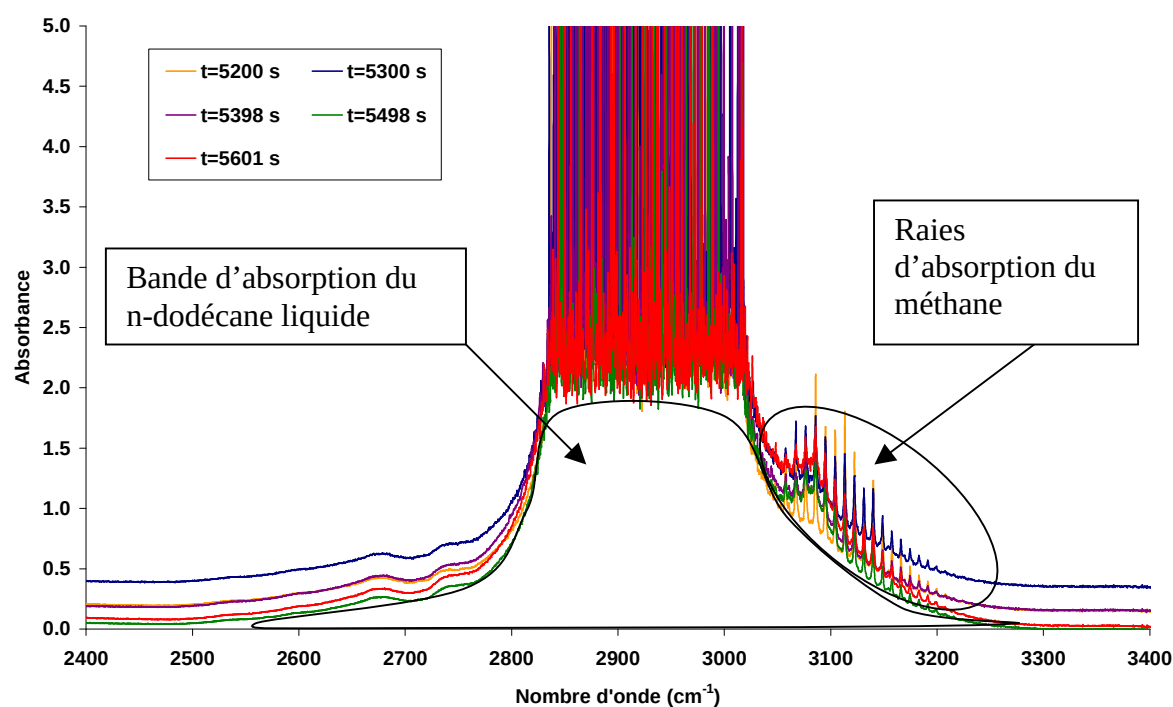


Figure 154 : Evolution du signal infrarouge entre 5200 et 5600s

La mesure infrarouge, étant moins rapide que ce phénomène d'alternance liquide-gaz (un spectre toute les 2,68 s environ), réalise une moyenne du fluide circulant dans la cellule. Il est cependant possible d'observer une tendance pour chaque phase sur cette période de temps (Figure 155). En considérant que la bande d'absorption comprise dans la zone 2600-3000 cm^{-1} est représentative de la phase liquide, il est possible de suivre l'évolution de l'aire de cette bande. Ainsi une information **qualitative** de la quantité de liquide restant dans la cellule peut

être fournie. La même opération est réalisée avec les raies d'absorption du méthane qui sont représentatives en partie de la phase gazeuse.

Dans le cas de la bande représentative de la phase liquide au début de la gazéification (Figure 155a), entre 5200 s et 5350 s, l'aire est très instable et sa valeur oscille entre 450 et 800. Puis à partir de 5350 s, les oscillations sont moins importantes et la valeur moyenne de l'aire diminue progressivement. Elle passe de 700 à 500 environ entre 5350 et 5600 s. Cela induit une diminution de la quantité de liquide dans la cellule au cours de l'avancement de la pyrolyse. Dans le cas de la bande représentative du méthane, la valeur moyenne de l'aire est constante à environ 10 entre 5200 et 5400 s. Puis à partir de ce temps il est possible de voir l'aire de cette bande d'absorption augmenter. La quantité de méthane augmente donc au cours de l'avancement de la pyrolyse. La cause de cette augmentation peut être due à l'augmentation du taux de gazéification, mais aussi à la formation de dépôt carboné qui s'accompagne généralement d'un pic de méthane, composé fortement hydrogéné.

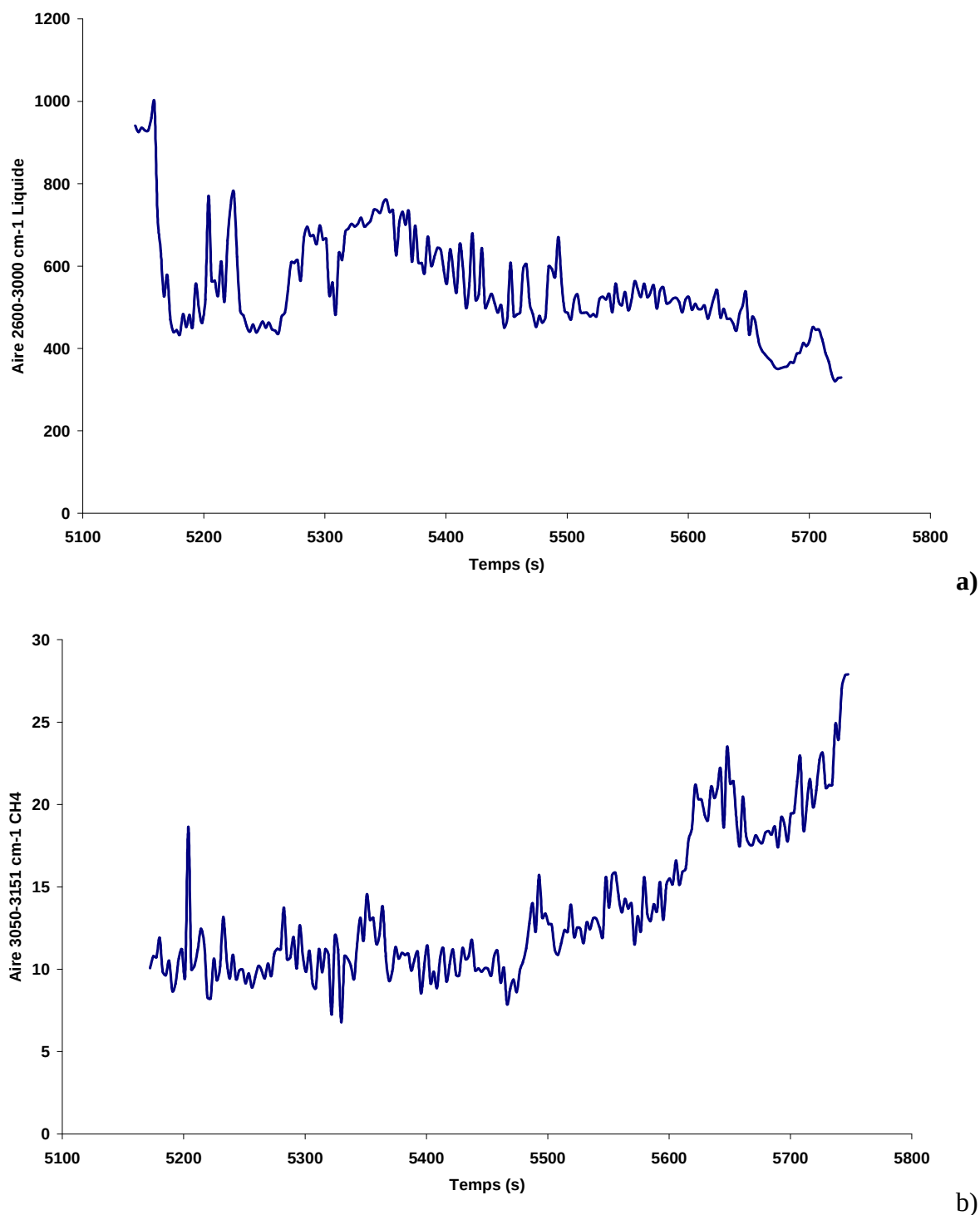


Figure 155 : Evolution de l'aire de la bande représentative du n-dodécane liquide (a), et celle de la bande représentative du méthane (phase gazeuse) (b)

Une exploitation quantitative de ces signaux est proposée. En adimensionnant les aires respectives des signaux attribués aux liquides et aux gaz par leur intervalle d'intégration (en cm⁻¹), le taux de gazéification est calculé par le signal des gaz divisés par la somme des signaux (Figure 156). Les points des essais stationnaires (chap3, paragraphe1.3.1.) sont notés

sur la courbe. Une évolution remarquable est observée et semble donner un résultat quantitatif plausible bien que le choix assez arbitraire des bandes influe fortement et directement sur ce résultat. **Bien sur ce point reste à approfondir davantage mais présente une piste de travail intéressante.**

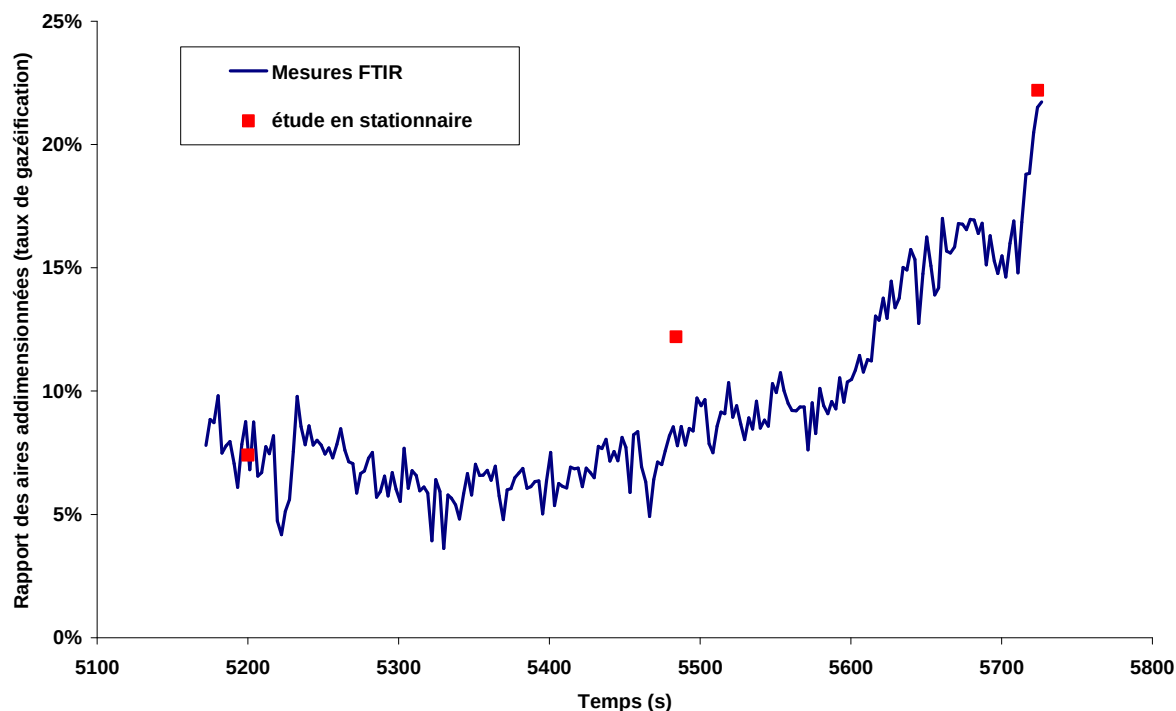


Figure 156 : Comparaison du taux de gazéification dans le cas transitoire avec le cas stationnaire

Enfin, une dernière exploitation du signal infrarouge semble possible pour estimer la quantité de coke formé. Au-delà de 5600s de fonctionnement il est possible d’observer de fortes irrégularités d’écoulement d’après les mesures de débit et de pression (Figure 152). Ces phénomènes sont attribués à la formation de coke, ce qui entraîne des bouchons et qui perturbe l’écoulement. Le signal infrarouge est également perturbé par cette activité de cokage (Figure 157). Il est observé que la ligne de base est translatée vers le haut et une inclinaison de celle-ci apparaît. Cette inclinaison de la ligne de base est due aux particules de coke présentes dans le fluide et qui produisent un signal d’absorbance continu. Ce phénomène apparaît également dans des travaux alliant la spectroscopie infrarouge et le coke [55][56][57][58]. Le signal infrarouge finit par être saturé et n’est plus exploitable, même lorsque l’écoulement est stoppé vers 6150s.

Bien sur pour obtenir une exploitation quantitative fiable du signal infrarouge vis-à-vis du coke, il serait nécessaire de procéder à un étalonnage. Par exemple en déposant une

quantité contrôlée de particules carbonées entre les hublots, le signal serait lié proportionnellement au coke. Une relation pourrait ainsi être mise en évidence entre l'inclinaison de la ligne de base par exemple et la quantité de coke formé et entraîné dans l'écoulement du fluide.

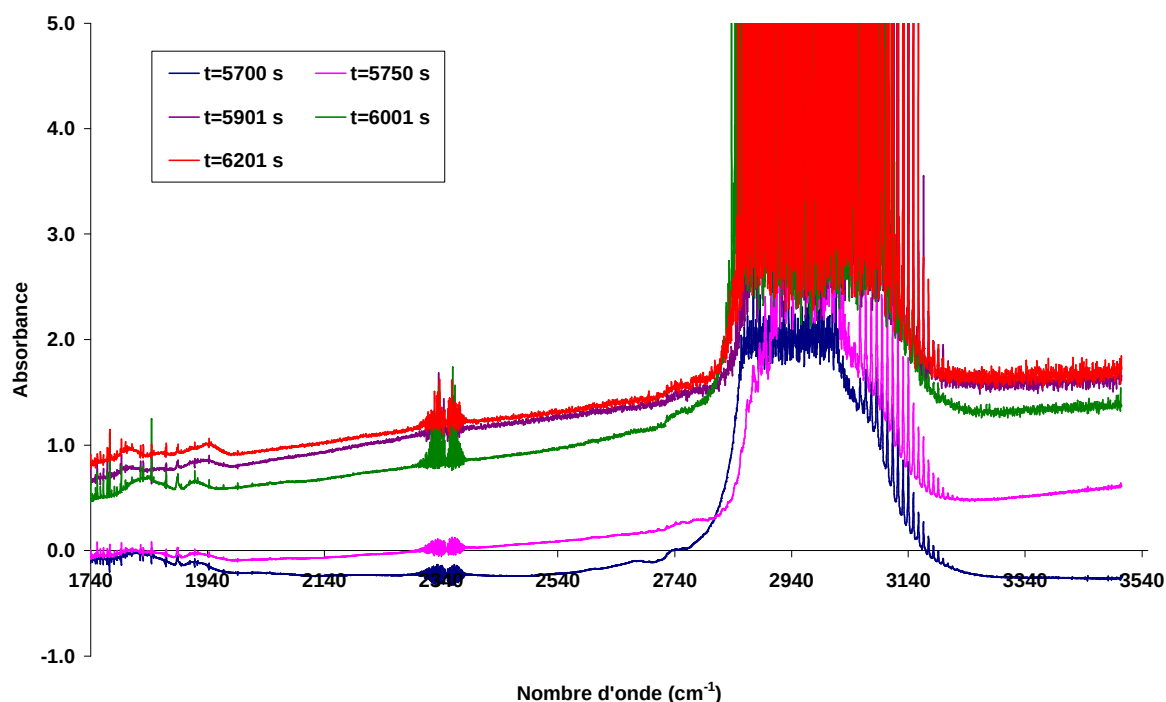


Figure 157 : Influence de l'activité de cokage sur le signal infrarouge

5. Conclusions.

Après avoir présenté les modifications matérielles du banc instrumenté d'essais, il a été montré une application de la spectroscopie infrarouge en ligne dans une configuration d'analyse du fluide complet en sortie de four.

Dans un premier temps l'influence de paramètres comme la résolution, le nombre de balayage et la pression a été étudiée. Il a été possible d'optimiser les réglages afin de pouvoir acquérir rapidement (de l'ordre d'un chaque seconde) des spectres du fluide.

Dans un deuxième temps il a été tenté de concevoir une méthode de quantification de produits gazeux dans cette configuration. Cependant le matériel optique à disposition (hublots en saphir) réduit grandement la gamme de nombre d'onde exploitable en comparaison avec la

première méthode mise en place dans le chapitre précédent. Le choix des bandes d'absorption des différentes espèces pour la quantification est beaucoup plus restreint car elles sont moins nombreuses et les interférences plus importantes. De plus, la forte influence de la pression partielle et totale sur les bandes d'absorption des gaz ne permet pas d'aboutir en l'état actuel des choses à une méthode de quantification d'une phase gazeuse valide. Il est également important de conserver le fluide à l'état supercritique au point de mesure optique, la pyrolyse ne pourra pas être vraiment étudiée par infrarouge et la technique de quantification développée ne reste valable que pour la phase gazeuse après refroidissement et détente des produits (chapitre 2 et 3).

Par contre, il a été possible de suivre qualitativement l'évolution du signal infrarouge d'un flux d'hydrocarbure subissant une rampe de température. L'évolution de la pyrolyse a été très rapide entre le début de la gazéification et la formation de coke qui a mis fin à l'expérimentation. Toutefois il est possible d'observer l'apparition du gaz au milieu de la forte absorbance du liquide initial. Cela a permis de mettre en évidence la diminution de l'aire de la bande d'absorption représentative du n-dodécane liquide et l'augmentation de l'aire des raies d'absorption du méthane, représentant d'une partie de la phase gazeuse. La formation de coke influe grandement sur le spectre infrarouge mesuré. Celui-ci est fortement visible à partir du moment où des irrégularités d'écoulement interviennent (chute du débit, augmentation de pression).

Conclusions et perspectives

Le contrôle d'un super statoréacteur refroidi par le carburant endothermique embarqué nécessite de pouvoir caractériser, entre autre, la composition du fluide en sortie de canal de refroidissement à chaque instant. Les objectifs de l'étude étaient de mettre en place un moyen de caractériser en ligne les produits de pyrolyse du flux d'hydrocarbure en conditions supercritiques et transitoires.

Un premier chapitre traite du contexte de l'étude, de la pyrolyse d'hydrocarbures et de quelques moyens d'analyse existants. Le choix de la technique d'analyse s'est porté sur la spectroscopie infrarouge, qui est une technique optique non intrusive et qui présente des temps de réponse courts mieux adaptés à une étude en ligne. Cette technique a été choisie en s'appuyant sur une étude préliminaire qui a été réalisée en amont de ces travaux de thèse et qui montre une faisabilité du dispositif. Ces travaux présentent un double intérêt.

Dans le deuxième chapitre, le travail expérimental, conséquent, qui a dû être réalisé pour mettre en place le dispositif d'analyse par spectroscopie infrarouge a été présenté. Dans un premier temps le banc d'essai de pyrolyse d'hydrocarbures présent au laboratoire a été amélioré (automatisation des systèmes de régulation), adapté (diminution des volumes morts) et instrumenté (spectromètres de masse et infrarouge) de façon à répondre aux besoins de l'étude. L'acquisition et la mise en place d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier permet de réaliser des mesures optiques en ligne des produits gazeux de pyrolyse. Le couplage d'un spectromètre de masse avec une chromatographie en phase gazeuse existante assure désormais une mesure plus fine et plus complète des produits de pyrolyse et permet de contrôler mais aussi de valider les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

Afin de bien délimiter le problème sur des gaz connus et l'étalonnage en infrarouge, une première étape a consisté à suivre en temps réel la composition des produits majoritaires dans la phase gazeuse des produits de pyrolyse. Cinq composés principaux absorbant dans l'infrarouge ont été retenus. Il s'agit du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, du propylène et du propane. Ces espèces ont été choisies pour leur importante présence dans la phase gazeuse obtenue après détente aux conditions ambiantes et produite par la pyrolyse. Ces gaz

représentent plus de 70% de la phase gazeuse pour les hautes températures. Des zones spectrales ont été retenues pour chaque espèce tout en minimisant les interférences de bandes d'absorption entre elles. Ces bandes correspondent de manière générale aux déformations dans le plan des liaisons CH_3 , CH_2 , C-C ou C=C selon l'espèce quantifiée (méthane : 1300-1310 cm^{-1} , éthane : 820-825 cm^{-1} et 1529-1533 cm^{-1} , propylène : 1640-1650 cm^{-1}), excepté pour le propane pour lequel la bande correspondant aux déformations d'élongation des liaisons CH_3 et CH_2 (propane : 2860-2890 cm^{-1}) a été choisie. Cette méthode de quantification est ensuite appliquée à des mélanges de gaz de concentrations connues dans des conditions statiques. Les résultats obtenus présentent des écarts absolus ne dépassant pas les 5% par rapport aux compositions des mélanges et sont souvent inférieurs à 2%. Cependant pour des faibles fractions molaires (inférieures à 4%) les écarts relatifs sont très importants et peuvent atteindre plus de 100%. Cette méthode de quantification est donc utilisable pour des fractions molaires suffisantes et une limite de fraction molaire a pu être établie comme limite de fiabilité à environ 4% molaire. Pour un objectif industriel tel que COMPARER, les mesures sont parfaitement acceptables et cette méthode de quantification peut maintenant être validée sur le dispositif expérimental avec l'analyse en ligne de la phase gazeuse issue des produits de pyrolyse de différents hydrocarbures.

Le chapitre 3 présente les résultats expérimentaux. Avant de valider la méthode infrarouge, la modification et l'adaptation du banc d'essai nécessitaient de réaliser des expérimentations de référence permettant de confirmer le bon fonctionnement du dispositif expérimental. Différentes études paramétriques ont été menées avec comme hydrocarbure le n-dodécane. L'influence de l'inclinaison du réacteur tubulaire dans le four a été testée. Les résultats obtenus sur trois positions du réacteur (pente +5%, horizontale, pente -5%) sont proches et difficiles à exploiter. Mais la proximité du réacteur de pyrolyse avec le tube de chauffage montre un comportement proche quelle que soit la pente. Ceci a permis d'impliquer les échanges thermiques qui semblent dominer sur l'hydraulique pour ces faibles inclinaisons. L'influence de la gravité ne pourra être étudiée réellement qu'en positionnant le réacteur tubulaire à la verticale, or pour des raisons pratique d'instrumentation, il n'a pas été possible de le faire.

L'étude de l'influence de la nature du réacteur est réalisée avec deux types de matériau : un tube en acier inoxydable de type 316L, et un tube en titane grade 2. Il est observé une forte influence sur la pyrolyse de l'hydrocarbure. Pour des paramètres égaux de pression, de débit et de température les taux de gazéification et de pyrolyse sont plus importants pour le titane

que pour l'acier inoxydable. Lorsque le taux de pyrolyse est similaire pour les deux matériaux, la production de produits gazeux est plus importante pour le titane. Dans le cas de l'acier inoxydable 316L, le coke formé adhère fortement à la paroi formant une couche isolante supplémentaire aux transferts thermiques, alors que dans le cas du titane, le dépôt carboné n'adhère pas à la paroi et il est entraîné dans l'écoulement. Il a donc été décidé d'utiliser des réacteurs de pyrolyse en titane pour toutes les expérimentations ultérieures.

Pour le n-dodécane, une dernière étude paramétrique sur l'influence de la température, du débit et de la pression a été réalisée. La température de consigne varie de 550°C à 800°C, et parfois jusque 900°C dans certains cas avec de l'acier inoxydable 316L, la pression est fixée à 10 bar ou 60 bar et le débit à 0,1 g.s⁻¹ ou 0,05 g.s⁻¹. Les taux de gazéification et de pyrolyse augmentent avec la température. Pour une même température, une variation de la pression ou du débit entraîne des modifications du phénomène de pyrolyse. Diviser le débit par deux revient par exemple à multiplier le temps de séjour environ par deux. Les échanges d'énergie sont plus importants, l'équilibre thermique et la cinétique sont modifiés et donc le taux de gazéification et de pyrolyse sont plus élevés. Le même phénomène intervient lorsque la pression augmente. Les conditions favorables à une pyrolyse plus rapide ou pour des températures plus faibles sont donc une pression élevée et un débit faible (60 bar et 0,05 g.s⁻¹ dans le cas de cette étude), inversement une faible pression et un débit de fluide élevé nécessite des températures plus élevées pour obtenir une pyrolyse de même nature.

Ces études préliminaires ont permis de vérifier le bon fonctionnement du nouveau dispositif expérimental, les résultats obtenus sont en adéquation avec les études précédentes réalisées dans le cadre du premier projet COMPARER. Le banc d'essai est ensuite utilisé pour étudier la pyrolyse de différents hydrocarbures et pour l'application de la méthode de quantification en ligne de la phase gazeuse.

Les carburants étudiés sont de différentes natures : des alcanes linéaires tels que le n-heptane, le n-décane et le n-dodécane, puis des kérosènes tels que du jetA1 (coupe majoritairement composée de différents alcanes) et l'exo-tetrahydrodicyclopentadiène, le composé majoritaire d'un autre type de kérosène. Ces hydrocarbures sont décomposés dans les mêmes conditions expérimentales en phase supercritique, avec une pression de 60 bar, un débit de 0,1 g.s⁻¹ et une température variant de 550°C à 750°C. Il a été observé que la quantité d'alcène était supérieure à celle de l'alcane correspondant pour toutes les températures, excepté pour le pentène et le pentane, ainsi que pour l'hexène et l'hexane dans certains cas. Il est possible que ce phénomène ait un lien avec l'avancement de la décomposition et de la température. De plus, il a été observé que la fraction massique de chaque alcène augmente

quand la température augmente, alors que la fraction massique de chaque alcane correspondant passe par un maximum à environ 700°C.

Les résultats de pyrolyse présentent des différences en fonction de l'hydrocarbure testé sur le banc. Pour les conditions expérimentales utilisées, le THDCPD est très stable, en effet les taux de gazéification et de pyrolyse sont très faibles (inférieur à 5%). Inversement le n-heptane est très fortement décomposé avec des taux très élevés (jusque 77%). Le n-décane, le n-dodécane et le kérosène possèdent des taux de gazéification et de pyrolyse intermédiaires par rapport aux espèces citées précédemment, et des taux proches entre eux (entre 10 et 20% pour le taux de gazéification et entre 25 et 30% pour le taux de pyrolyse). Il est difficile de déterminer précisément la cause de ces différences, toutefois des pistes sont envisagées. Les effets thermique et hydraulique semblent avoir une faible influence sur les variations observées entre les hydrocarbures alors que l'aspect chimique du phénomène de pyrolyse paraît prépondérant.

Du point de vue application industrielle, il paraît important de ne pas utiliser un alcane léger tel que le n-heptane. Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude n'étant pas tout à fait les mêmes que pour des conditions de moteur en vol (les températures estimées en fonctionnement réel sont plus importantes, environ 1500°C), il est possible d'envisager que le carburant sera encore plus décomposé que ce qu'il l'est expérimentalement au laboratoire. Le n-heptane est déjà fortement pyrolysé à 750 °C et forme des espèces gazeuses surtout légères. Le décomposer encore plus risque de produire du méthane en quantité importante et ce gaz est limitant en terme de combustion. Or les alcanes plus lourds comme le n-dodécane ou bien les kérosènes qui possèdent un avancement moyen de pyrolyse (à 800 °C environ) peuvent produire à plus haute température dans les condition du moteur des produits de pyrolyse gazeux plus facilement inflammables, favorisant ainsi la combustion dans la chambre du moteur et augmentant son régime.

En parallèle à cette étude de pyrolyse, la méthode de quantification en ligne des produits majoritaires de la phase gazeuse a été appliquée sur tous les cas testés. Les mesures relevées ont été comparées à l'analyse effectuée par chromatographie couplée au spectromètre de masse. La mesure, en temps réel, de la composition des produits de pyrolyse gazeux met en évidence certaines limites à cette méthode. Tout d'abord la limite minimale de la fraction molaire est toujours de 4%. En dessous de cette valeur les erreurs relatives sont beaucoup trop importantes. Dans nos conditions expérimentales, la phase gazeuse contient des produits de pyrolyse qui ne sont pas étalonnés. Des produits de pyrolyse jusque l'octane peuvent être présent dans la phase gazeuse, alors que l'étalonnage s'arrête à partir du propane. Leur

présence a une influence sur la quantification du propane, car la bande de quantification choisie est représentative de tous les hydrocarbures réellement présents. Les écarts absolus relevés pour cette espèce sont compris entre 5 et 10%. Toutefois il est possible d'en tenir compte et de modifier la méthode de quantification en conséquence. Mais cela alourdirait la méthode et l'objectif n'est pas de quantifier précisément chaque produit présent, mais de pouvoir suivre quelques produits majoritaires en temps réel. Cette méthode de quantification réalise bien cet objectif fixé par l'application industrielle. De plus il est observé que plus le taux de gazéification est avancé, moins la méthode commet d'erreur. Il peut être considéré que le propane et le propylène sont très influencés par les autres produits non étalonnés et présents dans la phase gazeuse. Ainsi, il serait possible de considérer que le propane représente par exemple les alcanes restant et le propylène les alcènes.

Dans le chapitre 4, ce moyen de caractérisation, qui a été validé sur les produits gazeux de pyrolyse, a été ensuite utilisé sur le fluide décomposé en conditions supercritique et en transitoire. Pour réaliser cette approche une nouvelle cellule de mesure a été conçue, réalisée puis installée dans le dispositif expérimental. L'utilisation de hublots en saphir entraîne néanmoins une restriction de la gamme spectrale par rapport à la première cellule qui utilisait des fenêtres en BaF_2 . L'utilisation d'une méthode de quantification dans ces conditions n'a pour l'instant pas été validée. Cependant il a été possible de suivre qualitativement l'évolution de la pyrolyse du n-dodécane grâce à l'analyse en spectroscopie infrarouge et des pistes d'analyse quantitative ont été proposées. Il faut retenir tout de même que sans moyen de conserver le fluide à l'état supercritique au point de mesure optique, la pyrolyse ne pourra pas être vraiment étudiée par infrarouge et la technique développée ne reste valable que pour la phase gazeuse après refroidissement et détente des produits.

D'un point de vue scientifique les travaux de cette thèse sont tout à fait originaux puisqu'ils ont permis de mettre en place une méthode de quantification en ligne de produits de pyrolyse avec un spectromètre infrarouge à transformées de Fourier. Ceci n'avait jamais été réalisé d'après la bibliographie ouverte, D'un point de vue industriel la faisabilité et l'application d'une telle méthode sur des hydrocarbures tels que des kérosènes sont encourageantes.

Le travail restant à effectuer à l'issue de cette thèse est encore important. La caractérisation en ligne d'un flux d'hydrocarbure pyrolysé en condition supercritique et

transitoire n'est pas complètement réalisée. Une méthode de quantification permet de suivre en temps réel la composition des produits de pyrolyse de la phase gazeuse. Il faut donc optimiser cette méthode et l'appliquer au fluide complet en améliorant plusieurs éléments du banc expérimental. Un dispositif de régulation de pression a été dernièrement installé sur les voies de prélèvement de la chromatographie et du spectromètre infrarouge. Des débitmètres massiques ont également été ajoutés sur ces voies et celle d'évacuation du brûleur. Ainsi un bilan de masse pourra être déterminé précisément et appliqué aux phénomènes transitoires. La cellule de mesure et l'intensité du rayonnement doivent être améliorés pour pouvoir couvrir une bande spectrale identique à la première méthode, travailler avec un fluide supercritique au sein de la cellule pour s'affranchir de la présence de liquide et éviter un phénomène d'absorbance totale.

Références bibliographiques

- [1] F. Falempin, « High speed air breathing propulsion : French activities », AIAA 2002-5232
- [2] F. Falempin, L. Serre, “Possible military application of high-speed airbreathing propulsion in the XXIst century – an European vision”, AIAA 2003 2733
- [3] F. Falempin, L. Serre, “LEA flight test program – Status in 2004”, AIAA 2004 3344
- [4] L. Serre, F. Falempin, “Promethee: the French military hypersonic propulsion program – Status in 2002”, AIAA 2003 6950
- [5] F. Falempin, “The fully reusable launcher: a new concept asking new visions”, AIAA 2003 6994
- [6] M. Bouchez, S. Beyer,” PTAH-SOCAR fuel-cooled composite materials structure for dual-mode Ramjet and liquid Rocket engines – 2005 Status”, AIAA 2005 3434
- [7] E Daniau, M. Bouchez, O. Herbinet, P.M. Marquaire, N. Gascoin, P. Gillard, “Fuel reforming for scramjet thermal management and combustion optimization”, AIAA 2005 3403
- [8] M Bouchez et V. Levine, “French-Russian cooperation on high-speed airbreathing propulsion”, AIAA 2003 2907
- [9] E. Daniau, M. Bouchez, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P.M. Marquaire, R. Fournet, “Contribution to scramjet active cooling analysis using n-dodecane decomposition model as a generic endothermique fuel”, AIAA- 2003 6920
- [10]N. Gascoin., (2006) « Etude et mesure de paramètres pertinents dans un écoulement réactif », thèse de doctorat, Université d’Orléans
- [11]M.Bouchez, G. Cahuzac, S. Beyer, V. Avrashkov, “PTAH-SOCAR Fuel-Cooled Composite Materials Structure in 2003 ”, AIAA 2003 6919
- [12]K.D. Dahm, P.S. Virk, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P.M. Marquaire, R. Fournet, E. Daniau, M. Bouchez, « Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 865-881
- [13]N. Gascoin, P. Gillard, S. Bernard, M. Bouchez, “Characterisation of coking activity during supercritical hydrocarbon pyrolysis”, Fuel Processing Technology 89 (2008) 1416-1428

- [14] N. Gascoin, P. Gillard, G. Abraham, M. Bouchez, "Test bench dimensioned by specific numerical tool", *Computer Aided Chemical Engineering* 25 (2008) 835-840
- [15] Kamal K. Pant, D. Kunzru, « Pyrolysis of n-heptane : kinetics and modeling », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (1996) 103-120K
- [16] Z. Wang, Y. Guo, R. Lin, « Effect of triethylamine on the cracking of heptane under a supercritical condition and the kinetic study on the cracking of heptane », *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2095-2099
- [17] S. Garner, R. Sivaramakrishnan, K. Brezinsky, « The high-pressure pyrolysis of saturated and unsaturated C₇ hydrocarbons », *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 461-467
- [18] J.P. Chakraborty, D. Kunzru, « High pressure pyrolysis of n-heptane », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2008) doi :10.1016/j.jaap.2009.04.001
- [19] S.P. Zeppieri, S.D. Klotz, F.L. Dryer, « Modeling concepts for larger carbon number alkanes : a partially reduced skeletal mechanism for n-decane oxidation and pyrolysis », *Proceeding of the Combustion Institut* 28 (2000) 1587-1595
- [20] X. Rocourt, I. Sochet, P. Gillard, F. Faubert, P. Dagaut, "Detonability of simple and representative components of pyrolysis products of kerosene: pulsed detonation engine application", *Shock Waves* 14 (2005) 283-291
- [21] X. Rocourt, P. Gillard, I. Sochet, D. Piton, A. Prigent, "Thermal degradation of two liquid fuels and detonation tests for pulse detonation engine studies", *Shock Waves* 16 (2007) 233-245
- [22] N. Gascoin, P. Gillard, S. Bernard, E. Daniau, M. Bouchez, "SFGP 2007 – Pyrolysis of Supercritical Endothermique Fuel : Evaluation for Active Cooling Instrumentation", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 6 (2008) A7
- [23] O. Herbinet, P.M. Marquaire, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, « Thermal decomposition of n-dodecane : Experiments and kinetic modeling », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007) 419-429
- [24] O. Herbinet, (2006), « Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane », thèse de doctorat
- [25] X. Rocourt, (2004), « Etude de détonabilité des produits gazeux issus de la pyrolyse d'un kérosène », thèse de doctorat, Université d'Orléans
- [26] P. Nageswara Rao, D. Kunzru, « Thermal cracking of JP-10 : Kinetics and product distribution », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76 (2006) 154-160

- [27]J. Yu, S. Eser, « Supercritical-phase thermal decomposition of binary mixtures of jet fuel model compounds », *Fuel* 79 (2000) 759-768
- [28]Kyong-Hwan Lee, “Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 372-379
- [29]Z. Wang, Y. Guo, R. Lin, “Pyrolysis of hydrocarbon fuel ZH-100 under different pressures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2009) doi:10.1016/j.jaap.2009.01.009
- [30]M. Debligny, “Capteurs de gaz à semi-conducteurs”, *Techniques de l’Ingénieur* R 2 385
- [31]M. Dalibart, L. Servant, « Spectroscopie dans l’infrarouge », *Techniques de l’Ingénieur*, P 2 845.
- [32]D. Di Benedetto, P. Breuil, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible”, *Techniques de l’Ingénieur* P 2 795v2
- [33]J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, “Spectrométrie Raman”, *Techniques de l’Ingénieur* P 2 865
- [34]G. Bouchoux, M. Sablier, « Spectrométrie de masse, principe et appareillage », *Techniques de l’Ingénieur*, p 2 645.
- [35]J. Tranchant, “Chromatographie en phase gazeuse”, *Technique de l’Ingénieur* PE 1 485
- [36]J. Vandegans, A.M. Kersabiec, M. Hoenig, “Spectrométrie d’absorption atomique”, *Techniques de l’Ingénieur* PE 2 825
- [37]J. Despujols, “Spectrométrie d’émission des rayons X. Fluorescence X”, *Techniques de l’Ingénieur* P 2 695
- [38]N. Broll, “Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X”, *Techniques de l’Ingénieur* PE 1 080
- [39]A. E. Klingbeil, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, « Temperature-dependent mid-IR absorption spectra of gaseous hydrocarbons », *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfert* 107 (2007) 407-420
- [40]G. M. Arrigone, M. Hilton, « Theory and practice in using Fourier transform infrared spectroscopy to detect hydrocarbons in emissions from gas turbine engines », *Fuel* 84 (2005) 1052-1058
- [41]L. Marcotte, G. Kegelaer, C. Sandt, J. Barbeau, M. Lafleur, « An alternative infrared spectroscopy assay for the quantification of polysaccharides in bacterial samples », *Analytical Biochemistry* 361 (2007) 7-14

- [42] F. R. van de Voort, J. Sedman, R. Cocciardi, S. Juneau, « An automated FTIR method for the routine quantitative determination of moisture in lubricants An alternative to Karl Fischer titration », *Talanta* 72 (2007) 289-295
- [43] A. Al-Alawi, F. R. van de Voort, J. Sedman, A. Ghetler, « Automated FTIR analysis of free fatty acids or moisture in edible oils », *JALA* doi : 10.1016/j.jala.2005.11.002
- [44] R. W. Court, M. A. Sephton, « Quantitative flash pyrolysis Fourier transform infrared spectroscopy of organic materials », *Analytica chimica Acta* 639 (2009) 62-66
- [45] N. M. M. Coelho, S. Guarrigues, M. De la Guardia, « Determination of nitrogen in hydrolyzed protein formulations by continuous vapour phase FTIR », *Talanta* 68 (2006) 836-841
- [46] O. Feron, F. Langlais, R. Naslain, “ In-situ analysis of gas phase decomposition and kinetic study during carbon deposition from mixtures of carbon tetrachloride and methane ”, *Carbon* 37 (1999) 1355-1361
- [47] P. Vasseur, « Propriété optique des gaz : modélisation du rayonnement émis par un nuage de gaz et de particules en expansion », thèse de doctorat, université Paris X- Nanterre
- [48] Y. Cojan, “Propagation du rayonnement dans l’atmosphère”, *Techniques de l’ingénieur E* 4 030
- [49] O. Vallée, “ Rayonnement des plasmas et profil des raies spectrales”, *Techniques de l’ingénieur AF* 3 561
- [50] Y. Ni, C. Huang, S. Kokot, « A kinetic spectrophotometric method for the determination of ternary mixtures of reducing sugars with the aid of artificial neural networks and multivariate calibration », *Analytica Chimica Acta* 480 (2003) 53-65
- [51] R. Kurte, H.M. Heise, D. Klockow, « Quantitative infrared spectroscopic analysis of SF6 decomposition products obtained by electrical partial discharges and sparks using PLS-calibrations », *Journal of Molecular Structure* 565-566 (2001) 505-513
- [52] C. Courty, A.M. Dillner, « A method to quantify organic functional groups and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy and multivariate chemometric techniques », *Atmospheric Environment* 42 (2008) 5923-5932
- [53] J. Gosse, “Constantes thermodynamiques : données thermodynamiques des fluides”, *Techniques de l’ingénieur*, K535
- [54] K. G. Joback, R. C. Reid, “Estimation of pure component properties from group contributions”, *Chem. Eng. Commun.* 57 (1983) 233-243

- [55] K. Matsushita, A. Hauser, A. Marafi, R. Koide, A. Stanislaus, "Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part 1. Changes in coke properties as a function of time on stream", *Fuel* 83 (2004) 1031-1038
- [56] A. Galvez, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, C. Clinard, J.N. Rouzaud, "Carbon nanoparticles from laser pyrolysis", *Carbon* 40 (2002) 2775-2789
- [57] I. Llamas-Jansa, C. Jäger, H. Mutschke, Th. Henning, "Far-ultraviolet to near-infrared optical properties of carbon nanoparticles produced by pulsed-laser pyrolysis of hydrocarbons and their relation with structural variations", *Carbon* 45 (2007) 1542-1557
- [58] V. A. Maroni, S. J. Epperson, "An in situ infrared spectroscopic investigation of the pyrolysis of ethylene glycol encapsulated in silica sodalite", *Vibrational Spectroscopy* 27 (2001) 43-51
- [59] Z. Sobalik, K. Jisa, H. Jirglova, B. Bernauer, « Simultaneous FTIR/UV-Vis study of reactions over metallo-zeolites. Approach to quantitative in situ studies », *Catalysis Today* 126 (2007) 73-80
- [60] David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 85ème edition 2004-2005
- [61] J. S. Chickos, D. Hillesheim, G. Nichols, M. J. Zehe., "The enthalpies of vaporization and sublimation of exo- and endo-tetrahydrodicyclopentadienes at T=298.15 K", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Volume 34, Issue 10, October 2002, 1647-1658
- [62] R. Occelli, G. Bachet, J.M. Moynault, "Détermination des paramètres d'une raie spectrale d'absorption soumise à des effets de pression", *J. Physique LETTRES* 41 (1980) 527-530

Annexes

Annexe 1 : Gammes spectrales infrarouge de quelques matériaux constituant les fenêtres optiques

Voici une liste de gammes spectrales dans l'infrarouge des principaux matériaux dont les fenêtres optiques sont constituées. Ces valeurs ont été obtenues à partir de données de fabricants de fenêtres optiques.

Matériau	gamme spectrale infrarouge (cm-1)
NaCl	10000 - 500
KCl	10000 - 400
KBr	10000 - 300
ZnSe	10000 - 500
CaF ₂	10000 - 1000
BaF ₂	10000 - 800
Saphir	10000 - 600

Figure 158 : gamme spectrale dans l'infrarouge de quelques matériaux constituant les fenêtres optiques

Annexe 2 : Test de régulation de l'électrovanne avec un débit de gaz (N₂)

La figure 159 représente l'évolution de l'ouverture de la vanne en fonction du débit de gaz à une pression de régulation donnée, et ce pour différentes pressions (courbes croissantes). On y a également représenté la mesure de la pression en aval du système obtenue pendant la régulation (courbes quasiment horizontales). On observe cependant un décrochage à un débit d'autant plus haut que la pression recherchée est élevée. Cela correspond à la limite physique et technique de la régulation.

Grâce à cette courbe on en déduit le débit maximum de gaz possible en fonction de la pression à laquelle on souhaite réguler.

- la limite de débit pour une régulation de 10 bar est légèrement inférieur à 0.05 g.s⁻¹.
- celle pour 20 bar est d'environ 0.11 g.s⁻¹.
- celle pour 30 bar est d'environ 0.19 g.s⁻¹.
- celle pour 40 bar est d'environ 0.26 g.s⁻¹.
- et celle pour 50 bar est d'environ 0.34 g.s⁻¹.

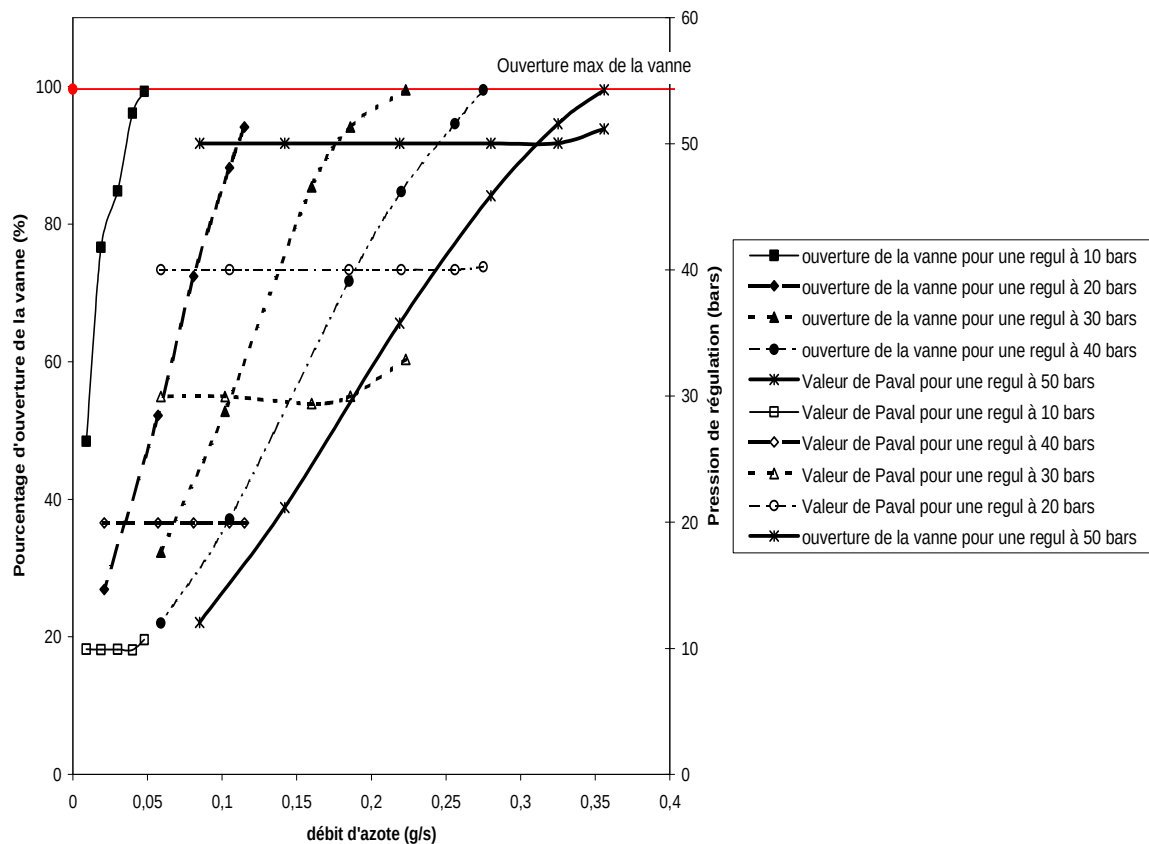


Figure 159 : influence du débit sur la régulation de pression

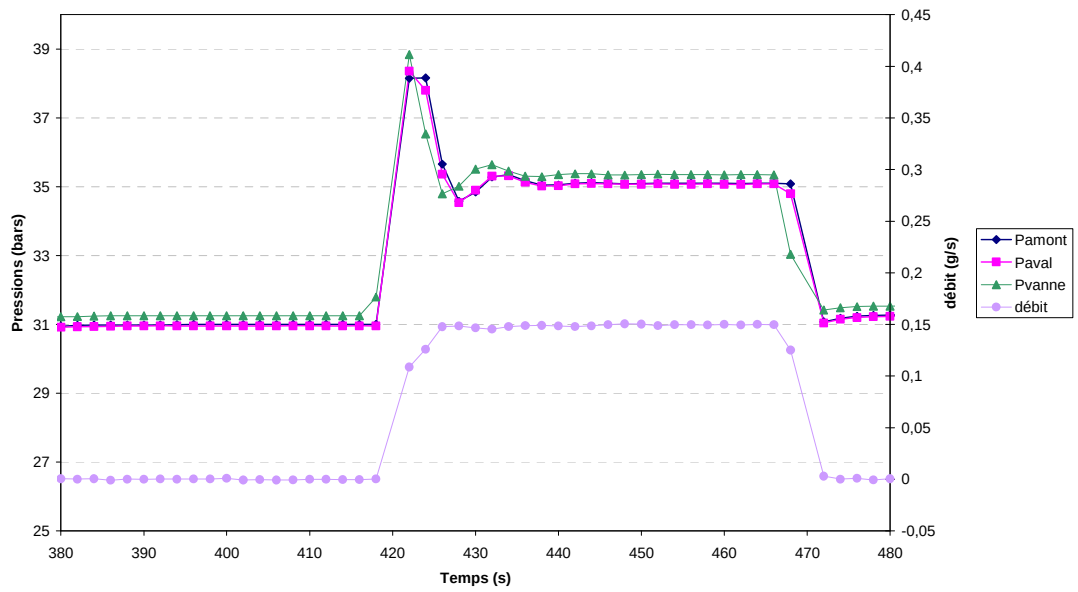
Donc on peut noter qu'il est difficilement envisageable de réguler à 10 bar avec un débit supérieur à 0.04 g.s^{-1} . Lorsque l'on fonctionne avec l'hydrocarbure, le débit est soit de 0.05 g.s^{-1} , soit de 0.1 g.s^{-1} . On peut donc envisager que lorsqu'il y a gazéification, le débit du gaz est voisin de celui du fluide. Donc le fonctionnement à 10 bar semble compromis, étant donné les résultats ci-dessus. Il est préférable de travailler au minimum à 20 bar.

Les paramètres de régulation de la vanne ont également été changés, dans le but d'améliorer la réponse du système. Dans le menu du système de régulation de l'appareil, on peut modifier la valeur des facteurs d'asservissement K_p , T_n et T_v . K_p correspond au gain proportionnel de la fonction de transfert, T_n au temps d'intégrale et T_v au temps dérivée. Quelques tests ont été réalisés pour évaluer leur action sur la régulation de la vanne. Lorsque K_p augmente, la vitesse de réaction de la vanne augmente, ce qui a pour effet d'augmenter le dépassement de la consigne. Lorsque T_n diminue, la vitesse de réaction de la vanne augmente légèrement et les oscillations pour atteindre la valeur de la consigne sont moins nombreuses et plus rapides. Lorsque T_v augmente, le dépassement de la consigne est moins important. Les valeurs initiales étaient les suivantes : $K_p=5$, $T_n=15$ et $T_v=10$.

Les valeurs actuelles sont : $K_p=20$, $T_n=3$ et $T_v=30$. Ces nouvelles valeurs permettent une meilleure réactivité de la vanne à une modification de la pression et la régulation est plus rapide. Ces valeurs ont été choisies en observant la réaction de la vanne à l'œil. Des mesures ont été réalisées pour voir si il était possible d'améliorer ces valeurs et rendre la vanne plus réactive.

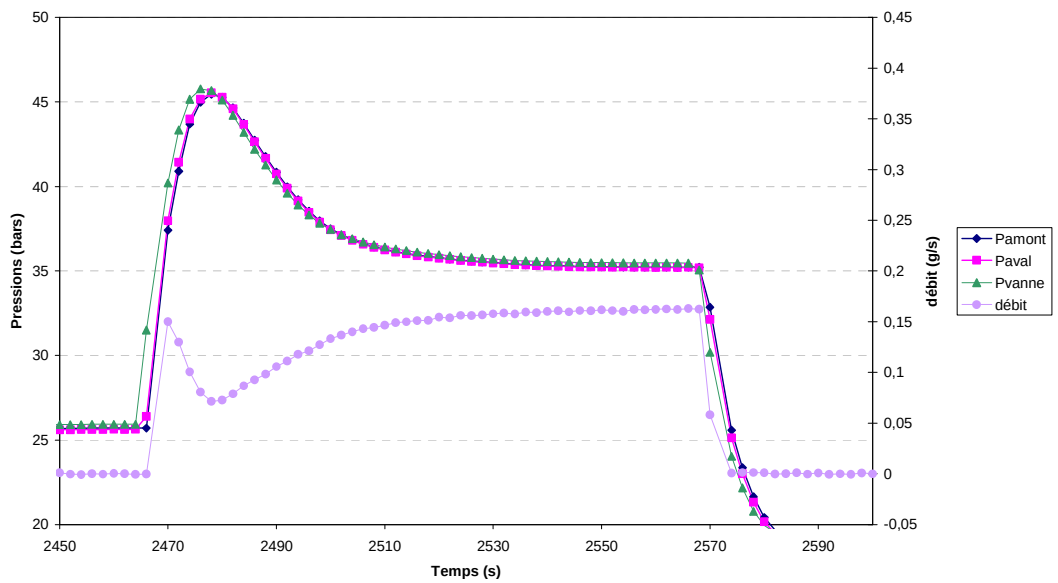
Voici quelques courbes représentant l'évolution de la pression pour différents paramètres d'asservissement.

Test de différentes valeurs des paramètre d'asservissement de la vanne

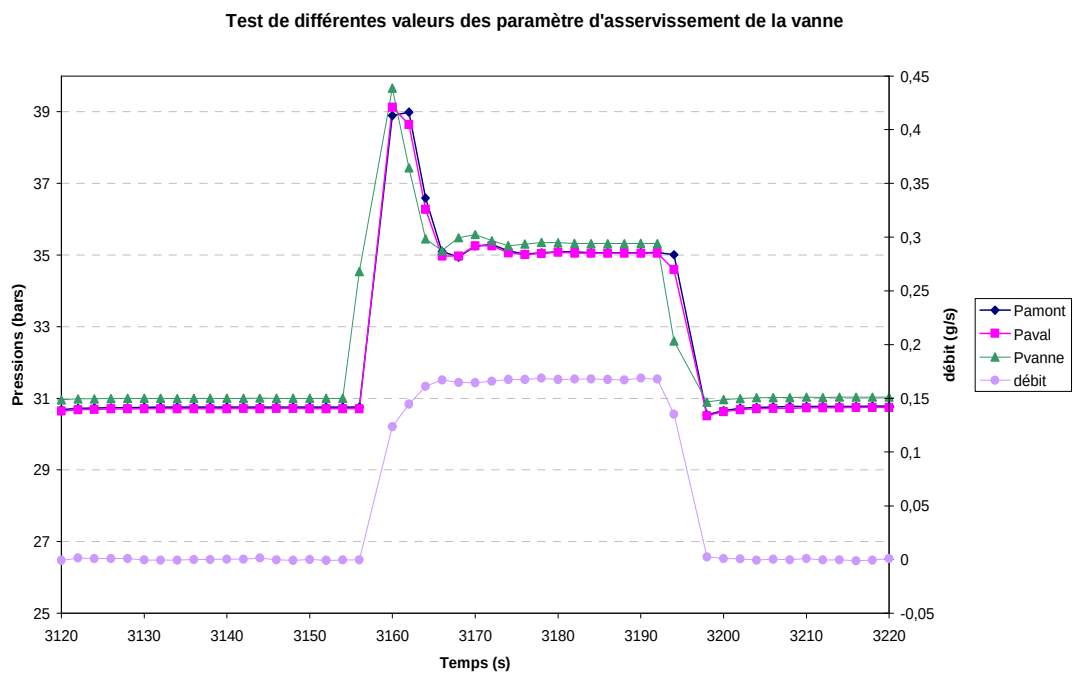
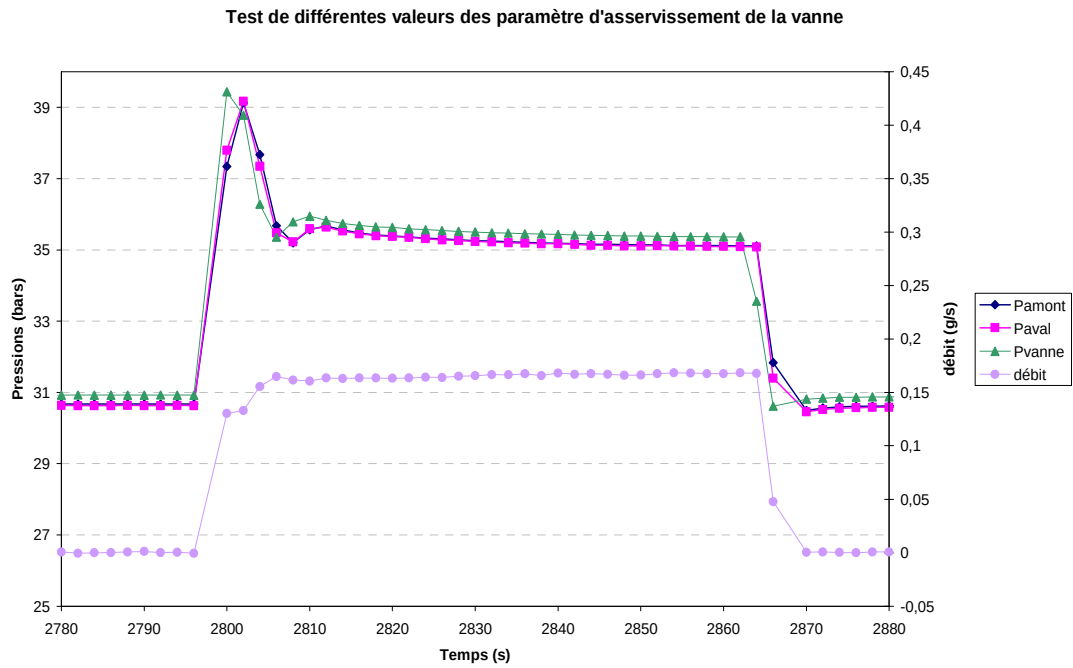


$$Kp=20, Tn=3, Tv=30.$$

Test de différentes valeurs des paramètre d'asservissement de la vanne



$$Kp=1, Tn=3, Tv=30.$$



On peut donc observer que le paramètre qui a le plus d'influence est le gain K_p . Lorsque celui ci est faible, le temps mis pour atteindre la valeur de la consigne est plus long : environ 20 secondes pour $K_p=20$ contre 60 secondes environ pour $K_p=1$. De plus le dépassement est plus important. En effet avec un faible gain, la vanne s'ouvre tout doucement, et donc la

pression augmente plus rapidement puis chute progressivement en même temps que la vanne s'ouvre. C'est pourquoi la régulation est plus lente.

Lorsque l'on modifie les autres paramètres, les différences sont beaucoup moins évidentes. Lorsque T_n augmente on peut observer une augmentation de la durée pour arriver à la valeur de la consigne, donc une réaction un peu plus lente, mais aussi une atténuation des oscillations.

Lorsque T_v diminue, on observe également une atténuation des oscillations mais le temps pour atteindre la valeur de la consigne est le même, de l'ordre de 20 secondes.

Annexe 3 : Mesures simultanées de débit sur les voies brûleur, GC et FTIR.

A la suite des essais du régulateur avec de l'azote, l'expérimentation permettant de mesurer les débits sur les trois voies de prélèvement de gaz (brûleur, GC et FTIR) a été mise en place (Figure 160). Le débitmètre Coriolis qui n'est plus indispensable en amont du dispositif a été placé sur la ligne du brûleur, ce qui permet une mesure en ligne et une acquisition du débit de cette voie. Un débitmètre à bille est installé sur chacune des deux autres voies, GC et FTIR. Les billes sont en saphir, ce qui induit une gamme de mesure comprise entre 0 mL/min et 142 mL/min (soit 0 g.s⁻¹ et 0.003 g.s⁻¹ pour de l'azote). Les raccords sont réalisés à l'aide de tuyaux souples et de tubes en Téflon. Un test de fuite est réalisé mais aucune n'a été détectée.

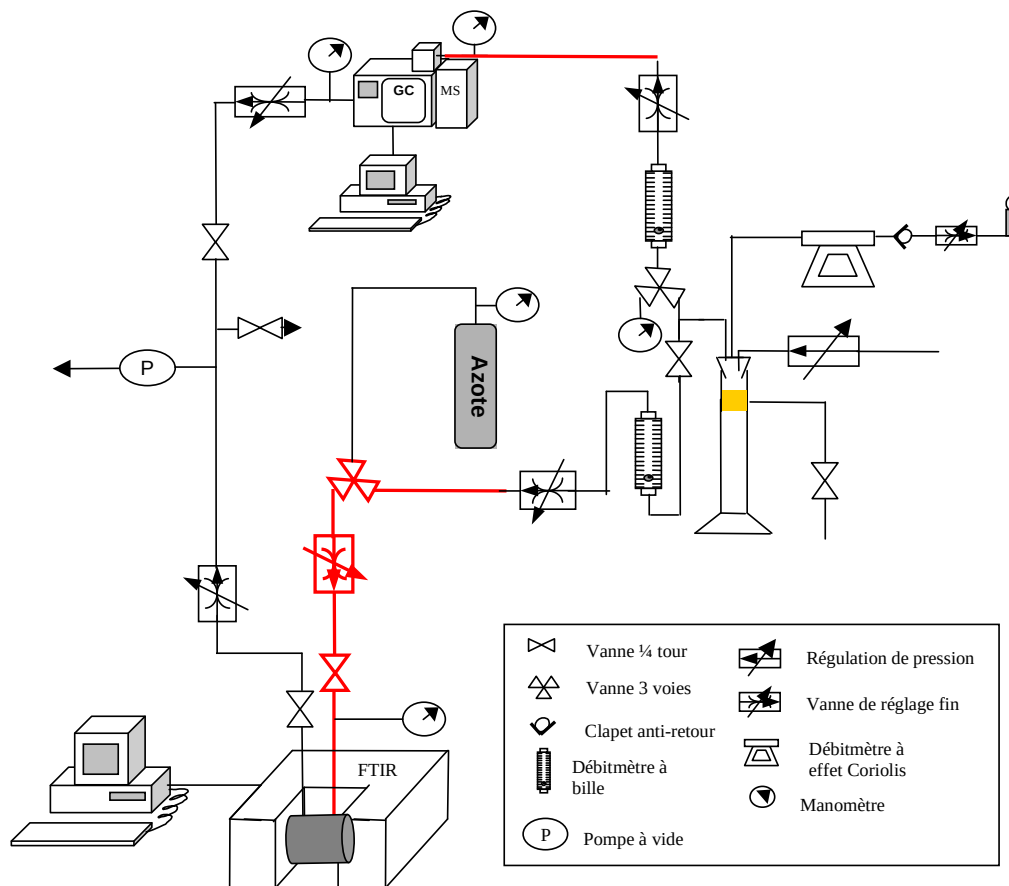


Figure 160 : Schéma du dispositif expérimental des voies de prélèvement des échantillons

Ce montage permet donc de mesurer les débits sur les trois voies simultanément. Un débit d'azote est donc injecté dans le banc COMPAREX, régulé et mesuré grâce au régulateur de débit situé en amont du dispositif. L'acquisition par la centrale est réalisée sur les capteurs

de débit, le régulateur et le débitmètre à effet Coriolis. Les débits des deux autres voies sont relevés sur les rotamètres en mesurant la hauteur de la bille et en se reportant à la courbe d'étalonnage correspondante (bille en saphir). Le débit initial a été réglé à 0.1 g.s^{-1} , correspondant au taux de gazéification maximum d'après le tableau 54.

		Taux de gazéification (%)		
		10	50	100
Débit de fluide (g/s)	0,05	0,005	0,025	0,05
	0,1	0,01	0,05	0,1

Tableau 54 : Valeur de débit pour différents taux de gazéification

Ce tableau permet de déterminer quel débit initial d'azote on doit injecter dans le dispositif afin de simuler un taux de gazéification correspondant à une expérimentation COMPARER. Donc pour un taux de gazéification allant de 10% à 100% et pour un débit de fluide de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ ou $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, le débit de gaz est compris entre $0,005 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Le régulateur de débit quant à lui permet de fonctionner entre 0 et $0,5 \text{ g.s}^{-1}$.

Pour les mesures qui vont suivre, on commencera avec le débit le plus fort, puis on le diminuera pour atteindre celui de $0,005 \text{ g.s}^{-1}$. L'acquisition du signal du débit du régulateur et celui du débitmètre à effet Coriolis est moyennée et faite toutes les deux secondes (Figure 161).

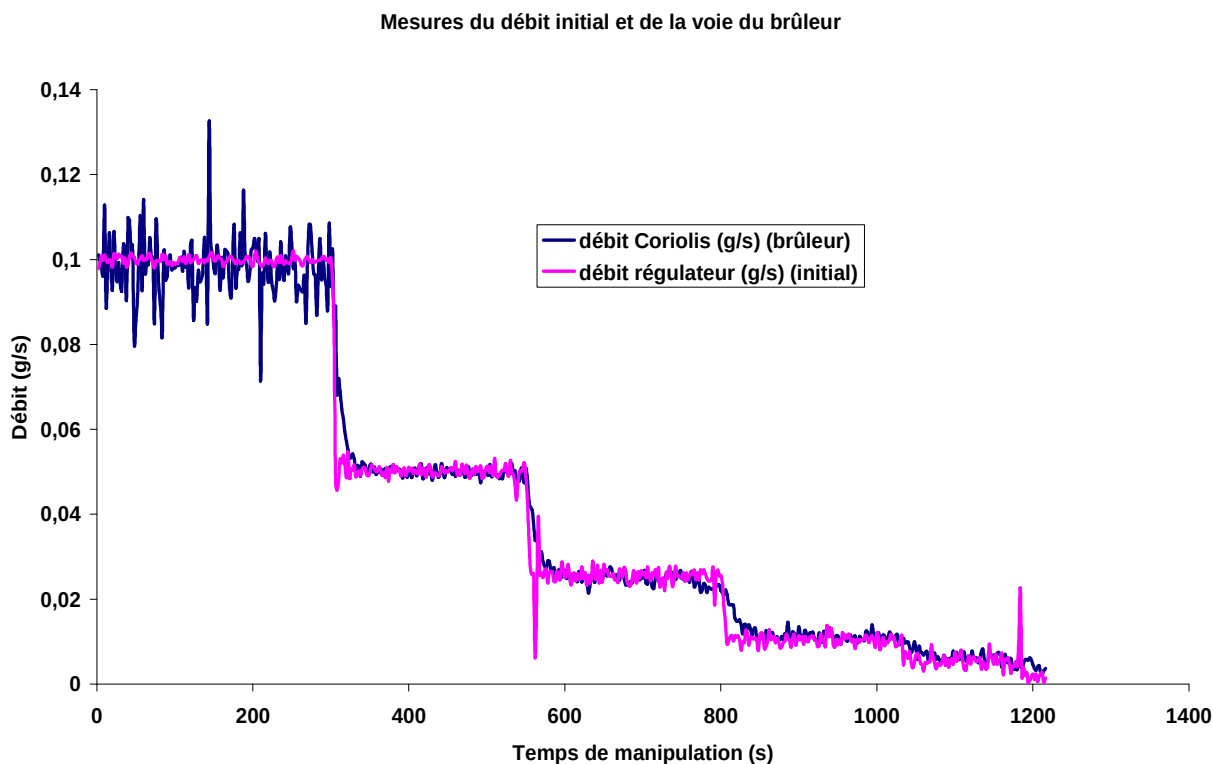


Figure 161 : Evolution du débit initial et du débit sur la voie du brûleur

Le débit initial est de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, et à ce débit, la mesure donnée par le Coriolis est très bruitée. Cela est dû au mouvement de la bille dans le clapet anti-retour du brûleur. A un fort débit elle bouge beaucoup et cela entraîne une forte fluctuation du débit et donc de la mesure. Par contre, lorsque le débit diminue, la bille se stabilise et le signal est beaucoup moins bruité. Le débit est ensuite passé à $0,05 \text{ g/s}$ à 296 secondes du temps de manipulation (Figure 162). La courbe ci-dessous est un zoom de la zone du passage entre les deux débits. Le débit initial commence à chuter vers 300 s et se stabilise autour de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ vers 315 s, ce qui représente entre le moment de l'entrée de la consigne et celui de la valeur atteinte, environ 20 s. Or le signal du débitmètre à effet Coriolis commence à baisser au même instant que celui du régulateur mais il met plus de temps à se stabiliser. En fait, la vanne de régulation (ouverte au maximum) crée une perte de charge locale ce qui a pour effet d'augmenter la pression dans le dispositif expérimental. Lorsque le débit diminue, par exemple comme ci-dessus lorsqu'il passe de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ à $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, cette pression s'évacue plus lentement. Donc ce qui est observé sur cette courbe correspond plutôt au séparateur qui se vide, ou la pression de celui-ci qui baisse, plus lentement que la variation de débit. Il est donc difficile de tirer des conclusions sur cet écart entre les deux courbes.

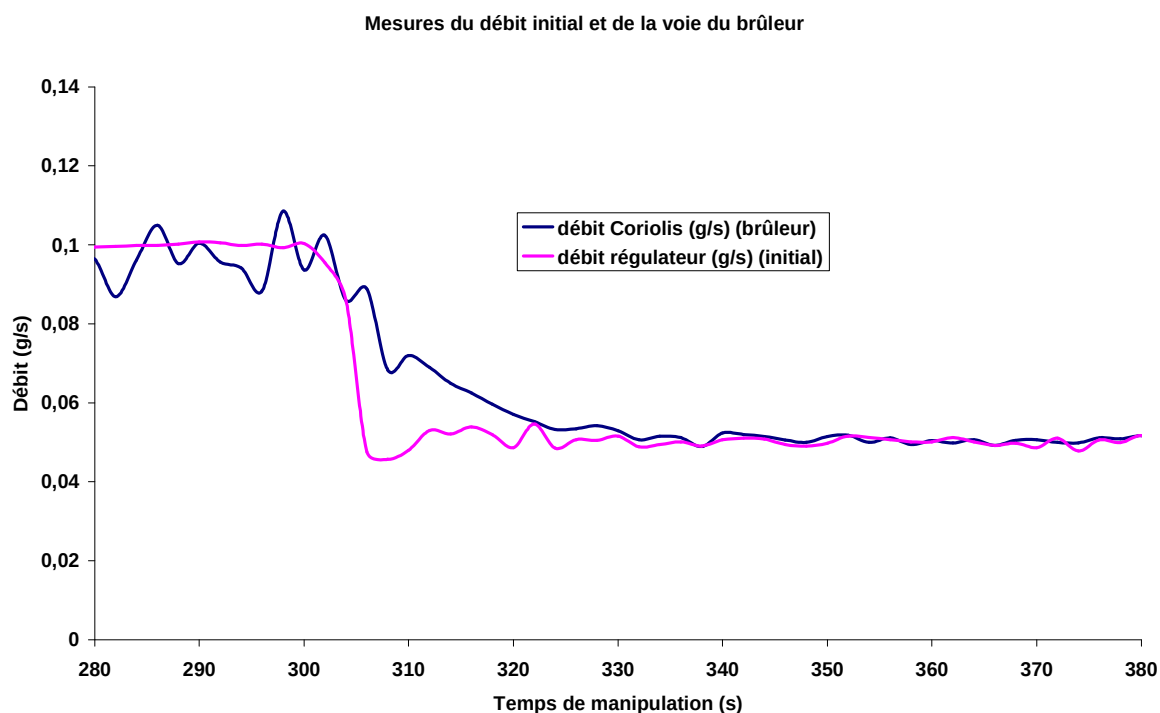


Figure 162 : Influence de la variation du débit sur la mesure de la voie

Le signal n'est pas vraiment lisse et donc la valeur retenue pour un débit initial donné et pour la mesure du Coriolis sera la moyenne des données acquises par les instruments pour un temps défini. Ce temps est défini sur un palier où les valeurs restent relativement constantes. Par exemple pour le débit de 0.1 g.s^{-1} , on calcule la moyenne entre 2 et 296 s, pour 0.05 g.s^{-1} entre 350 et 546 s, pour 0.025 g.s^{-1} entre 600 et 798 s, pour 0.01 entre 850 et 1028 s et pour 0.005 g.s^{-1} entre 1070 et 1170 s.

Le débit des voies GC et FTIR est mesuré avec la hauteur de la bille convertie en débit grâce à la courbe d'étalonnage. Voici le tableau des résultats obtenus (en équivalent azote aux conditions standard).

débit initial souhaité (g/s)	débit initial mesuré (g/s)	débit brûleur (g/s)	débit GC (g/s)	débit FTIR (g/s)	Somme débit des trois voies (g/s)
0,1	0,0999	0,0983	0,000896	0,000063	0,0992
0,05	0,0501	0,0499	0,000729		0,0506
0,025	0,0255	0,0248	0,000708		0,0255
0,01	0,0104	0,0113	0,000688		0,0120
0,005	0,0055	0,0064	0,000625		0,0070

Tableau 55 : Bilan des mesure de débits sur les différentes voies de prélèvement

A partir de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, le débit de la voie FTIR n'est plus mesurable car la bille ne se soulève plus. Il faut donc imaginer que le débit est inférieur à la valeur obtenue pour $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, c'est-à-dire environ $6,10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$. Autre remarque, à partir de $0,01 \text{ g.s}^{-1}$, le débit moyen mesuré sur la voie brûleur est supérieur au débit initial mesuré. Il avait été remarqué lors des tests du régulateur en série avec le débitmètre à effet Coriolis, qu'à bas débit, la valeur donnée par le Coriolis était supérieure à celle du régulateur. Il ne faut donc pas prendre les deux dernières mesures du débit brûleur comme valeur sûre. Autrement, le débit brûleur représente quasiment la totalité du débit initial. Il faut compter entre $6,10^{-4}$ et $9,10^{-4} \text{ g.s}^{-1}$ seulement pour le débit GC et encore moins pour le débit FTIR (inférieur à $6,10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$). Ce sont des données qui sont cohérentes avec une étude antérieure similaire, mais le débit des voies n'était pas mesuré en même temps (Tableau 56).

	débit initial de N2 (g/s)	débit brûleur (g/s)	débit séparateur (g/s)	débit GC (g/s)	débit FTIR (g/s)	pourcentage du débit brûleur par rapport au débit total initial (%)
série de mesures 1	0,004	0,0032	0,000696			79,80
	0,024	0,0232	0,000791			96,70
	0,051	0,0501	0,000889			98,26
	0,099	0,0976	0,001393			98,59
série de mesures 2	0,003	0,0023	0,000665	0,000254	0,000411	77,85
	0,024	0,0232	0,000760	0,000286	0,000474	96,83
	0,05	0,0492	0,000823	0,000379	0,000444	98,35
	0,098	0,0971	0,000889	0,000411	0,000478	99,09
série de mesures 3	0,004	0,0033	0,000728	0,000665	0,000063	81,80
	0,025	0,0242	0,000803	0,000739	0,000063	96,79
	0,053	0,0522	0,000803	0,000739	0,000063	98,49
	0,095	0,0941	0,000948	0,000821	0,000127	99,00

Tableau 56 : Mesures antérieures de débits

Les valeurs en noir sont celles qui ont été mesurées, et en rouge celles qui en sont déduites. On note à nouveau que le débit du brûleur représente 80% à 99% du débit initial. Entre la série de mesure 2 et la série de mesure 3, il faut plutôt tenir compte des résultats de la troisième car ils sont très proches de l'autre étude Tableau 55.

Dans la configuration actuelle du dispositif expérimental, et en réalisant l'étude avec de l'azote, le débit dans la voie du **brûleur** correspond à plus de 90% à celui injecté dans le montage, soit entre 0 et **0,1 g.s⁻¹**. Le débitmètre Coriolis monté actuellement sur cette ligne est parfaitement adapté pour la mesure du débit dans cette gamme. Pour la voie de la **GC**, la gamme de débit peut être établie entre 0 g.s⁻¹ et **1,10⁻³ g.s⁻¹**. La gamme de débit de la voie **FTIR** est comprise entre 0 g.s⁻¹ et 1,10⁻⁴ g.s⁻¹ ou **2,10⁻⁴ g.s⁻¹** pour plus de sécurité.

Annexe 4 : Estimation des temps de séjour dans le dispositif expérimental

Le temps de séjour est exprimé par le rapport du volume sur le débit volumique du fluide.

$$t = \frac{V}{Q_v}$$

Il peut également s'exprimer en fonction du débit massique et de la masse volumique.

$$t = \frac{V\rho}{\dot{m}}$$

Ou bien pour certaine partie du dispositif expérimentale composé essentiellement de tube, il est plus facile d'exprimer V en fonction du diamètre et de la longueur de tube.

$$t = \frac{\pi D^2 L \rho}{4 \dot{m}}$$

Plusieurs parties du dispositif expérimental sont répertoriées car les conditions ne sont pas les mêmes selon l'endroit où se trouve le fluide. Tout d'abord la partie en amont du four est composé de tubes 1/8" de diamètre interne 1,76 mm et dont la longueur estimée est à 1 m. Sur ce trajet le fluide est liquide quelque soit les conditions expérimentales. Ensuite le fluide circule dans le four de pyrolyse dans un tube 1/4" de diamètre interne 4,57 mm et de longueur 1 m. Dans le four le fluide peut être sous différentes phases en fonction des conditions expérimentales. Il peut être liquide, biphasique (liquide + vapeur) ou bien supercritique. Ensuite il y a la partie en aval du four, entre celui-ci et le séparateur de phase. Cette partie est composée de tube 1/8" de diamètre interne 1,76 mm et dont la longueur estimée est de 115 cm, et du refroidisseur constitué de spires de 2 mm de diamètre interne pour une longueur de 50 cm. La phase du fluide dans cette partie est soit liquide ou gazeuse, ou alors biphasique. Le fluide traverse ensuite le séparateur de phase. Celui-ci possède un volume de 20 cm³ pour les liquides, volume maintenu constant. Et le volume de gaz est d'environ 30 cm³. Puis le fluide se divise en trois voies. La première, vers le brûleur, est composée d'un tube de diamètre interne 8 mm pour une longueur de 300 cm. La deuxième voie, vers la CPG/SM, est composée de tubes 1/8" de diamètre interne 1,76 mm et dont la longueur estimée est de 20 cm, et de tubes 1/16" de diamètre interne 0,59 mm et dont la longueur estimée est de 100 cm. La dernière voie, vers le spectromètre IRTF, est composée de tubes 1/8" de diamètre interne

1,76 mm et dont la longueur estimée est de 160 cm, et la cellule de d'analyse possède un volume de 100 cm^3 . La phase du fluide est gazeuse sur ces trois voies.

Lorsque le fluide est liquide, on utilise la même masse volumique de 750 kg/m^3 pour calculer le temps de séjour. Pour la phase gazeuse, constitué de plusieurs hydrocarbures, la masse volumique est estimée à $1,2 \text{ kg/m}^3$ lorsque la pression est proche de la pression atmosphérique. C'est le cas pour le séparateur de phase, pour la voie du brûleur et pour la voie CPG/SM. Pour la cellule d'analyse du spectromètre la pression de 50mbar entraîne une masse volumique de $0,14 \text{ kg/m}^3$. Il faut également préciser que les débits de gaz dans les voies d'analyse, excepté pour la voie brûleur, sont beaucoup plus faibles que le débit initial. Dans la voie CPG/SM le débit est estimé à $1.10^{-3} \text{ g.s}^{-1}$ et dans la voie spectromètre IRTF, le débit est estimé à $1.10^{-4} \text{ g.s}^{-1}$. Par conservation de la matière, le débit dans la voie du brûleur est très proche du débit initial.

Puis l'opération est répétée pour un débit massique initial de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$.

Annexe 5 : Mesure de débit à partir du signal FTIR d'une injection de méthane.

Une autre méthode pour mesurer le débit dans la voie FTIR a été testée. Elle consiste à acquérir le signal FTIR et observer l'apparition d'un traceur, le méthane, tracer la tangente à l'origine de la courbe obtenue, et déduire de la pente de cette droite le débit du gaz qui passe dans la cellule.

La méthode expérimentale est la même que d'habitude, un flux d'azote à un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ est injecté dans le dispositif expérimental, les pressions de la cellule et de la GC sont réglées respectivement à 50 mbar et 960 mbar. On acquiert le signal FTIR en temps réel (Figure 163). Puis à un instant donné, on bascule de l'azote au méthane avec le même débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Ce qui est évacué par le brûleur est brûlé.

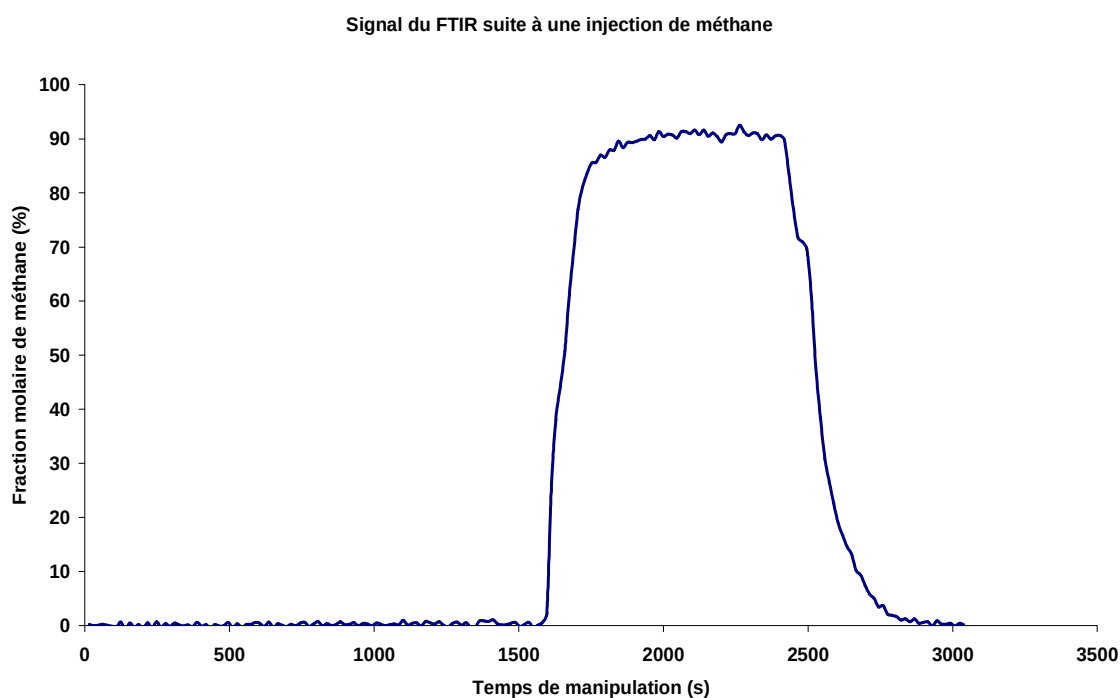
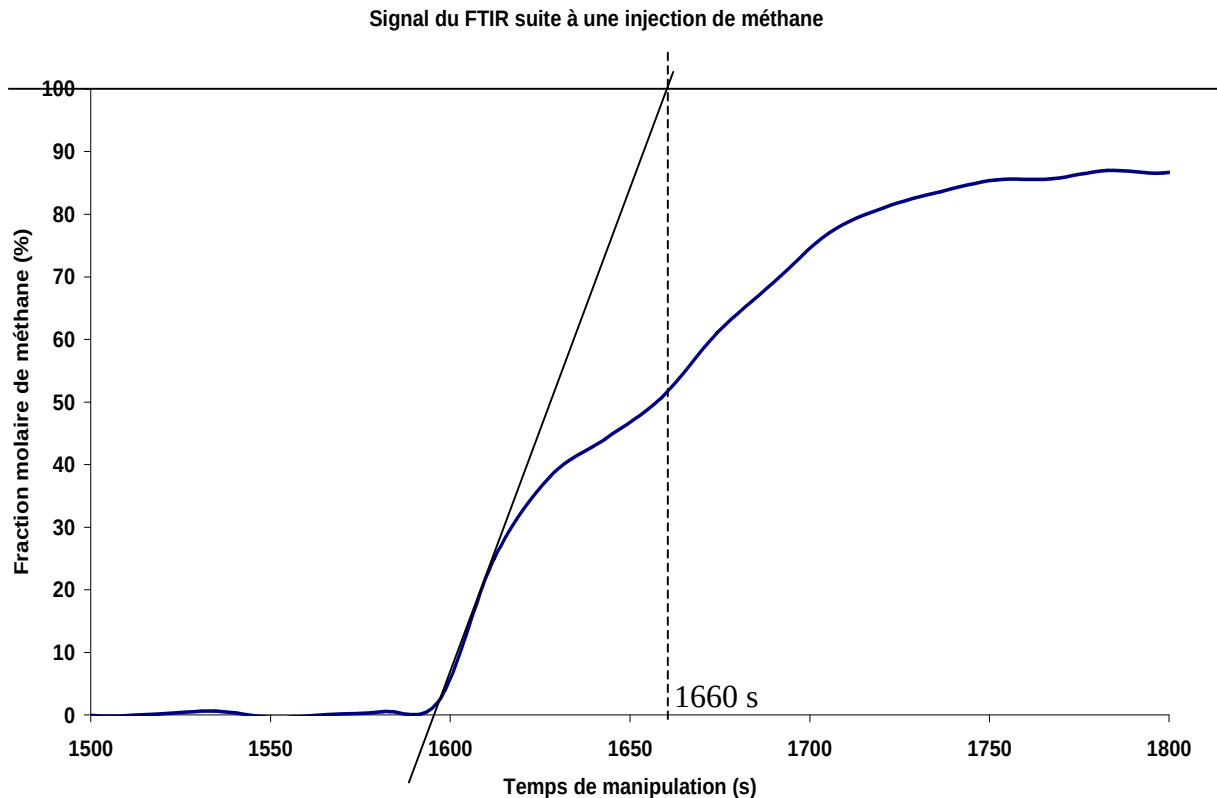


Figure 163 : Acquisition par le spectromètre d'un échelon de méthane

Le méthane est injecté à 1540 s et le signal commence à augmenter vers 1590 s. On peut donc en déduire un temps de séjour entre l'injection et la cellule du FTIR d'environ 50 s. La figure 4 représente un zoom de la partie de la courbe qui permettra de calculer le débit. En traçant la tangente à l'origine de cette courbe, on peut en déduire le débit volumique. La pente

de cette droite qui vaut $1/\tau$ (τ étant le delta t entre l'intersection de la tangente et de l'axe des abscisses et l'intersection entre la tangente et l'horizontal au signal à 100%), est égal au rapport du débit volumique sur le volume de la cellule du FTIR. De plus il faut tenir compte que dans la cellule on se trouve à 50 mbar et à 100°C, ce qui modifie les paramètres du gaz et donc du débit. On utilise alors la loi des gaz parfaits pour faire intervenir les paramètres expérimentaux. Les calculs sont détaillés ci-dessous.



On en déduit :

$$\tau = \frac{V_0}{Q_v} \Rightarrow Q_v = \frac{V_0}{\tau}$$

Avec $V_0=100\text{cm}^3$, $\tau=1660-1597=63\text{s}$

Donc :

$$Q_v = \frac{0,110^{-3}}{63} = 1,587 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

D'après la loi des gaz parfait :

$$PV = nRT \text{ or } n = \frac{m}{M} \Rightarrow PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

On sait que :

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho = \frac{PM}{RT} \text{ or } \dot{m} = \rho \cdot Q_v$$

Donc :

$$\dot{m} = \frac{PMQ_v}{RT}$$

Avec :

$$P = 50 \text{ mbar} = 50 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$M_{CH_4} = 16 \text{ g / mol}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$$

$$Q_v = 1,587 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Donc :

$$\boxed{\dot{m}_{FTIR} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ g / s}}$$

Si on compare cette valeur à celle qui a été mesurée précédemment avec un débitmètre à bille dans les mêmes conditions ($6,3 \cdot 10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$), elle est du même ordre de grandeur ce qui est tout à fait cohérent.

Annexe 6 : Caractérisations de quelques détecteurs utilisés en spectroscopie infrarouge

La qualité d'un détecteur est déterminé par différents facteurs:

- La sensibilité du détecteur (D^*)
- La réponse par rapport à la modulation de fréquence (vitesse du miroir)
- Le niveau d'éclairage maximale acceptable

La figure 164 ci-dessous présente la sensibilité du détecteur en fonction du nombre d'onde pour différents types de détecteur, dont ceux utilisés au cours de ce travail de thèse (DTGS-A et MCT-A). Les valeurs présentées correspondent à une réponse optimale du détecteur.

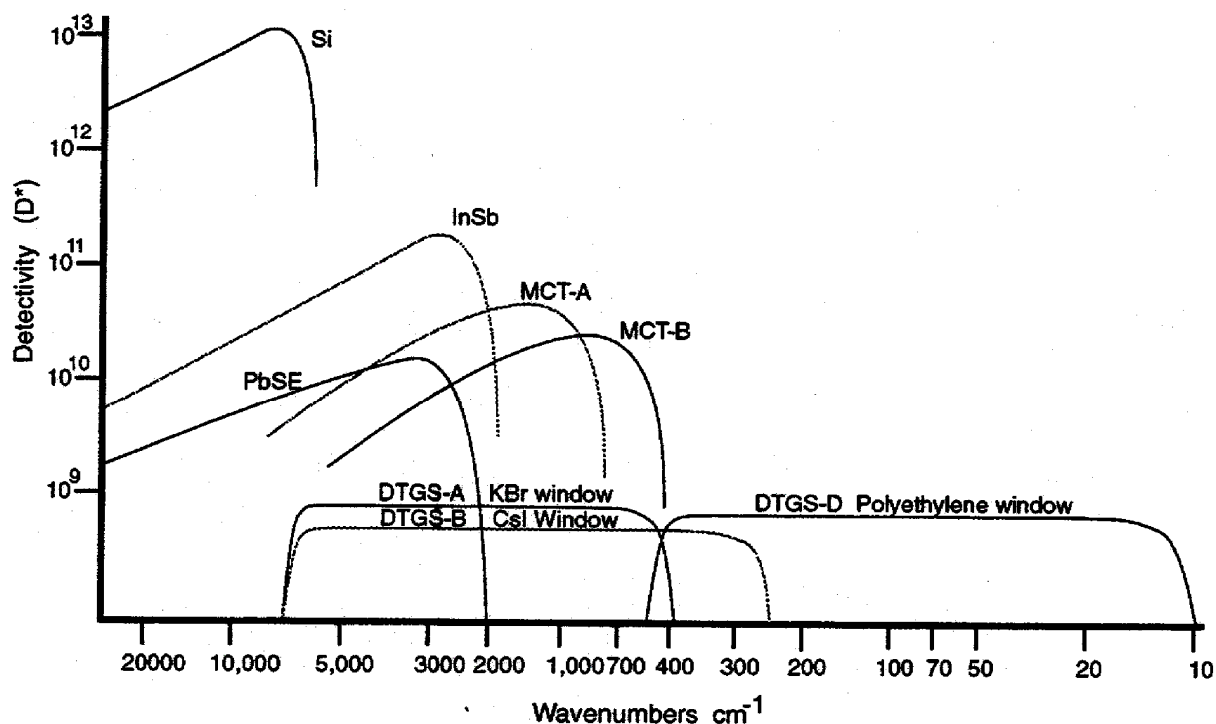


Figure 164 : Evolution de la sensibilité pour différents types de détecteur

La sensibilité d'un détecteur TGS dépend de la fréquence de modulation du faisceau infrarouge, donc de la vitesse de déplacement du miroir de l'interféromètre de Michelson.

En général, ce détecteur a une meilleure sensibilité et un meilleur rapport signal sur bruit pour des basses vitesses de miroir (environ $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$), alors que le détecteur MCT fonctionne

très bien avec des vitesses plus élevées ($1,8 \text{ cm.s}^{-1}$). Ces derniers sont donc utilisés pour des acquisitions rapides (Figure 165).

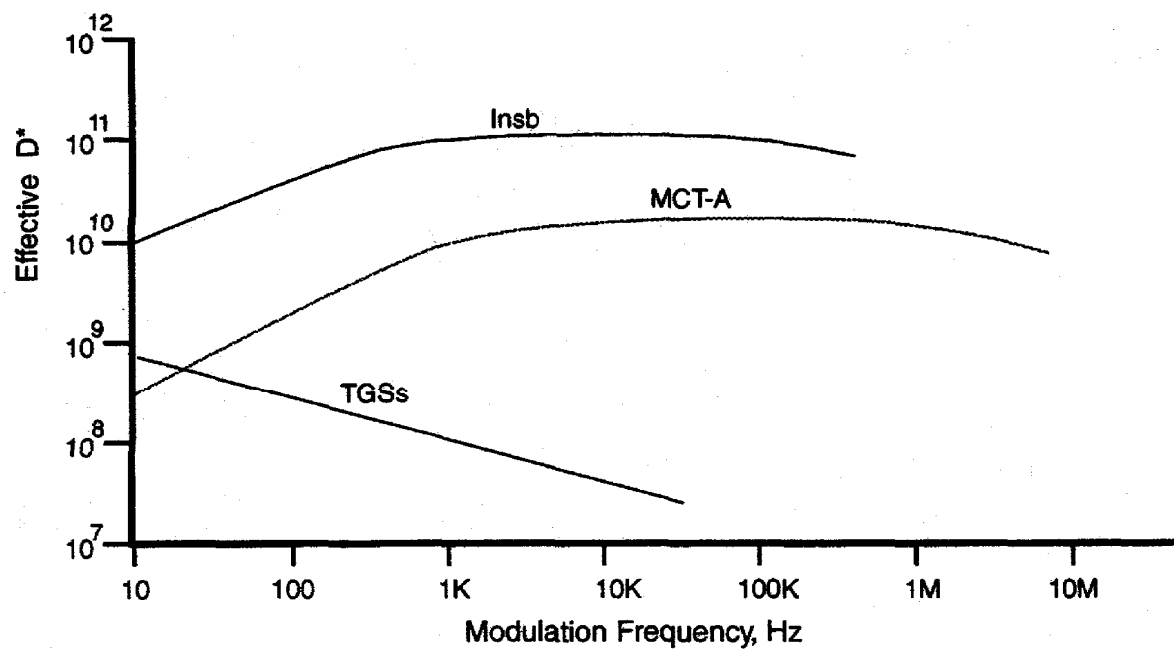


Figure 165 : Influence de la modulation de fréquence (vitesse de déplacement du miroir) sur la sensibilité

Annexe 7 : Incertitudes de mesures sur l'analyse des produits de pyrolyse liquides

L'étalonnage du couplage chromatographique est réalisé à partir d'étalons liquides. Sa conception nécessite d'utiliser des micropipettes à volume variable (Eppendorf Research) pour les prélèvements et les dilutions. Ces micropipettes possèdent une erreur en fonction de leur gamme et du volume prélevé (Tableau 57).

Modèle/gamme	Volume	Incertitude
10 - 100 µL	10 µL	± 3,0%
	50 µL	± 1,0%
	100 µL	± 0,8%
100 - 1000 µL	100 µL	± 3,0%
	500 µL	± 1,0%
	1000 µL	± 0,6%

Tableau 57 : Incertitudes de prélèvement des micropipettes

Dans le but de limiter le nombre d'injections, une solution mère est conçue à partir des 17 étalons liquides prévus. Cette solution est obtenue à partir d'un prélèvement de 500 µL de chacun des composés pour un volume total de 8500 µL. L'incertitude commise sur les fractions volumiques Xi_{SM} de chaque étalon est alors :

$$Xi_{SM} = \frac{V_i}{V_T}$$

$$\frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} = \frac{\Delta V_i}{V_i} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec $\frac{\Delta V_i}{V_i}$ l'incertitude relative du volume prélevé pour chaque composé qui vaut 1%, et $\frac{\Delta V_T}{V_T}$

l'incertitude commise sur le volume total qui vaut 1%, donc :

$$\frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} = 2\%$$

Pour réaliser la gamme d'étalonnage, la solution mère est diluée. Le premier point de la gamme est réalisé avec une dilution de 100. Un volume de solution mère de 10 µL est prélevé, puis 10 µL d'étalon interne (méthanol) est ajouté à la dilution dans le solvant

(dichlorométhane) dont le volume est de 980 μL , ce qui donne un volume total de 1000 μL de solution S_1 . L'expression de la nouvelle fraction volumique est la suivante :

$$Xi_{S_1} = Xi_{SM} \frac{V_{SM}}{V_T}$$

L'incertitude s'exprime alors :

$$\frac{\Delta Xi_{S_1}}{Xi_{S_1}} = \frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} + \frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec $\frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} = 2\%$, $\frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} = 3\%$ (incertitude de prélèvement de 10 μL), et

$$\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_{SM} + \Delta V_{\text{methanol}} + \Delta V_{\text{solvant}}}{V_{SM} + V_{\text{méthanol}} + V_{\text{solvant}}} = 0,648\%, \text{ donc :}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S_1}}{Xi_{S_1}} = 5,648\%$$

Le deuxième point de la gamme est obtenu à partir d'une première dilution de la solution mère à 10 fois (S'_2), puis cette solution est diluée 100 fois en ajoutant l'étalon interne pour obtenir le point de gamme S_2 . Les calculs d'incertitude sont donnés ci-dessous :

$$Xi_{S'_2} = Xi_{SM} \frac{V_{SM}}{V_T}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S'_2}}{Xi_{S'_2}} = \frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} + \frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec $\frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} = 2\%$, $\frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} = 0,8\%$ (incertitude de prélèvement de 100 μL pour diluer 10 fois),

$$\text{et } \frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_{SM} + \Delta V_{\text{solvant}}}{V_{SM} + V_{\text{solvant}}} = 0,674\%, \text{ donc :}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S'_2}}{Xi_{S'_2}} = 3,474\%$$

d'où pour S_2 :

$$Xi_{S_2} = Xi_{S'_2} \frac{V_{S'_2}}{V_T}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S_2}}{Xi_{S_2}} = \frac{\Delta Xi_{S'_2}}{Xi_{S'_2}} + \frac{\Delta V_{S'_2}}{V_{S'_2}} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec, $\frac{\Delta Xi_{S'_2}}{Xi_{S'_2}} = 3,474\%$, $\frac{\Delta V_{S'_2}}{V_{S'_2}} = 3\%$ (incertitude de prélèvement de 10 µL pour diluer 100

fois), et $\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_{S'_2} + \Delta V_{méthanol} + \Delta V_{solvant}}{V_{S'_2} + V_{méthanol} + V_{solvant}} = 0,648\%$, donc

$$\frac{\Delta Xi_{S_2}}{Xi_{S_2}} = 7,122\%$$

Le dernier point de la gamme est obtenue de la même manière en diluant d'abord la solution mère 100 fois (S'₃), puis est réalisée la solution S3 avec 10 µL de S'₃, 10 µL de méthanol et 980 µL de solvant. Comme précédemment il est possible de déterminer l'incertitude relative de la fraction volumique d'un composé pour ce point de la gamme d'étalonnage. Le calcul est présenté ci-dessous :

$$Xi_{S'_3} = Xi_{SM} \frac{V_{SM}}{V_T}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S'_3}}{Xi_{S'_3}} = \frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} + \frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec $\frac{\Delta Xi_{SM}}{Xi_{SM}} = 2\%$, $\frac{\Delta V_{SM}}{V_{SM}} = 3\%$ (incertitude de prélèvement de 10 µL pour diluer 100 fois),

et $\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_{SM} + \Delta V_{solvant}}{V_{SM} + V_{solvant}} = 0,624\%$ donc :

$$\frac{\Delta Xi_{S'_3}}{Xi_{S'_3}} = 5,624\%$$

d'où pour S₂:

$$Xi_{S_3} = Xi_{S'_3} \frac{V_{S'_3}}{V_T}$$

$$\frac{\Delta Xi_{S_3}}{Xi_{S_3}} = \frac{\Delta Xi_{S'_3}}{Xi_{S'_3}} + \frac{\Delta V_{S'_3}}{V_{S'_3}} + \frac{\Delta V_T}{V_T}$$

avec, $\frac{\Delta Xi_{S'_3}}{Xi_{S'_3}} = 5,624\%$, $\frac{\Delta V_{S'_3}}{V_{S'_3}} = 3\%$ (incertitude de prélèvement de 10 μL pour diluer 100

fois), et $\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta V_{S'_2} + \Delta V_{\text{methanol}} + \Delta V_{\text{solvant}}}{V_{S'_2} + V_{\text{méthanol}} + V_{\text{solvant}}} = 0,648\%$, donc

$$\frac{\Delta Xi_{S_3}}{Xi_{S_3}} = 9,272\%$$

L'incertitude maximale relevée sur les fractions volumiques des solutions étalons est de 9,272%. Pour obtenir l'erreur commise sur la méthode de quantification il faut ajouter l'erreur de reproductibilité de l'injection. Celle-ci a été déterminée expérimentalement à partir de cinq injections d'un étalon liquide et l'erreur relative de reproductibilité vaut 7,6%.

Au final l'incertitude de mesure sur la quantification d'un produit de pyrolyse liquide est de **$\pm 17\%$** .

Annexe 8 : Coefficients de corrélation pour l'étalonnage des produits liquides

méthanol	0.833083
pentène	0.810497
pentane	0.878192
cyclopentane	0.840219
cyclopentène	1
hexane	0.863297
benzène	0.910798
cyclohexane	0.729372
cyclohexène	0.884659
heptène	0.919311
heptane	0.42043
toluène	0.956779
octène	0.862321
octane	0.86962
décène	0.893451
décane	0.931879
THDCPD	1
dodécane	0.951438
tétradécène	0.962908
tétradécane	0.967512

Annexe 9 : Influence de la température de la cellule d'analyse en IRTF

Les expériences qui vont suivre ont été réalisées dans le but d'observer le spectre IRTF d'un vide en fonction de la température de la cellule. Pour cela, le spectromètre est relié à une pompe à vide d'un côté et est fermé de l'autre (vanne $\frac{1}{4}$ de tour de l'appareil).

La montée en température :

Le spectre de référence est effectué à pression réduite et à température de la cellule sans utiliser le thermostat ; soit une température égale à 22,7°C. Ce « background » sera utilisé comme référent pour toutes les acquisitions de ces expériences. La première acquisition a aussi été faite à cette température. Puis, d'autres ont été obtenues à des températures de plus en plus élevées (la température maximale supportée par la cellule étant de 180°C):



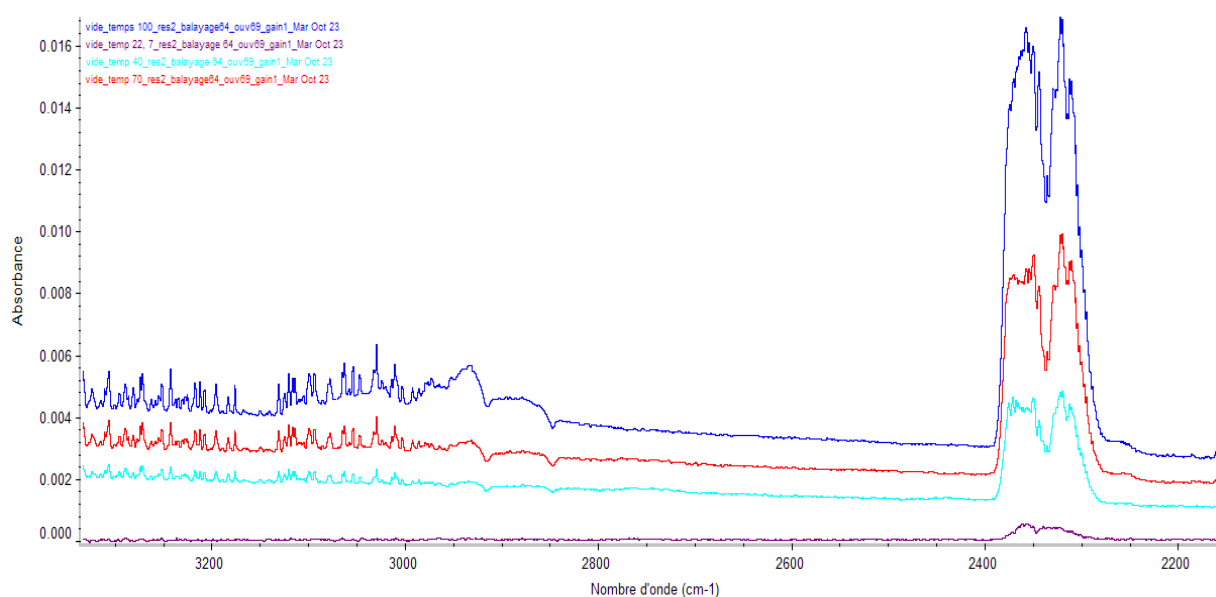
Légende :

- En violet : spectre effectué à 22,7°C
- En rouge : spectre effectué à 40°C
- En rose : spectre effectué à 70°C
- En bleu : spectre effectué à 100°C

-En bleu foncé : spectre effectué à 175°C

Les spectres montrent que la température joue un rôle qui semble amplifier le signal. Les molécules de CO₂ et d'eau voient leur densité optique augmenter. De plus, l'ordonnée de la ligne de base augmente avec la température. Deux signaux apparaissent à 3000 cm⁻¹ et à 2900 cm⁻¹ à partir d'une température égale à 175°C. Ces signaux correspondent à des vibration de liaisons C-H. Les analyses habituelles s'effectuent à 100°C. L'hypothèse la plus plausible est qu'un ou plusieurs des produits analysés (pendant une expérience COMPARER ou autre) se sont adsorbés sur la paroi interne de la cellule d'analyse. Ces produits se désorbent à une température plus haute. Il n'est donc pas conseillé de monter plus haut en température la cellule de mesure.

Voici un agrandissement de ces spectres :



Légende :

- En violet : spectre effectué à 22,7°C
- En bleu ciel : spectre effectué à 40°C
- En rouge : spectre effectué à 70°C
- En bleu : spectre effectué à 100°C

Annexe 10 : Incertitudes de mesures sur les températures

Cette étude présente les différents écarts de mesures de température au sein du four selon l'emplacement du thermocouple.

Cinq thermocouples type K sont disposés dans le four à l'aide de manchon en béton cellulaire dans lesquels ont été percés des trous afin de laisser passer les thermocouples (Figure 166 et Figure 167). Cette disposition permet de mesurer la température du four suivant l'axe y à une abscisse donnée. Il est ensuite possible de réaliser une rotation pour mesurer la température suivant l'axe z , ou bien déplacer le dispositif suivant l'axe x .

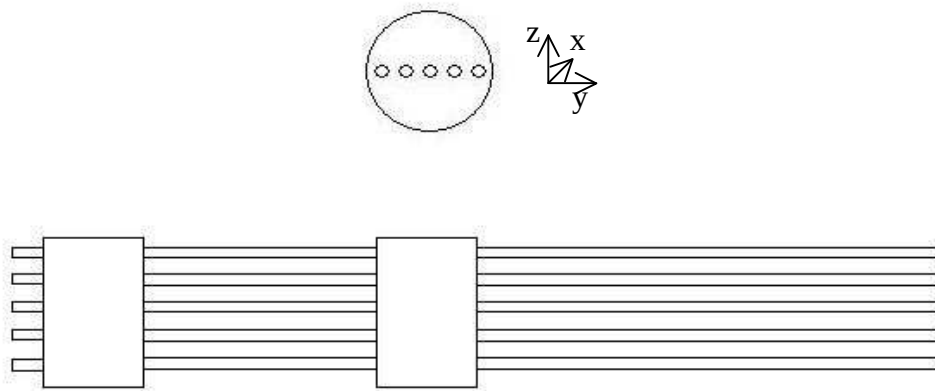


Figure 166 : schéma de l'agencement des thermocouples

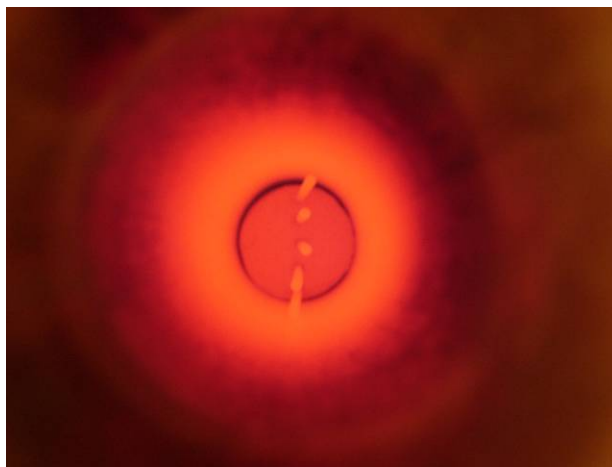


Figure 167 : positions des thermocouples à l'intérieur du tube en alumine du four

La consigne de température est fixée à 750°C, et les mesures sont réalisées à l'intérieur du tube d'alumine à trois abscisses différentes : 250 mm, 350mm et 450mm (ce dernier point correspond à quasiment la moitié du tube qui vaut 457,5mm) (Figure 168 et Figure 169). Les thermocouples seront placés verticalement puis horizontalement pour chaque abscisse.

Les valeurs relevées sur les axes y et z donnent une incertitude de mesure de 1°C. En effet l'écart maximal relevé sur les paliers stable de température à 450mm et 350mm entre les cinq thermocouples suivant les deux axes ne dépasse pas 1°C. Cependant celui-ci augmente lorsque l'on s'éloigne du centre du four, c'est-à-dire lorsque l'on s'éloigne de la température maximale mesurée dans le four. L'écart maximal observé est alors de 4,2°C. Cependant la valeur retenue pour la présentation des résultats est celles de la température maximale mesurée dans le four, donc l'incertitude de mesure sur celle-ci suivant les axes y et z est de 1°C.

Suivant l'axe x, le changement de position variant de 450mm à 350mm entraîne des écarts de température un peu plus important de l'ordre de 1,9°C. Donc sur une distance de 100mm autour du point le plus chaud du four, l'incertitude de mesure est évaluée à 2°C.

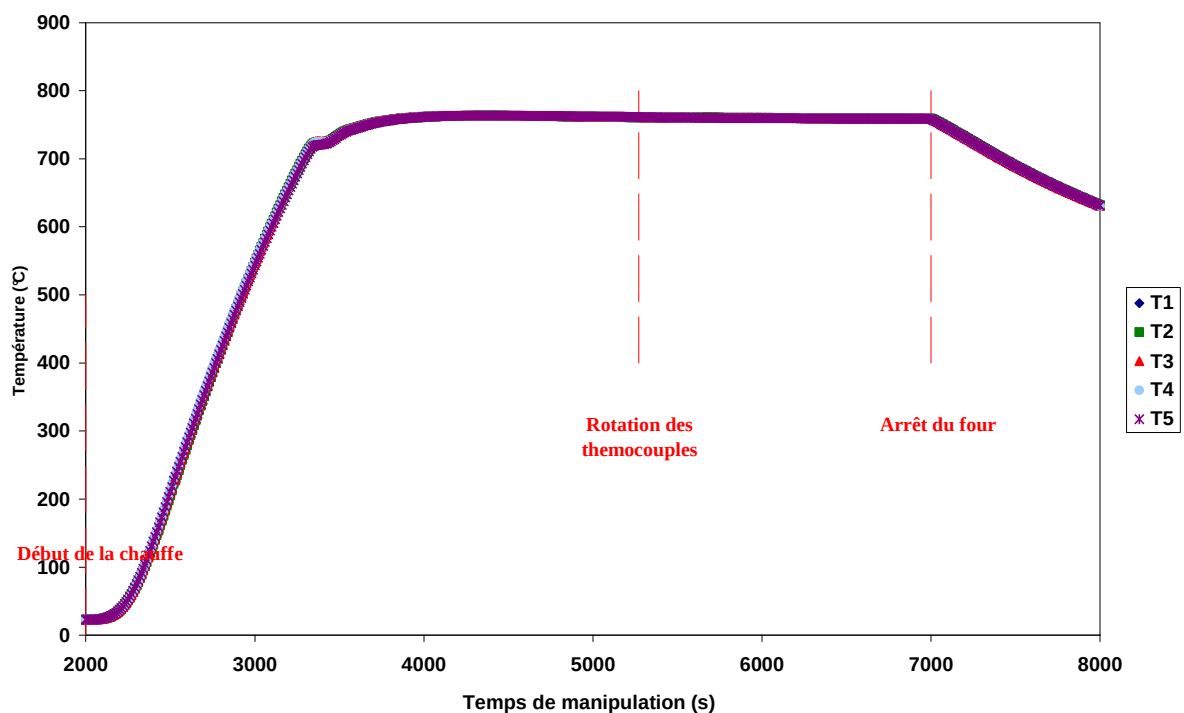


Figure 168 : mesures de températures pour une abscisse de 450mm

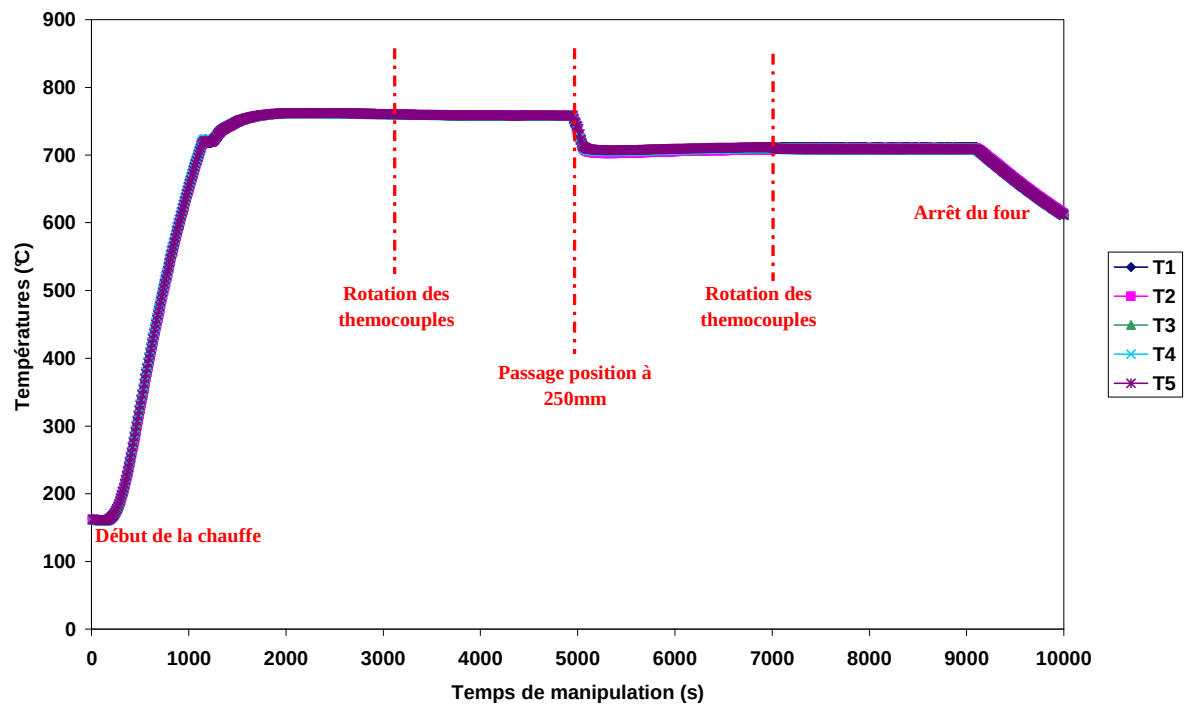


Figure 169 : Mesures des températures pour une abscisse de 350mm puis une abscisse de 250mm

Il est possible d'identifier d'autres sources d'erreur sur la mesure de la température dans le four. Il faut tenir compte de l'erreur standard d'un thermocouple de type K qui est donnée dans les tables et qui vaut 2,2°C, soit une erreur de 3°C pour arrondir à l'unité. .

La résolution de la centrale d'acquisition sur la mesure du signal de la tension des thermocouples est de 0,005 ms. Cette valeur de tension correspond d'après les tables de conversion du thermocouple type K à 0,125°C. Comme la valeur de la température est présentée sans chiffre après la virgule, cette erreur est arrondie à 1°C.

Synthèse :

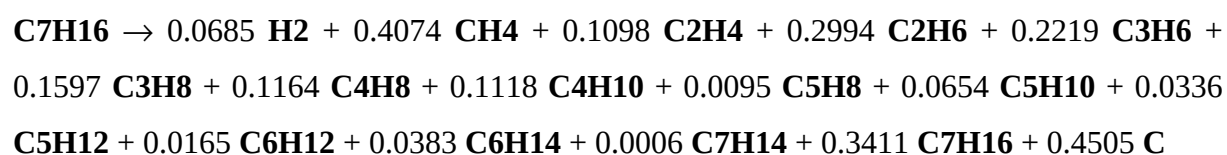
Les incertitudes identifiées sur la mesure de température maximale dans le four sont de 1°C suivant les axes y et z, de 2°C suivant l'axe x, de 3°C pour le type de thermocouple utilisé et de 1°C pour la centrale d'acquisition.

Au final, les incertitudes s'additionnant, l'erreur de mesure sur la température maximale du four est de 7°C.

Annexe 11 : Calculs d'enthalpie de pyrolyse

Le logiciel HSC calcule les caractéristiques thermodynamique d'une équation de réaction (l'enthalpie, l'entropie, le coefficient de réaction). Cette équation est basée sur la pyrolyse du carburant. Le produit initial donne des sous produits dans une proportion calculée à partir de la quantification à 750°C.

Prenons comme exemple le n-heptane. L'équation obtenue est la suivante :



Les coefficients des espèces ont été arrondis à l'inférieure avec quatre chiffres après la virgule pour ne pas alourdir la notation. Ensuite le logiciel calcule les paramètres caractérisant une équation de réaction dont l'enthalpie de pyrolyse (Tableau 58) pour une variation de température de 50°C à 800°C.

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
50.000	8.306	31.066	-1.733	1.486E+001	1.172
100.000	8.273	30.971	-3.284	8.388E+001	1.924
150.000	8.216	30.830	-4.829	3.122E+002	2.494
200.000	8.139	30.658	-6.367	8.730E+002	2.941
250.000	8.046	30.471	-7.895	1.988E+003	3.298
300.000	7.935	30.269	-9.413	3.888E+003	3.590
350.000	7.815	30.067	-10.922	6.773E+003	3.831
400.000	7.692	29.878	-12.420	1.078E+004	4.033
450.000	7.570	29.704	-13.910	1.600E+004	4.204
500.000	7.452	29.545	-15.391	2.244E+004	4.351
550.000	7.336	29.400	-16.865	3.006E+004	4.478
600.000	7.224	29.268	-18.331	3.879E+004	4.589
650.000	7.115	29.146	-19.792	4.852E+004	4.686
700.000	7.009	29.035	-21.246	5.913E+004	4.772
750.000	6.909	28.934	-22.695	7.050E+004	4.848
800.000	6.813	28.843	-24.140	8.251E+004	4.916

Tableau 58 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-heptane avec HSC

Le logarithme du coefficient de réaction Log(K) possède des valeurs positives. Cela signifie que l'ordre de la réaction est dans le bon sens, c'est-à-dire du composé de départ vers les

produits de pyrolyse. De plus l'enthalpie calculée est positive ce qui confirme le phénomène endothermique de la réaction.

La valeur de l'enthalpie en kcal à 750°C vaut 6,909 kcal soit environ 28880 J/kg (1 kcal=4180 J/kg).

L'opération est répétée pour le ndécane et le n-dodécane (Tableau 59 et Tableau 60).

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
50.000	6.524	18.786	0.453	4.938E-001	-0.306
100.000	6.490	18.688	-0.484	1.921E+000	0.283
150.000	6.443	18.572	-1.415	5.384E+000	0.731
200.000	6.387	18.445	-2.341	1.206E+001	1.081
250.000	6.322	18.317	-3.260	2.301E+001	1.362
300.000	6.250	18.185	-4.173	3.901E+001	1.591
350.000	6.175	18.059	-5.079	6.044E+001	1.781
400.000	6.100	17.943	-5.979	8.734E+001	1.941
450.000	6.027	17.839	-6.873	1.195E+002	2.077
500.000	5.958	17.746	-7.763	1.565E+002	2.194
550.000	5.891	17.663	-8.648	1.978E+002	2.296
600.000	5.828	17.588	-9.529	2.428E+002	2.385
650.000	5.767	17.521	-10.407	2.910E+002	2.464
700.000	5.711	17.461	-11.281	3.418E+002	2.534
750.000	5.659	17.409	-12.153	3.946E+002	2.596
800.000	5.612	17.364	-13.022	4.490E+002	2.652

Tableau 59 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-décane avec HSC

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
50.000	6.753	19.701	0.387	5.473E-001	-0.262
100.000	6.719	19.602	-0.596	2.233E+000	0.349
150.000	6.673	19.487	-1.573	6.493E+000	0.812
200.000	6.616	19.361	-2.544	1.497E+001	1.175
250.000	6.550	19.228	-3.509	2.924E+001	1.466
300.000	6.476	19.092	-4.467	5.051E+001	1.703
350.000	6.396	18.958	-5.418	7.950E+001	1.900
400.000	6.314	18.832	-6.363	1.164E+002	2.066
450.000	6.234	18.717	-7.301	1.610E+002	2.207
500.000	6.158	18.616	-8.235	2.128E+002	2.328
550.000	6.090	18.531	-9.163	2.711E+002	2.433
600.000	6.031	18.460	-10.088	3.351E+002	2.525
650.000	5.978	18.402	-11.009	4.042E+002	2.607
700.000	5.929	18.350	-11.928	4.776E+002	2.679
750.000	5.876	18.297	-12.844	5.544E+002	2.744
800.000	5.810	18.234	-13.758	6.339E+002	2.802

Tableau 60 : résultats de calcul de la réaction de décomposition du n-dodécane avec HSC

Lorsque que l'on regarde les valeurs de l'enthalpie de pyrolyse pour chaque carburant (Tableau 61), on observe une incohérence entre l'évolution de ces valeurs et l'évolution de l'avancement de la réaction de décomposition. Les taux de gazéification et de pyrolyse sont les plus élevés pour le n-heptane, puis ils diminuent pour le n-décane et enfin pour le n-dodécane. Or le ΔH calculé pour ces carburants n'évoluent pas de la même manière car le maximum est bien obtenu pour le n-heptane, mais le minimum est obtenu pour le n-décane.

	n-heptane	n-décane	n-dodécane
$\Delta_f H$ (J/kg)	28880	23654	24562

Tableau 61 : valeurs de l'enthalpie de pyrolyses pour les trois carburants étudiés

On ne peut donc pas conclure à partir de ces calculs de l'enthalpie de pyrolyse. Beaucoup de paramètres varient au cours de la pyrolyse d'un hydrocarbure et il est impossible d'en tenir compte pour des calculs simplifiés. Cela entraîne des erreurs et des incohérences qui limitent l'interprétation des résultats.

Annexe 12 : Evolution des signaux acquis en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse des différents carburants

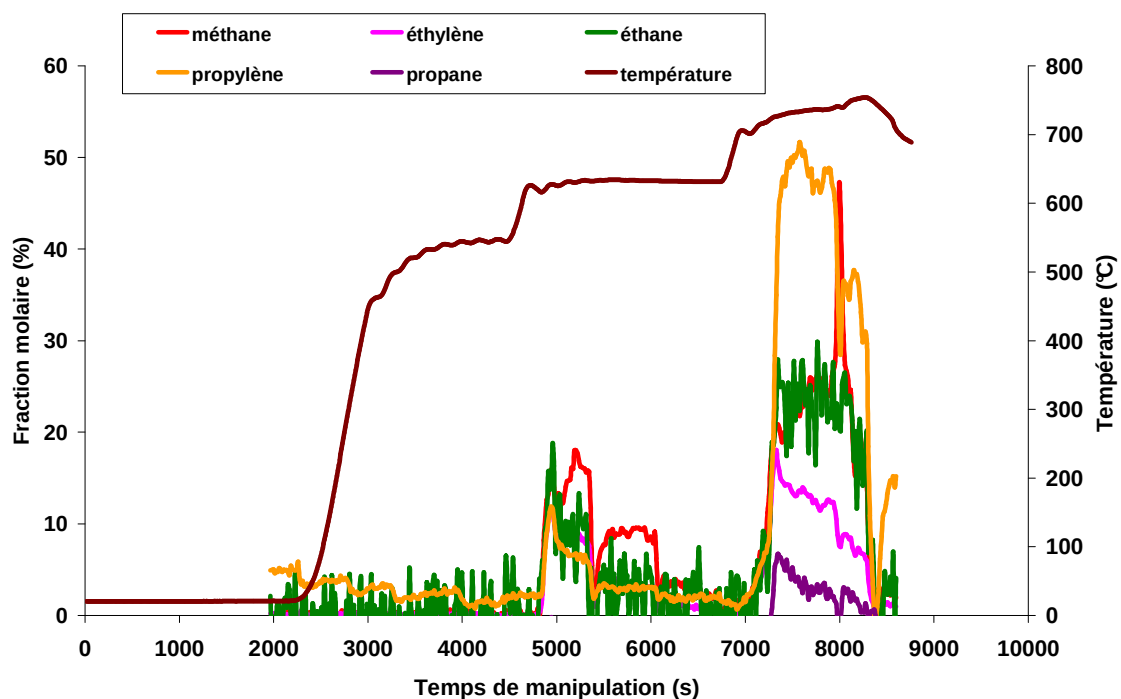


Figure 170 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-heptane

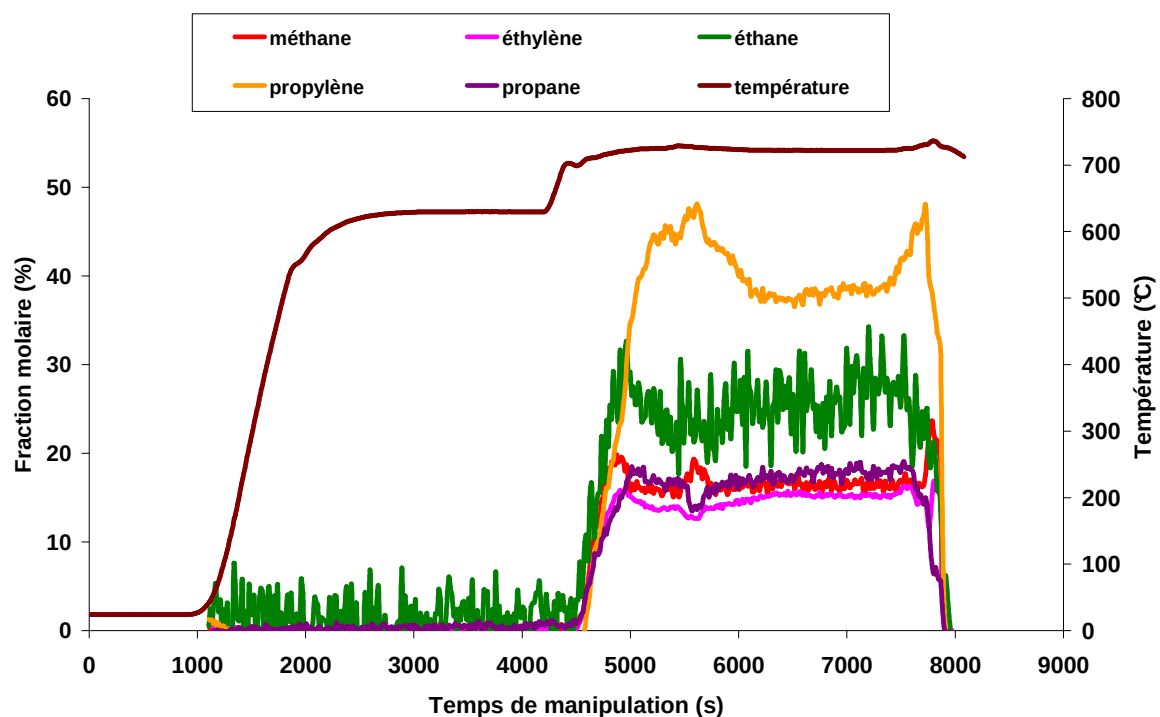


Figure 171 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-décane

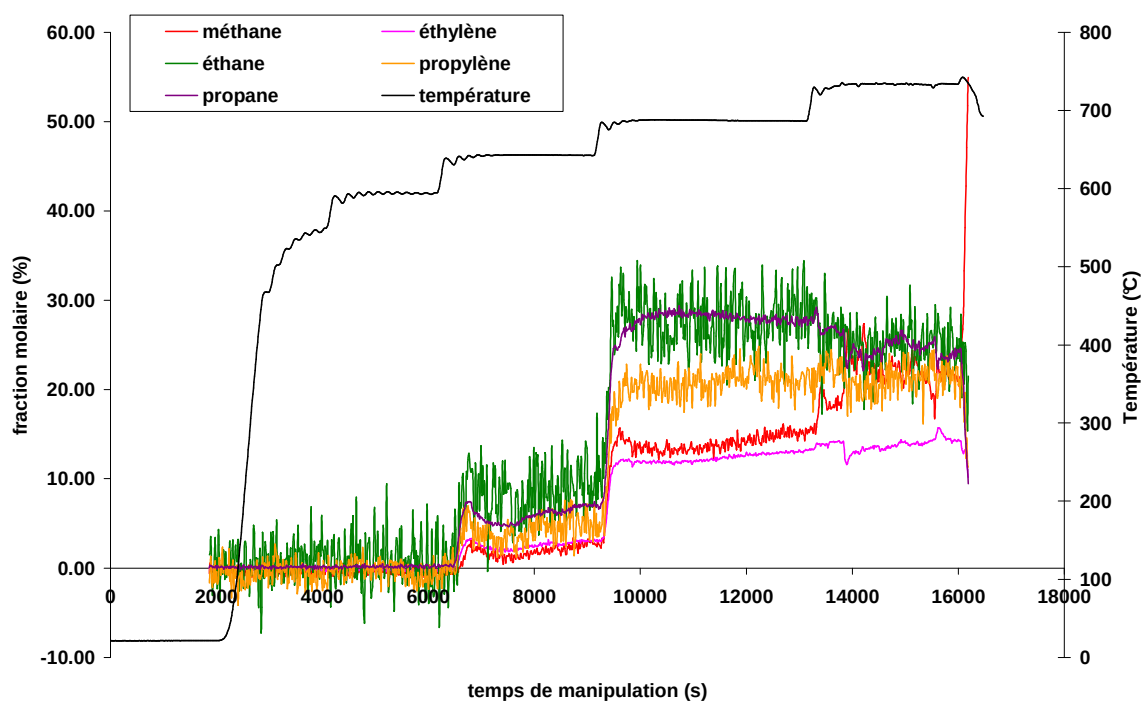


Figure 172 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du n-dodécane

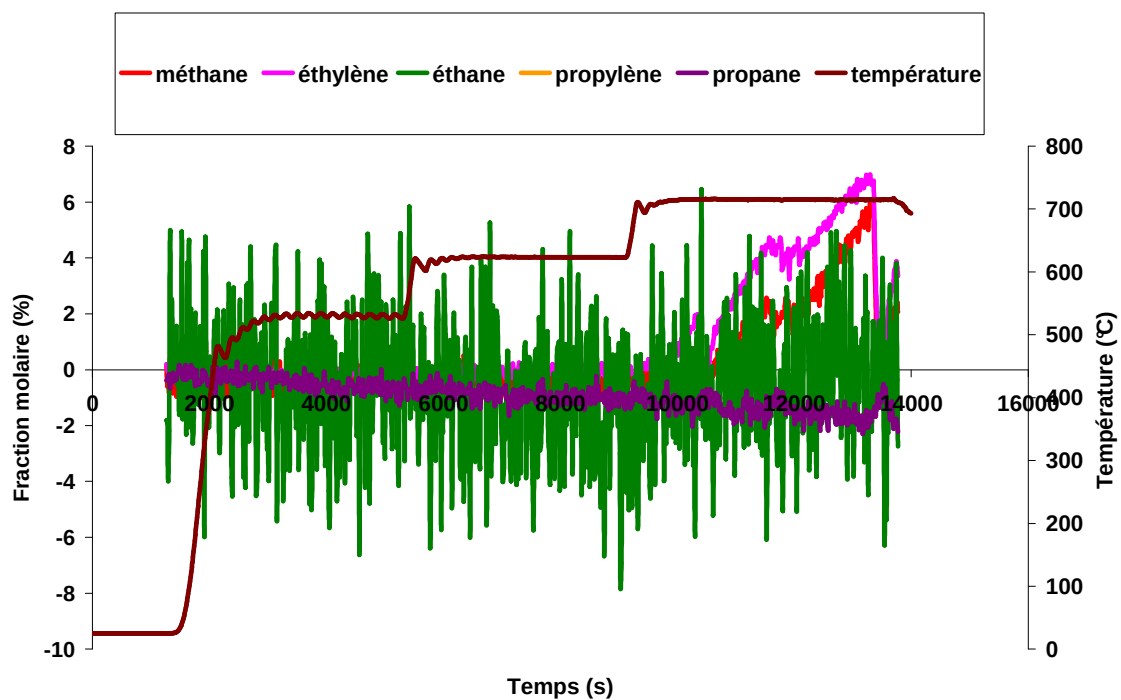


Figure 173 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du THDCPD

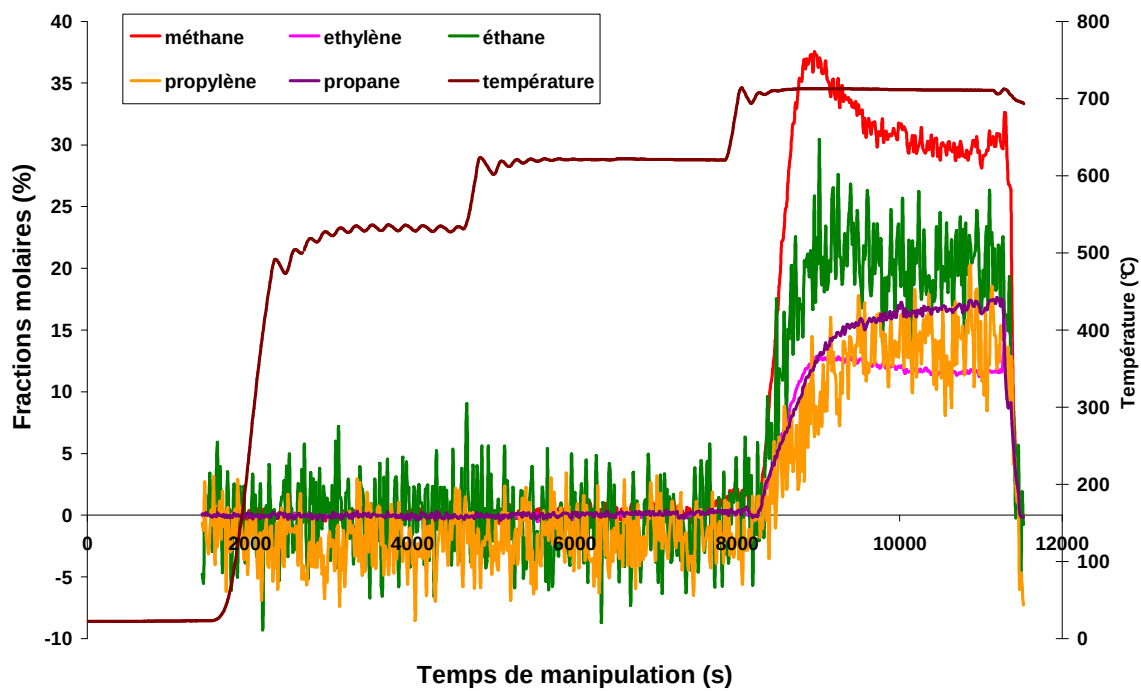


Figure 174 : Evolution du signal mesuré en ligne par spectroscopie IRTF des produits gazeux de pyrolyse du kérosène

Annexe 13 : Droite de calibration de la méthode de quantification par spectroscopie IRTF propre à chaque gaz dans le cas de l'étude avec la cellule du banc annexe

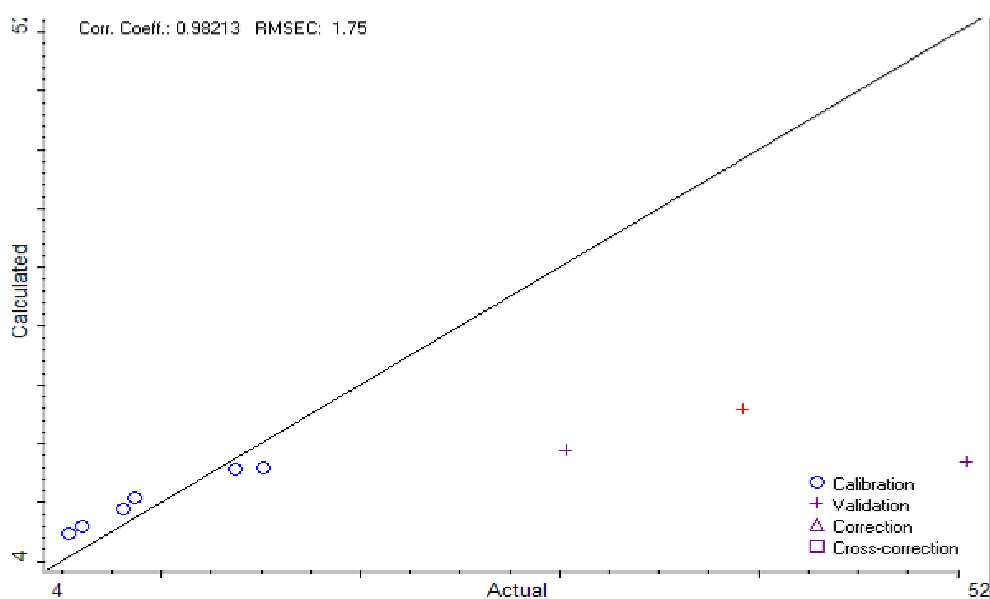


Figure 175 : Droite de calibration propre au méthane

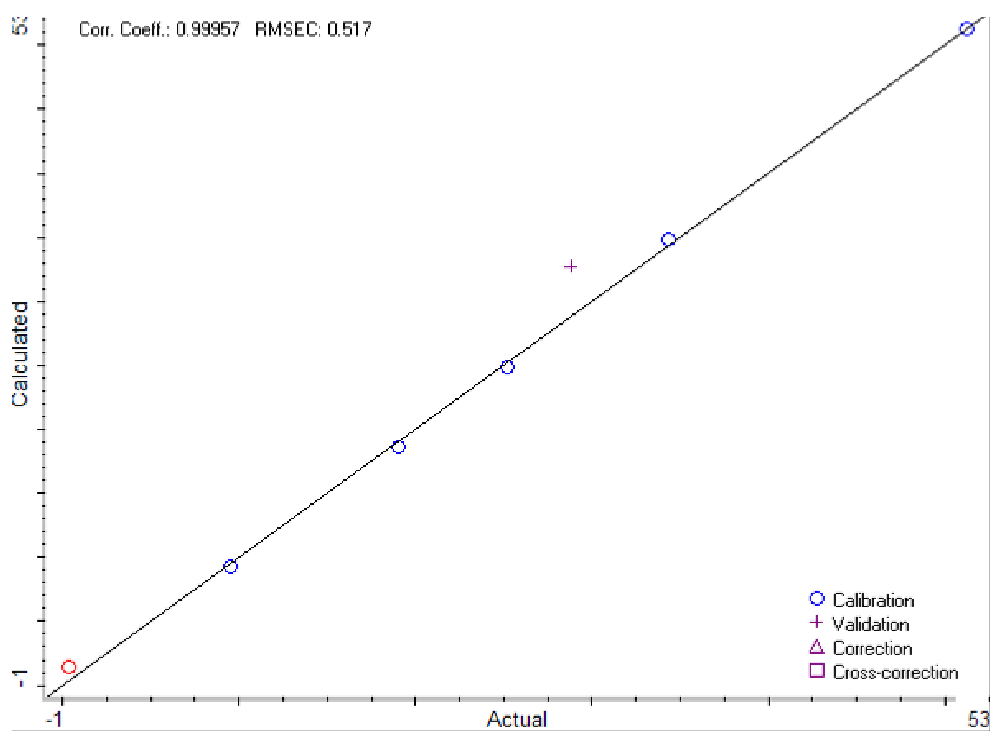


Figure 176 : Droite de calibration propre à l'éthane

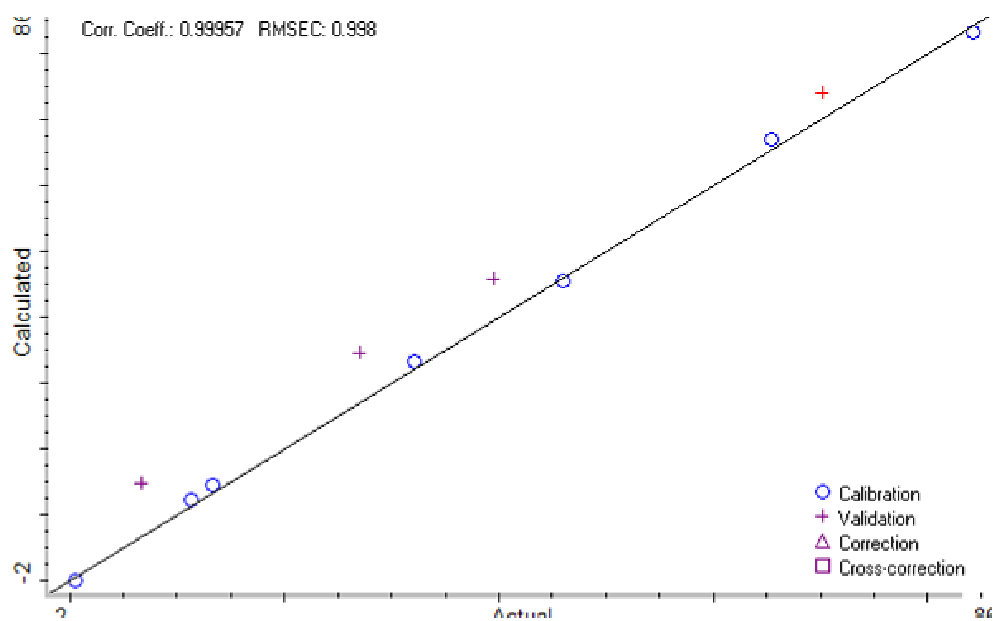


Figure 177 : Droite de calibration propre au propylène

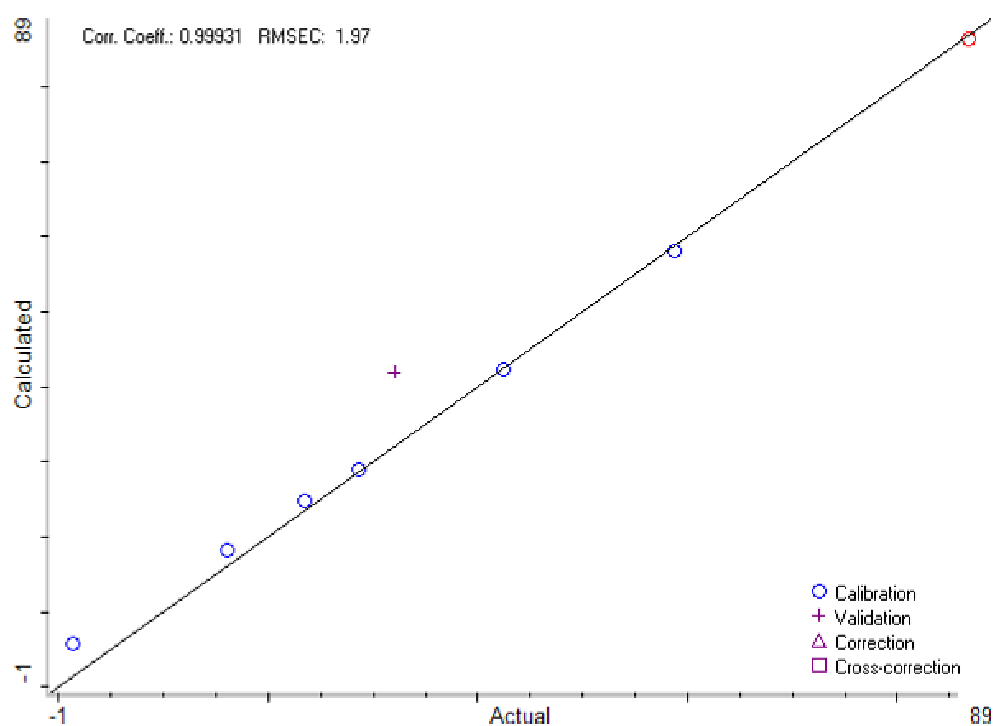


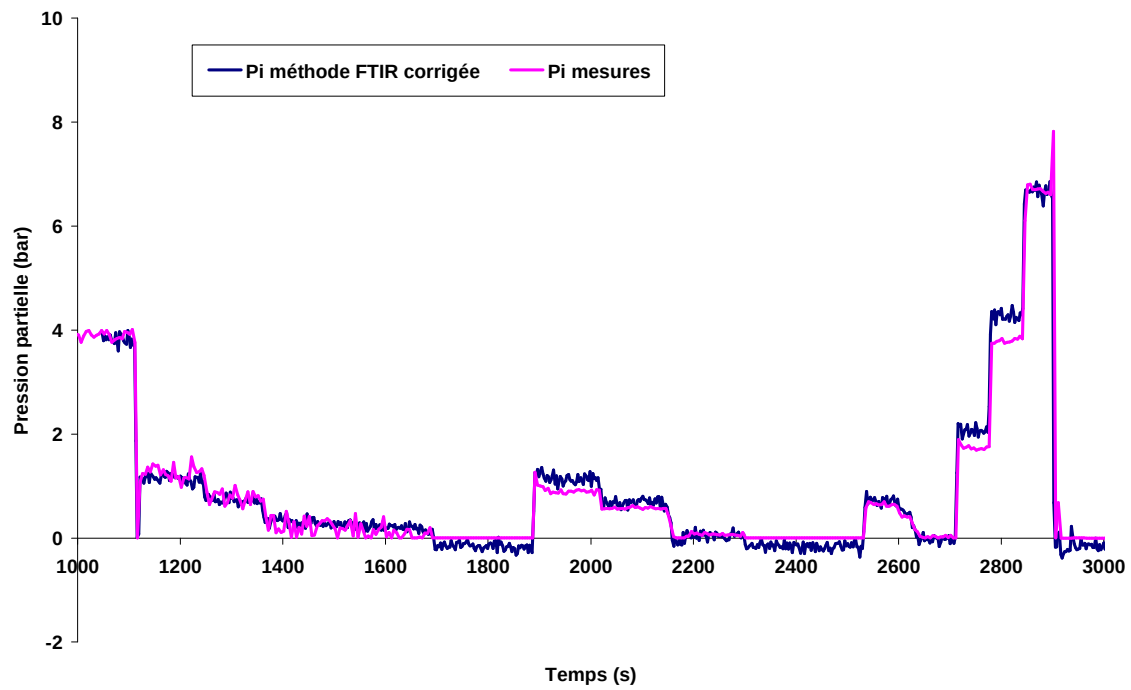
Figure 178 : Droite de calibration propre au propane

Annexe 14 : Tentative de correction et de validation de la nouvelle méthode de quantification par spectroscopie dans la cellule du banc annexe

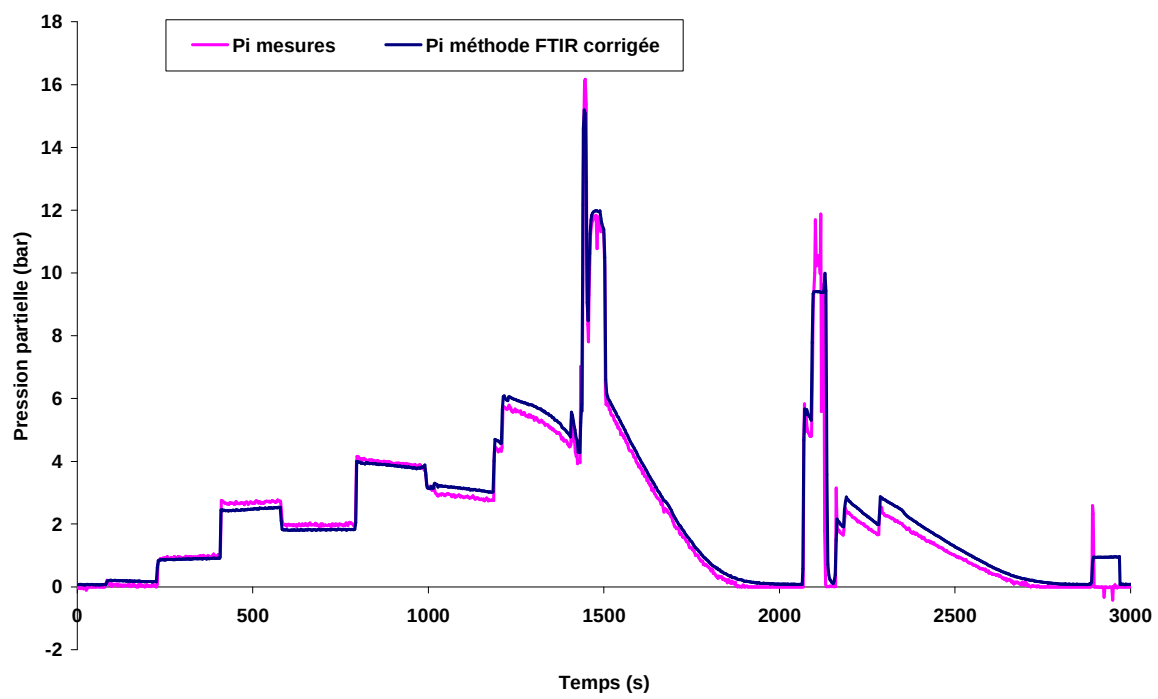
A partir des observations du paragraphe 3.3 du chapitre 4, la méthode complète réalisée pour le mélange de gaz (paragraphe 3.2.) a été corrigée en fonction de la pression. Initialement la méthode est conçue avec des pressions comprises entre 8 et 12 bar. En supposant que l'aire évolue linéairement avec la pression, il est possible de corriger la méthode pour quantifier un mélange par exemple à une pression de 1,5 bar. Une fois la méthode corrigée, il est possible de comparer les pressions partielles obtenues par cette méthode à la pression partielle injectée (à température ambiante) dans le dispositif qui est calculée à partir des débits de gaz (Figure 179). En faisant ainsi, il est possible de vérifier le bon fonctionnement de la méthode corrigée⁷. L'analyse par spectroscopie IRTF présente de bonnes concordances avec la mesure sur banc annexe, notamment pour le propane (Figure 179c). Quelques écarts sont observables pour le méthane (Figure 179a) et l'éthane (Figure 179b). Pour des pressions partielles proches de zéro, les écarts sont importants, mais pour des valeurs plus élevées les écarts relatifs peuvent atteindre 18% au maximum pour l'éthane, 16% pour le méthane. Pour le propane, l'écart peut être très important entre 2100s et 2400s à cause du bruit (environ 70%). Mais sur les autres paliers, celui-ci ne dépasse pas 20%.

Ceci valide la méthode de quantification in situ des mélanges d'hydrocarbures sur des corps purs uniquement. L'objet du paragraphe 3.4 suivant est donc de l'appliquer sur des mélanges.

⁷ Suite à un problème informatique, le cas du propylène n'a pas pu être exploité.



a)



b)

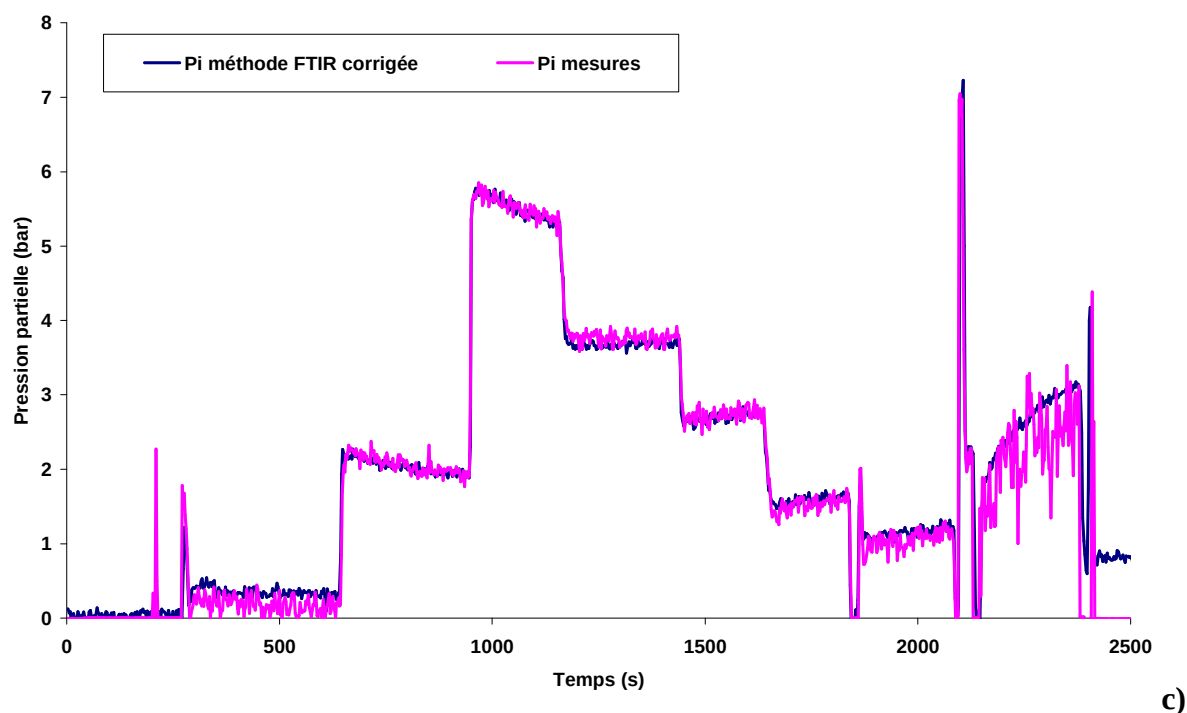


Figure 179 : Comparaison des pressions partielles par les mesures et par la méthode FTIR pour le méthane (a), l'éthane (b) et le propane (c)

Un mélange est réalisé dans une bouteille de gaz avec trois des gaz étalonnés : le méthane, le propylène et le propane. La composition est établie à partir des pressions partielles de ces gaz. Le vide est effectué dans la bouteille de mélange puis elle est gonflée avec 1 bar de méthane, 1 bar de propylène, 1 bar de propane et 8 bar d'azote. Ainsi la fraction molaire de chacun des gaz est de 9,1%. Le mélange est ensuite injecté à température ambiante dans le dispositif expérimental sans chauffage en réalisant l'acquisition des spectres infrarouge. La méthode de quantification non corrigée est appliquée au signal dans le but d'obtenir à intervalles réguliers la composition du mélange de gaz circulant dans la cellule de mesure (Figure 180). La mesure de l'éthane est réalisée malgré l'absence du composé dans le mélange.

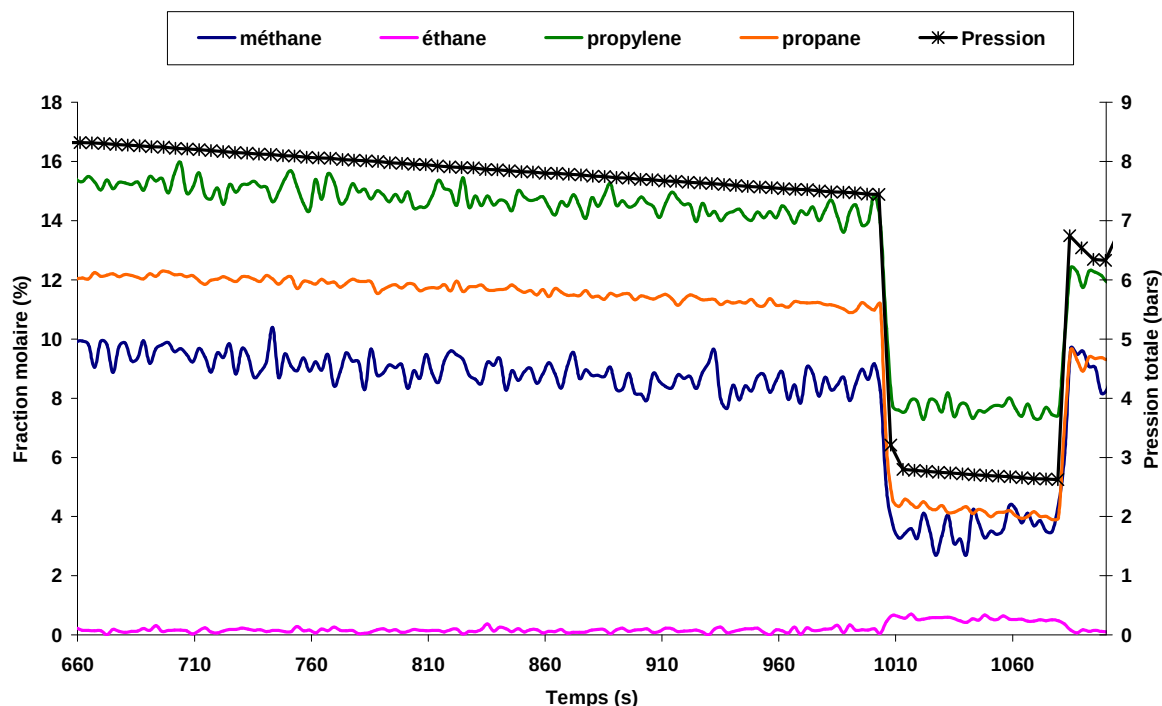


Figure 180 : Application de la méthode à un mélange de gaz connu

Le résultat de quantification permet de constater une fois de plus l'importance de la pression à laquelle l'étalonnage est effectué. La composition de la bouteille est constituée de 9,1% de chaque gaz. Or le résultat obtenu est une fraction molaire différente pour le méthane, le propylène et le propane. Entre 660s et 1000s, l'écoulement est stable et la pression totale moyenne mesurée est de 7,89 bar. Les moyennes mesurées sur cet intervalle sont données dans le tableau 62. De forts écarts relatifs sont obtenus pour le propylène et le propane.

espèce	fraction molaire mesurée	fraction molaire dans mélange	écart relatif
méthane	8,94%	9,1%	1,7%
éthane	0,16%	0%	-
propylène	14,75%	9,1%	62%
propane	11,67%	9,1%	31,5%

Tableau 62 : Résultats de la quantification

Les trois gaz présents dans le mélange sont initialement étalonnés à une pression différente. La pression moyenne d'étalonnage du méthane est égale à 10,3 bar soit un écart relatif avec la pression d'analyse de 23,4%. Elle est supérieure à la pression d'acquisition du mélange, c'est pourquoi la fraction molaire mesurée de méthane est légèrement inférieure à

celle du mélange. Inversement les pressions moyennes d'étalonnage du propylène (6,5 bar) et celle du propane (6,6 bar) sont inférieures à la pression de mesure du mélange soit des écarts relatifs respectifs de 21,4% et 19,5%. Il est donc normal de trouver des valeurs de fraction molaire supérieures à celles du mélange. Toutefois, les écarts relatifs des pressions ne sont pas similaires aux écarts relatifs des fractions molaires. Il y a donc en plus des erreurs de mesures non identifiées.

Entre 1010 s et 1080 s, la pression d'analyse décroît à 2,7 bar. Les fractions molaires mesurées par la méthode chutent en conséquence. La pression d'analyse étant inférieure à la pression d'étalonnage pour tous les gaz, la fraction molaire mesurée est donc plus faible que celle du mélange. De plus l'erreur de mesure sur l'éthane est augmentée.

Afin de tester cette fois la correction réalisée sur la méthode de quantification, un deuxième mélange est réalisé et testé sur le banc expérimental. Celui-ci est préparé à une pression de 3 bar avec 1 bar de méthane (soit 33,33% de fraction molaire), 300 mbar d'éthylène (10% molaire), 700 mbar d'éthane (23,33% molaire), et 500 mbar de propylène et propane (16,67% molaire). La mesure infrarouge est réalisée sur ce mélange à une pression proche de 1,5 bar (Figure 181).

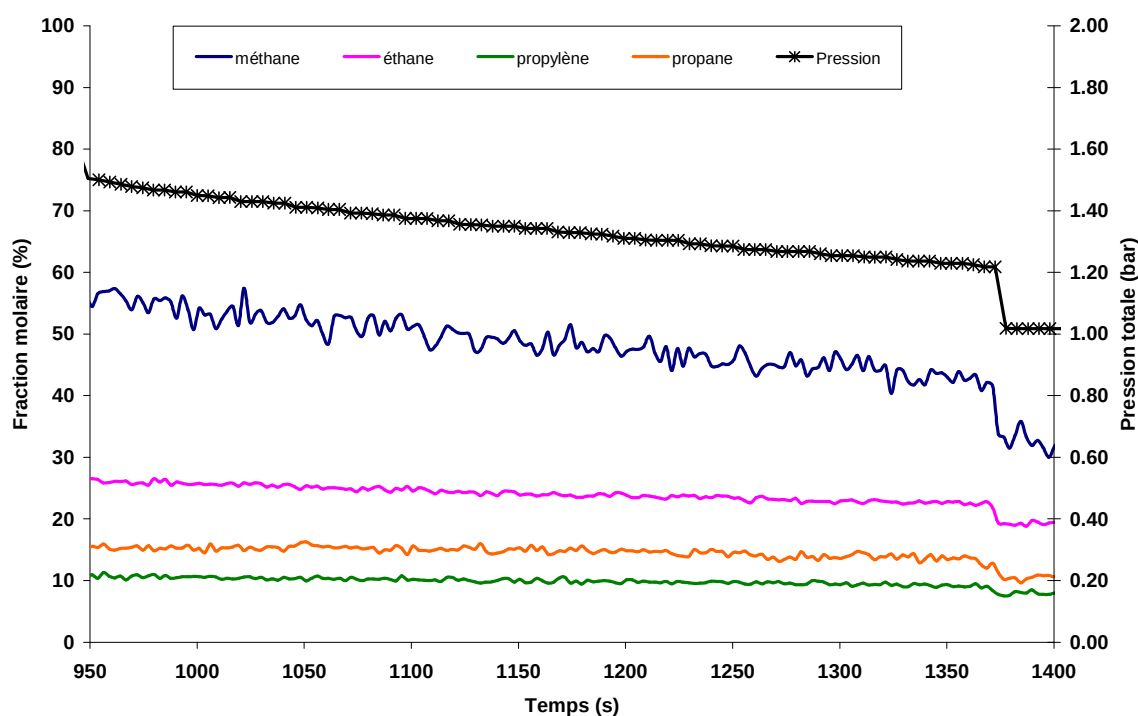


Figure 181 : Application de la méthode corrigée à un mélange connu

La valeur moyenne de la pression variant de 1.5bar à 1.2 bar entre 950s et 1350s, ce qui correspond approximativement à un palier d'écoulement stable, vaut 1,35 bar. C'est 10% d'écart par rapport à la pression de la méthode de quantification corrigée. Les résultats sont donnés dans le tableau 63. Les écarts relatifs obtenus sur le méthane et le propylène sont importants et démontrent que la méthode de quantification corrigée n'est pas très bien adaptée. Malgré une pression d'acquisition plus faible que la pression de la méthode, les valeurs mesurées pour le méthane et l'éthane sont supérieures aux fractions du mélange.

espèce	fraction molaire mesurée	fraction molaire dans mélange	écart relatif
méthane	49,13%	33,33%	47,4%
éthane	24,25%	23,33%	3,9%
propylène	9,98%	16,67%	40,1%
propane	14,77%	16,67%	11,4%

Tableau 63 : Résultats de la méthode corrigée

Ces tentatives de validation mettent en évidence quelques défauts pour la méthode de quantification en transitoire. Tout d'abord l'influence de la pression est énorme. Il a été difficile d'étalonner tous les gaz à la même pression totale. Cela entraîne des erreurs pour chaque gaz. En effet lorsqu'ils sont dans un mélange avec la même quantité, la méthode de quantification donne des valeurs différentes pour chaque espèce. La solution serait donc d'être extrêmement précis au cours de l'étalonnage pour garder une même pression totale entre les étalons. De plus il est important de trouver une correction en fonction de la pression, car il n'est pas envisageable d'avoir plusieurs méthodes de quantification à des pressions différentes pour couvrir tous les cas de fonctionnement avec le banc expérimental.

Grégory ABRAHAM

Etude et développement d'une méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge appliquée à la pyrolyse d'hydrocarbures en conditions supercritiques et transitoires

Résumé :

Un système d'échangeur à contre-courant, utilisant un carburant –endothermique–, est envisagé pour répondre au refroidissement d'un super statoréacteur. La mesure du débit de carburant décomposé et chauffé ainsi que celle de la composition chimique est nécessaire. Ceci permettra de contrôler et optimiser le fonctionnement d'un tel moteur, puisque sa poussée est principalement déterminée par la nature et le débit des espèces brûlées. La mise en place d'une méthode de caractérisation du fluide fait l'objet de cette étude. L'utilisation d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier permet une analyse non intrusive des produits de pyrolyse. Cette technique est associée à un banc expérimental permettant la dégradation thermique d'un hydrocarbure en condition supercritique (jusque 60 bar, de 550°C à 900°C). Une méthode est réalisée pour obtenir une mesure quantitative et en ligne des produits majoritaires de la phase gazeuse. Celle-ci est basée sur un étalonnage avec les gaz majoritaires (méthane, éthylène, éthane, propylène et propane) et un traitement quantitatif de type CLS (Classical Least Square). La méthode est ensuite appliquée à l'étude de la pyrolyse en condition supercritique de différents hydrocarbures (alcanes linéaires purs et kérosènes du commerce). Les résultats de cette méthode sont comparés à ceux donnés par une technique chromatographique, et présentent de bonnes concordances (généralement moins de 5 % d'écart). Une approche en transitoire de la décomposition du n-dodécane par spectroscopie infrarouge a permis de suivre qualitativement l'évolution des produits de pyrolyse.

Mots clés : pyrolyse, spectroscopie infrarouge, hydrocarbures, fluide supercritique, quantification en ligne.

Study and development of analysis method by infrared spectroscopy applied in pyrolysis of hydrocarbons in supercritical and transitional conditions

Summary:

A system of heat exchanger against the current, using an endothermic fuel, is considered to answer the cooling of a SCRAMJET engine. The measure of the mass flow rate of pyrolysed and heated fuel as well as the chemical composition is necessary. This will allow to control and to optimize the functioning of such engine, as his thrust is in most cases determined by the nature and the flow rate of burned species. This study bears on the development of a method of characterization of fluid. The use of a Fourier transformed infrared spectrometer allows a not interfering analysis of the products of pyrolysis. This technology is linked to an experimental bench allowing the thermal degradation of a hydrocarbon in supercritical condition (to 60 bar, from 550°C to 900°C). A method is accomplished to acquire a quantitative and online measure of the majority products of gaseous phase. This one is based on a calibration with majority gases (methane, ethylene, ethane, propylene and propane) and a quantitative treatment of CLS type (Classical Least Square). Method is then applied to study pyrolysis in supercritical condition of different hydrocarbons (linear alkanes and kerosenes of trade). The results of this method are compared with those given by a chromatographic technique, and introduce good agreement (less than 5 % of distance). An approach in transitional of the decomposition of the n-dodécane by infrared spectroscopy allowed to follow qualitatively the evolution of the pyrolysis products.

Keywords : pyrolysis, infrared spectroscopy, hydrocarbons, supercritical fluid, quantitative on line

**Institut PRISME, IUT de Bourges
63 avenue de Lattre de Tassigny
18020 Bourges Cedex**