



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ENSIC – NANCY**

THESE

Présentée à l'INPL
Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630 – CNRS
Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Rémy LACROIX
Ingénieur ESCPE

Sujet :

**Mécanisme cinétique hétérogène détaillé
de dépôt de pyrocarbone**

Soutenue publiquement le 21 octobre 2009 devant la commission d'Examen

Membres du jury :

<i>Rapporteurs</i>	Mme	Marie-Françoise REYNIERS	LCT, Gent (Belgique)
	Mr	Francis TEYSSANDIER	LCTS, Bordeaux
<i>Examineurs</i>	Mr	Cédric DESCAMPS	Snecma Propulsion Solide, Le Haillan
	Mr	Guy FURDIN	LCSM, Nancy
	Mr	René FOURNET	DCPR, Nancy
	Mr	Jean-François PAUWELS	PC2A, Lille
	Mme	Isabelle ZIEGLER-DEVIN	DCPR, Nancy
	Mr	Paul-Marie MARQUAIRE	DCPR, Nancy

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7630 CNRS - ENSIC - INPL) à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques à Nancy (ENSIC).

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse : Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de Recherche au CNRS, René FOURNET, Professeur à l'ENSIC et Isabelle ZIEGLER-DEVIN, maître de conférences à l'ENSIC. Je les remercie tous les trois pour leur disponibilité, leur soutien au long de ces trois années ainsi que pour les nombreux conseils prodigués au cours de cette thèse. Le travail effectué au laboratoire n'aurait pas été possible sans cet encadrement de qualité.

Je remercie également Snecma Propulsion Solide qui a financé cette thèse, et tout particulièrement Cédric DESCAMPS, Sébastien BERTRAND, Christian ROBIN-BROSSE, Eric BOUILLON et Jacques THEBAULT pour les discussions très intéressantes que nous avons eues au cours de différentes rencontres.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de s'intéresser à mes travaux malgré les contraintes que cela impose. Que messieurs,

- Marie-Françoise REYNIERS, Professeur à l'Université de Gent en Belgique
- Cédric DESCAMPS, Ingénieur Snecma à Bordeaux
- Guy FURDIN, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy
- Francis TEYSSANDIER, Directeur du LCTS à Bordeaux
- Jean-François PAUWELLS, Professeur à l'Université de Lille 1.

soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je remercie Gabriel Wild, Directeur du DCPR, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Je remercie également le CNRS ainsi que l'ENSIC pour leur aide financière, technique et administrative.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel du DCPR pour leur aide précieuse et leur disponibilité.

Pour terminer, je remercie mes parents, mon frère ainsi que Charlotte pour leurs soutiens au cours de ces trois années.

Sommaire

Chapitre 1 - Les composites Carbone / Carbone.....	7
1 / Les composites Carbone/Carbone.....	9
1.1 / Propriétés et applications des composites C/C.....	9
1.2 / Les différents types de pyrocarbone.....	10
2 / Procédés de fabrication.....	11
2.1 / Utilisation de précurseurs gazeux.....	11
2.2 / Utilisation de précurseurs liquides.....	14
3 / Objectif de ce travail.....	16
Chapitre 2 - Etude bibliographique.....	17
1 / Principaux résultats expérimentaux (dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI).....	19
1.1 / Travaux précurseurs (1950-1990).....	19
1.2 / Travaux de l'Institut für Chemische Technik de Karlsruhe.....	20
1.3 / Travaux du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS).....	23
1.4 / Travaux du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR).....	24
2 / Mécanismes cinétiques hétérogènes de dépôt de carbone.....	25
2.1 / Dépôt de diamant par pyrolyse d'hydrocarbures.....	25
2.2 / Mécanismes de dépôt de pyrocarbone.....	26
2.2 / Premiers travaux de modélisation détaillée des réactions de dépôt de pyrocarbone.....	29
3 / Présence de défauts dans les USB.....	31
Chapitre 3 - Description du dispositif expérimental.....	35
1 / Description du dispositif de pyrolyse.....	37
1.1 / Description générale.....	37
1.2 / L'alimentation en gaz.....	38
1.3 / Le système réactionnel.....	40
1.4 / Régulation de la pression dans le réacteur.....	43
2 / Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse.....	44
2.1 / Analyse des produits légers issus de la pyrolyse du propane.....	44
2.2 / Analyse des espèces lourdes.....	49
3 / Les dépôts de pyrocarbone.....	52
3.1 / Les préformes fibreuses.....	52
3.2 / Quantification de la quantité de pyrocarbone formé.....	52
4 / Etude paramétrique.....	55
5 / Bilan matière.....	56

Chapitre 4 - Mécanisme détaillé de dépôt de pyrocarbone.....	57
1 / Mécanisme cinétique homogène détaillé	59
2 / Modélisation du dépôt par une approche « pseudo-homogène »	61
3 / Mécanisme cinétique hétérogène détaillé	64
3.1 / Hypothèses sur les réactions de dépôt de pyrocarbone	64
3.2 / Processus élémentaires pris en compte dans le mécanisme	65
3.3 / Estimation des paramètres cinétiques des réactions de surface.....	68
3.4 / Estimation du facteur pré-exponentiel par la théorie du complexe activé	81
3.5 / Prise en compte du « reaction path degeneracy (rpd) »	83
3.6 / Stratégie d'écriture du mécanisme	84
3.7 / Dépôt d'espèces gazeuses sur des sites de surface de type bateaux.....	86
3.8 / Dépôt d'espèces gazeuses sur des sites de surface de type « zig-zag »	94
Chapitre 5 - Résultats expérimentaux et modélisation	103
1 / Estimation de la densité de sites	105
2 / Ajustement de certaines constantes de vitesse	108
3 / Validation du mécanisme.....	110
3.1 / Vitesse de dépôt de pyrocarbone.....	112
3.2 / Composition de la phase gazeuse.....	116
4 / Identification des principaux précurseurs du pyrocarbone.....	150
4.1 / Analyse de flux sur les voies de dépôt de pyrocarbone sur sites bateaux.....	151
4.2 / Analyse de flux des principales voies de dépôt sur sites zig-zag.....	157
5 / Analyse de sensibilité sur les principales voies de dépôt	161
6 / Analyse de flux en fonction des paramètres opératoires.	164
Conclusion générale et perspectives.....	169
Références bibliographiques	175
Annexe 1 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	187
Annexe 2 - Bilan matière réalisé en conditions « standard »	193
Annexe 3 - Nomenclature des sites de surface.....	195
Annexe 4 - Mécanisme hétérogène détaillé	199
Annexe 5 - Composition de la phase gazeuse et en sites de surface.....	221

Chapitre 1

-

Les composites Carbone / Carbone

Le carbone, de symbole chimique C , est le 6^{ème} atome de la classification périodique des éléments établie par Mendeleïev. Cette espèce est présente dans la nature sous trois formes isotopiques. Le carbone 12 et le carbone 13 sont les deux formes stables et constituent respectivement 98,9 et 1,10 % du carbone terrestre. Le troisième isotope (carbone 14) est un élément radioactif présent à l'état de trace (environ 1 ppb) dont la durée de demi-vie est de 5 400 ans.

La combustion du carbone sous forme de charbon est une des principales sources d'énergie utilisées actuellement. Grâce à leurs propriétés variées et modulables, les matériaux carbonés ont également de nombreuses autres applications industrielles en tant que matériau. Le carbone est utilisé dans des domaines d'application aussi variés que la chimie, l'électrochimie (électrodes dans l'industrie de l'aluminium), le biomédical (prothèses), la métallurgie, l'électronique, la mécanique ainsi que les secteurs nucléaire (enrobage de combustible) et aéronautique. Une des applications importante des matériaux carbonés est la fabrication de composites Carbone/Carbone dans les industries aéronautique et spatiale.

1 / Les composites Carbone/Carbone

Un matériau composite est un solide polyphasé comportant deux ou plusieurs constituants associés à l'échelle microscopique. La combinaison de plusieurs éléments forme un matériau homogène à l'échelle macroscopique possédant des propriétés que chacun des constituants pris séparément ne possède pas [Naslain, 1985]. Un composite est constitué d'un renfort (généralement fibreux) qui maximise les propriétés mécaniques du matériau et donne forme à la pièce. Dans le cas des composites C/C , le renfort est constitué de fibres de carbone recouvert d'une matrice de pyrocarbone.

1.1 / Propriétés et applications des composites C/C

Les propriétés les plus importantes de ces matériaux rigides sont leurs propriétés physico-chimiques à haute température. Les composites C/C ont en effet une faible extension thermique. Les pièces fabriquées gardent ainsi leur dimension initiale dans une large gamme de température (absence de déformation). Ces matériaux ont de plus une conductivité thermique élevée, leur résistance mécanique et leur coefficient de friction s'accroissent avec la température, ce qui permet des applications dans le domaine du freinage (figure 1-1). Enfin, ces matériaux résistent aux chocs thermiques et ont une densité voisine de 2, soit quatre fois inférieure à celle de l'acier.



Tuyère de fusée

(Moteur Vinci, image SNECMA)



Freins d'avion

(image Messier-Bugatti)

Figure 1-1 : Exemples d'utilisation de matériaux composites C/C dans l'aéronautique

Les composites C/C peuvent donc être utilisés en tant que constituant des tuyères de fusées. Ces pièces sont en effet résistantes à l'ablation et peuvent être soumises à des températures très élevées (jusqu'à 3000°C) sous atmosphère réductrice. En revanche, ils peuvent s'oxyder facilement au contact de l'air dès 500°C. Cet inconvénient peut être contourné en recouvrant le matériau composite C/C par une couche de matériau inerte sous atmosphère oxydante, constituée par exemple de carbure de silicium (SiC).

1.2 / Les différents types de pyrocarbone

Le pyrocarbone est une forme solide du carbone formée par craquage thermique d'un précurseur liquide ou gazeux. Similaire au graphite, il est constitué d'un empilement de plans de graphène où les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 . Ce qui différencie le pyrocarbone du graphite est que les différentes couches de graphène sont empilées de manière anisotrope. L'ordre n'existe qu'à petite échelle au sein d'unités structurales de base (USB), structures présentant une orientation différente les unes par rapport aux autres (figure 1-2).

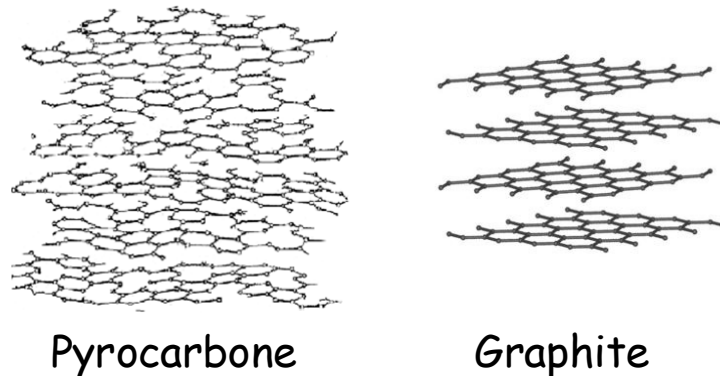


Figure 1-2 : Comparaison des structures pyrocarbone / graphite

La première distinction des différents types de pyrocarbone a été proposée par Bokros [Bokros, 1965], [Bokros, 1969]. A cette époque, quatre types de pyrocarbone ont été identifiés par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP). Cette technique vise à connaître l'orientation des « cristallites » ou « USB » les unes par rapport aux autres. Le principe de fonctionnement de la MOLP repose sur la réflexion d'un faisceau de lumière polarisée sur un substrat poli d'une épaisseur supérieure ou égale à 2 μm . Le microscope polarisant permet d'analyser la position des cristallites entre elles et d'observer les arrangements selon des plans ou des alignements. Les caractéristiques optiques qualitatives du dépôt de pyrocarbone constituent des critères de classification et de dénomination des pyrocarbones et permettent d'estimer le degré d'anisotropie des matériaux. Une autre technique utilisée pour distinguer les types de pyrocarbone est la diffraction électronique à aire sélectionnée permettant de mesurer l'angle d'orientation "OA". Cet angle permet d'estimer la désorientation des domaines cohérents par rapport au plan constituant la surface du substrat. Plus cet angle est élevé, plus le degré d'organisation du matériau est faible.

- On parle de pyrocarbone « laminaire lisse » lorsque l'angle d'extinction mesuré par MOLP est compris entre 12 et 18° et l'angle d'orientation est compris entre 40 et 70 °. La densité du pyrocarbone de type laminaire lisse est généralement comprise entre 1,8 et 1,95. Lorsque les deux polariseurs sont placés en position croisée, on observe en MOLP une structure de type « croix de Malte ». Ce type de pyrocarbone correspond à une anisotropie moyenne.

- Le pyrocarbone est dit de type « laminaire rugueux » lorsque l'angle d'extinction est supérieur à 18° et l'angle d'orientation inférieur à 25°. La densité du pyrocarbone laminaire rugueux est comprise entre 2 et 2,2. Lorsque les deux polariseurs sont placés en position croisée, on observe

une structure de type « croix de Malte » très contrastée. Ce type de pyrocarbone correspond à un degré d'anisotropie élevé avec une structure proche de celle du graphite.

- On parle de pyrocarbone « isotropique » lorsque le degré d'anisotropie est faible, voir nul. L'angle d'extinction est inférieur à 4° . La densité est faible et voisine de 1,6.

- Le pyrocarbone de type « laminaire sombre » constitue une espèce intermédiaire entre les formes isotropique et laminaire lisse. L'angle d'extinction est compris entre 4 et 12° et la densité est comprise entre 1,6 et 1,8.

Cette classification est proche de celle proposée par Reznik et al [Reznik, 2002], qui propose également une classification basée sur les angles d'extinction et d'orientation (tableau 1-1)

Tableau 1-1 : Classification des différents types de pyrocarbone [Reznik, 2002]

Angle d'extinction (degrés)	$Ae = 0$	$0 \leq Ae \leq 12$	$12 \leq Ae \leq 18$	$Ae \geq 18$
Angle d'orientation (degrés)	$OA = 180^\circ$	$80^\circ \leq OA \leq 180^\circ$	$50^\circ \leq OA \leq 80^\circ$	$OA \leq 50^\circ$
Degré d'anisotropie	Isotrope	faible	moyen	élevé
Schéma d'empilement des cristallites				

2 / Procédés de fabrication

Les composites C/C sont fabriqués selon un procédé consistant en la densification progressive d'un substrat initialement poreux en utilisant un précurseur gazeux ou liquide comme matière première. Le substrat poreux est constitué de fibres de carbone tissées de manière à former un réseau tridimensionnel ayant la forme désirée. La porosité initiale du substrat varie selon les procédés de fabrication de 20 à 90%. Les fibres de carbone constituant tout ou partie de la préforme sont généralement obtenues par traitement thermique de fibres de polyacrylonitrile (PAN : $(CH_2-CH-CN)_n$).

2.1 / Utilisation de précurseurs gazeux

La densification de la préforme peut être réalisée par décomposition d'une phase gazeuse, généralement dans des conditions isotherme et isobare ou par décomposition d'une résine liquide. Dans les deux approches, plusieurs étapes sont requises pour obtenir une structure suffisamment dense. L'obtention d'une porosité résiduelle minimale est nécessaire pour que le matériau composite possède les propriétés mécaniques et thermiques désirées. Toutes les méthodes de densification permettent d'atteindre des porosités résiduelles variant de 1 à 10 % selon le procédé utilisé. Enfin, la dernière étape de fabrication consiste en un traitement thermique à haute température ($1000-3000^\circ C$) sous atmosphère inerte, appelée graphitisation.

Les procédés CVD/CVI (Chemical Vapor Deposition / Chemical Vapor Infiltration) [Teyssandier, 1999] sont notamment utilisés pour réaliser des dépôts de carbure de silicium (SiC) ou de carbure de titane (TiC) [Touanen, 1991]. Dans cas des composites C/C, le précurseur du pyrocarbone est un hydrocarbure gazeux [Delhaès, 2003]. Le substrat poreux est placé dans un réacteur à haute température. Le four est alimenté en hydrocarbures par l'intermédiaire de

régulateurs de débits, tandis que le flux de sortie et la pression dans le réacteur sont contrôlés par une pompe et une vanne de régulation (figure 1-3).

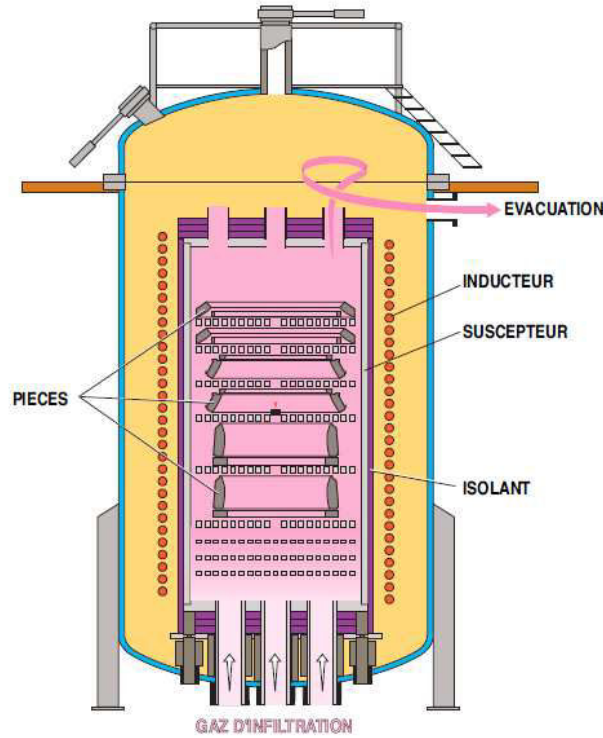


Figure 1-3 : Schéma d'un four utilisé dans les procédés CVI (document SNECMA)

La valeur quantitative la plus importante permettant de décrire un procédé CVD/CVI est la vitesse de dépôt. Le paramètre opératoire le plus important influençant cette vitesse est la température du substrat. La vitesse de dépôt peut s'exprimer selon, l'équation suivante [Golecki, 2003] :

$$r = C_g \frac{\left(\frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \right)}{N_s} \quad [\text{Eq. 1-1}]$$

C_g étant la concentration en précurseur dans la phase gazeuse, k_s étant la constante de décomposition de la phase gazeuse dans la couche limite en surface de préforme, h_g le coefficient de transfert de matière du précurseur de la phase gazeuse jusqu'à la surface et N_s une constante de normalisation.

Quand $k_s \ll h_g$, le procédé est contrôlé par les réactions de surface. Dans ce cas, la vitesse de dépôt s'accroît exponentiellement en fonction de la température en suivant la loi d'Arrhenius [Golecki, 2003] :

$$r \approx k_s \frac{C_g}{N_s} = k_{s0} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \frac{C_g}{N_s} \quad [\text{Eq. 1-2}]$$

Avec r : vitesse de dépôt de pyrocarbone ; k_{s0} : facteur pré-exponentiel ; E_A : énergie d'activation ; R : constante des gaz parfaits et T : température.

Pour des valeurs de température plus élevées, lorsque $k_s \gg h_g$, le procédé est contrôlé par la diffusion de la phase gazeuse. Sous ces conditions, le transport du précurseur dans la phase gazeuse devient le facteur cinétiquement déterminant, tandis que les réactions de surface

sont relativement plus rapides. La vitesse de dépôt s'accroît avec la température selon une loi du type $r = kT^b$ avec $b \approx 0,5$ à 1 .

A des températures plus élevées, la vitesse de dépôt diminue lorsque T augmente, à cause de réactions de nucléation en phase gazeuse (formation de suies) (figure 1-4).

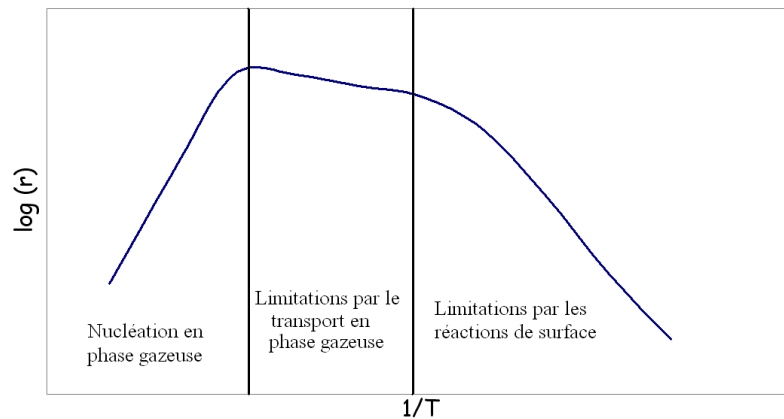


Figure 1-4 : Régimes de température dans les procédés CVD/CVI [Golecki, 2003]

Pour résumer, les principales étapes de dépôt de pyrocarbone dans un procédé CVI sont la formation des précurseurs du pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures et le transport de ces précurseurs gazeux de la phase gazeuse jusqu'à la surface de la préforme (1), la diffusion du précurseur à l'intérieur des pores sous l'effet d'un gradient de concentration ou de pression (2), la diffusion du précurseur à travers la couche limite (3) et la formation de pyrocarbone par décomposition du précurseur en surface (4). Les substrats poreux ont généralement une distribution de tailles de pores complexe. La taille de ceux-ci entre deux fibres voisines est généralement de l'ordre de 1 à $15 \mu\text{m}$. Un nombre adimensionnel fréquemment utilisé pour la description de procédé CVI est le module de Thiele. En régime de diffusion de Fick, la diffusivité du précurseur dans les pores est inversement proportionnelle à la pression. Par conséquent, travailler à pression réduite permet de diminuer la valeur du module de Thiele et d'avoir ainsi une infiltration plus uniforme. La valeur de ce nombre adimensionnel va varier au cours du processus d'infiltration, la porosité diminuant au cours du temps. Les procédés CVI ont de nombreux avantages par rapport aux autres procédés de densification. Ils permettent notamment d'obtenir la diffusion des précurseurs dans des pores de petits diamètres et ne requièrent pas de traitement ultérieur, hormis la graphitisation. Les dimensions finales du matériau composite sont proches des dimensions de la préforme initiale. De plus, la structure tridimensionnelle des fibres de carbone constituant le substrat poreux est conservée au cours de l'infiltration.

Pour la densification de matériaux composites de faible épaisseur par procédé CVI isotherme-isobare, l'évolution de la masse volumique du matériau varie au cours du temps selon une loi exponentielle du type [Golecki, 2003] :

$$\rho_{(t)} = \rho_0 + (\rho_f - \rho_0) \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right) \quad [\text{Eq. 1-3}]$$

Ou τ est la constante de temps du procédé, ρ_0 la masse volumique apparente initiale du substrat et ρ_f la masse volumique finale du substrat.

Cette valeur décroît lorsque la température augmente selon une loi d'Arrhenius dans le régime de limitation par les réactions de surface. Pour la fabrication d'un matériau composite

d'épaisseur plus importante, les entrées de pores se bouchent avant que le matériau ait atteint sa densité maximale. Il est alors nécessaire de réaliser une étape d'abrasion (« écroutage ») des surfaces externes pour ouvrir à nouveau les pores et atteindre ainsi une densification complète. Pour des préformes dont l'épaisseur est supérieure à 2 cm, plusieurs semaines d'infiltration sont requises pour avoir une pièce ayant la densité désirée.

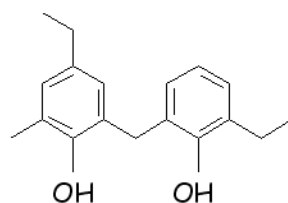
D'un point de vue économique, il est souhaitable d'avoir une durée totale d'infiltration la plus faible possible. Il peut donc sembler intéressant de travailler à des températures et pression élevées. Cependant, travailler dans de telles conditions conduirait au bouchage des pores avant densification complète du matériau ainsi qu'à la formation de suies par nucléation homogène. Le choix des conditions opératoires de température et de pression est fait de manière à avoir la vitesse de dépôt maximale tout en ayant une densification optimale du substrat poreux et en évitant la formation de suies.

Les équations 1-1 à 1-3 sont des lois empiriques obtenues par observation d'unités industrielles en conditions isothermes-isobares. Elles permettent d'avoir une estimation de la vitesse de dépôt de pyrocarbone au cours du temps. En revanche, ces corrélations ne permettent pas de prédire les principales voies réactionnelles de dépôt de pyrocarbone ou l'influence de divers paramètres opératoires (température, temps de passage, composition de l'alimentation) sur la vitesse de dépôt et le degré d'infiltration.

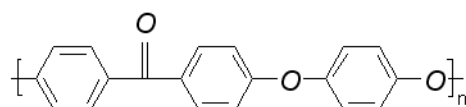
2.2 / Utilisation de précurseurs liquides

Un second procédé de fabrication de matériaux composites Carbone / Carbone est l'imprégnation du substrat poreux par un précurseur liquide [Menéndez, 2003]. Ce procédé se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les fibres de carbone constituant la préforme sont imprégnées de molécules organiques. Ensuite, le précurseur est transformé en matrice de pyrocarbone par traitement thermique sous pression atmosphérique et atmosphère inerte. En fonction des applications du matériau, une étape de graphitisation (>2500 °C) est réalisée. Ce procédé de fabrication est plus rapide et moins cher que les procédés CVD décrits dans les paragraphes précédents. En général, plusieurs infiltrations successives (entre 3 et 10) par un précurseur liquide sont nécessaires pour obtenir un matériau ayant une faible porosité résiduelle. Enfin, une combinaison des procédés par imprégnation liquide et dépôt de précurseurs gazeux peut être utilisée.

Les principaux précurseurs liquides utilisés pour la fabrication de composites C/C sont les résines époxy et phénoliques (figure 1-5)



(a) Résine phénolique



(b) PEEC (PolyEtherEtherCétone)

Figure 1-5 : Exemples de précurseurs liquides du pyrocarbone [Menéndez, 2003]

Ce procédé a cependant trois inconvénients majeurs. D'une part, le coût des précurseurs est relativement élevé. D'autre part, il est difficile d'extrapoler les résultats obtenus au laboratoire à l'échelle industrielle. Enfin, on obtient un matériau présentant une porosité résiduelle élevée avec bouchage des pores, rendant difficile une densification plus poussée.

Le substrat poreux peut être également densifié par imprégnation d'un mélange visqueux constitué de molécules polyaromatiques, obtenues à partir du charbon ou par distillation du pétrole. La solution liquide de précurseurs est alors constituée de plusieurs centaines de molécules différentes de masses molaires comprises entre 200 et 3 000 g.mol⁻¹. Le principal avantage de ce procédé est le faible coût des précurseurs hydrocarbonés.

La figure 1-6 présente la structure « moyenne » des solutions de précurseurs obtenus à partir du charbon (a) ou du pétrole (b).

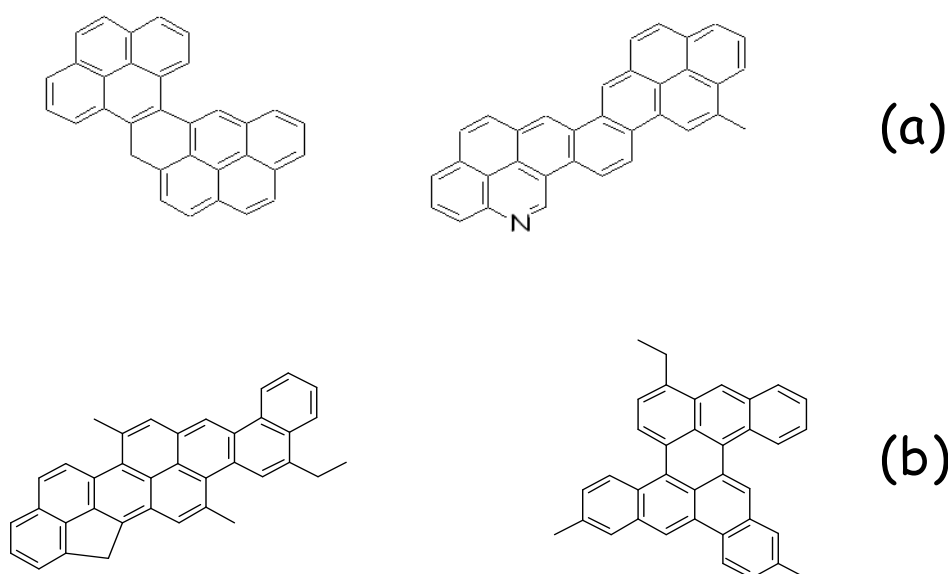


Figure 1-6 : Structure moyenne des précurseurs issus du charbon ou de l'industrie pétrolière [Kershaw, 1993]

Dans les premières étapes du procédé de pyrolyse, les composés les plus légers s'évaporent, tandis que les espèces plus lourdes se condensent et polymérisent. La formation de gaz, due aux réactions de pyrolyse (formation d'hydrogène) serait responsable de la formation de pores fermés au cœur de la préforme.

Les procédés par imprégnation d'un précurseur liquide permettent donc de fabriquer un composite Carbone/Carbone à moindre coût. En revanche, le matériau fini ne possède pas les propriétés physico-chimiques permettant une utilisation dans les industries aéronautique et spatiale. Les procédés par pyrolyse d'un précurseur gazeux sont donc privilégiés pour la fabrication de tuyères de fusées et de freins d'avions par exemple. La résistance mécanique est en effet plus élevée pour un composite fabriqué par décomposition d'hydrocarbures gazeux par rapport à un matériau fabriqué par infiltration d'un précurseur liquide.

3 / Objectif de ce travail

Dans le cas des procédés CVI de dépôt de pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures, la préforme fibreuse est portée à haute température dans un four. En se décomposant par pyrolyse, la phase gazeuse produit des précurseurs de pyrocarbone qui se déposent en surface des fibres. Le procédé se déroule à pression réduite pour permettre au gaz de pénétrer par diffusion au cœur de la préforme, afin d'obtenir un matériau uniforme ayant une faible porosité résiduelle. La présence de limitations diffusionnelles dans les pores et la faible valeur de la vitesse de dépôt implique de longues durées d'infiltration, de l'ordre de plusieurs semaines, et par conséquent des coûts de fabrication élevés. Dans les unités industrielles, l'objectif principal est de réaliser une infiltration uniforme du substrat poreux. Les paramètres opératoires sont choisis de manière à avoir une vitesse de dépôt qui ne soit ni trop élevée, ni trop faible. Ainsi, une élévation de la température n'est par exemple pas forcément intéressante, car elle conduirait à un dépôt de pyrocarbone trop rapide qui provoquerait un bouchage des pores, rendant ainsi le cœur de la préforme inaccessible aux précurseurs gazeux.

Une meilleure compréhension des phénomènes se produisant lors du dépôt permettrait une optimisation des procédés de fabrication des composites C/C. L'objectif de la thèse est l'écriture et la validation d'un mécanisme cinétique détaillé rendant compte de la composition de la phase gazeuse et de la vitesse de dépôt pour un grand nombre de paramètres opératoires.

Le mécanisme homogène de pyrolyse de propane (réactions en phase gazeuse) utilisé dans ce travail a été développé et validé par Ziegler [Ziegler, 2004]. Dans ce travail, nous nous intéressons aux réactions de formation de pyrocarbone, qui sont écrites sous forme de processus élémentaires rendant compte du dépôt de précurseurs gazeux sur des « sites de surface ». Le modèle cinétique, constitué de la combinaison des mécanismes homogènes et hétérogènes, est validé en confrontant les simulations aux résultats expérimentaux, obtenus en mesurant la vitesse de dépôt de pyrocarbone et la composition de la phase gazeuse pour différents paramètres opératoires. Une partie des résultats expérimentaux ont été obtenus au cours de la thèse de Ziegler [Ziegler, 2004] en utilisant un réacteur idéal adapté à la réalisation d'études cinétiques hétéro-homogènes. Des expérimentations complémentaires ont été réalisées dans le cadre de ce travail, en modifiant notamment la composition de l'alimentation du réacteur (ajout de benzène, acétylène et hydrogène dans l'alimentation).

Le modèle présenté dans ce travail a vocation à être simplifié et intégré dans un modèle plus complexe, prenant en compte les phénomènes de limitations diffusionnelles au cœur de la préforme, afin de modéliser les fours industriels de fabrication de composites C/C.

Chapitre 2

-

Etude bibliographique

La littérature contient de très nombreuses références relatives aux composites C/C et aux dépôts de carbone par décomposition thermique d'espèces gazeuses. Il est donc impossible dans le cadre de cette thèse de faire un recensement de l'ensemble des travaux bibliographiques disponibles. Dans ce chapitre, nous nous limiterons donc à l'étude des principales publications relatives aux dépôts de pyrocarbone par procédés CVD/CVI ainsi qu'à l'étude des mécanismes cinétiques hétérogènes de dépôt de carbone solide à partir d'un précurseur gazeux.

La première partie de ce chapitre présente de manière chronologique les principaux travaux réalisés lors de l'étude des procédés CVD/CVI de dépôt de pyrocarbone. Dans cette partie, nous nous contenterons de décrire les observations expérimentales et les principales hypothèses sur les mécanismes de dépôt sans interprétation détaillée. En revanche, nous nous intéresserons particulièrement aux conclusions tirées de la littérature sur la nature des précurseurs et la structure du pyrocarbone obtenu en fonction des paramètres expérimentaux.

La seconde partie de ce chapitre est centrée sur l'étude des mécanismes cinétiques (détaillés ou globalisés) permettant de modéliser la composition de la phase gazeuse et la vitesse de dépôt de carbone (diamant, coke, pyrocarbone) obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures.

1 / Principaux résultats expérimentaux (dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI)

1.1 / Travaux précurseurs (1950-1990)

Les premiers travaux relatifs au pyrocarbone ont été réalisés par Grisdale en 1953 [Grisdale, 1953]. Les dépôts ont été obtenus par pyrolyse d'un mélange méthane/azote à 1000°C et à pression atmosphérique. Le modèle de dépôt consiste à assimiler la phase gazeuse à un brouillard de gouttelettes sphériques constituées de substances polyaromatiques et de particules solides graphitiques. Le pyrocarbone est formé par collision de ces gouttelettes avec la paroi du réacteur, formant un solide dont la texture dépend de la viscosité des gouttelettes. Les particules se déposant peuvent également réagir en phase homogène en produisant des particules solides de noirs de carbone.

En 1959, Tesner [Tesner, 1959] confirme partiellement la théorie de Grisdale considérant que les particules de noirs de carbone en phase gazeuse sont formées par condensation de gouttelettes. En revanche, Tesner suppose que le pyrocarbone est formé par condensation directe de molécules d'hydrocarbures lourds gazeux sur le substrat, et non par la consommation des gouttelettes. Les mécanismes de formation de pyrocarbone apparaissent donc comme un phénomène complexe, la formation de phase solide étant le résultat de compétitions entre des réactions homogènes et hétérogènes.

En 1960, Diefendorf propose trois mécanismes de formation de pyrocarbone distincts, en fonction de la pression [Diefendorf, 1960]. A très basse pression, les réactions de dépôt de pyrocarbone se font par croissance latérale des plans de graphène, à partir des plans graphitiques et des défauts de surface. Il s'agit d'un mécanisme de dépôt par croissance « horizontale »

A pression plus élevée, le dépôt se fait selon un mécanisme de croissance « verticale » parallèlement à la surface. Le dépôt se fait par condensation de larges molécules aromatiques qui créent des « sites de surface » par nucléation. La croissance des couches depuis ces germes se fait ensuite également de manière latérale, atome par atome.

A pression très élevée, le pyrocarbone est formé par incorporation de particules de suies de la phase gazeuse en surface.

Diefendorf est ainsi le premier à proposer un mécanisme de dépôt de pyrocarbone en deux étapes : dépôt de HAP, permettant de créer des sites de surface par nucléation (croissance « verticale »), suivi d'un dépôt par croissance « latérale » des plans de graphène en formation.

En 1965, Bokros [Bokros, 1965] cherche à corréliser la texture du dépôt de pyrocarbone en fonction de l'avancement des réactions chimiques en phase homogène. Selon ses travaux, le pyrocarbone faiblement isotropique (laminaire lisse) est formé par dépôt d'espèces légères, tandis que le pyrocarbone mieux organisé (laminaire rugueux) est formé par dépôt de molécules aromatiques et polyaromatiques. Le degré d'avancement des réactions homogènes est contrôlé par les conditions opératoires (température, pression partielle en méthane, temps de contact et ratio Surface / Volume).

Dans le cadre de l'élaboration des composites Carbone/Carbone par procédé CVI, Liberman et al [Lieberman, 1974, 1975] proposent une corrélation entre la structure du pyrocarbone déposé et la composition de la phase gazeuse. Le coefficient R est défini comme la fraction molaire en acétylène divisée par la fraction molaire en benzène, à l'équilibre thermodynamique : $R = [C_2H_2] / [C_6H_6]$

Pour $R < 5$, le pyrocarbone est de type « laminaire lisse »

Pour $5 < R < 20$, le pyrocarbone est de type « laminaire rugueux »

Pour $R > 20$, le pyrocarbone est « isotrope ».

En 1984, Tesner [Tesner, 1984] a étudié la formation de dépôt de pyrocarbone à partir de différents précurseurs hydrocarbonés : espèces saturées (méthane, éthane, propane), espèces linéaires insaturées (éthylène, propylène, butadiène, acétylène) et hydrocarbures aromatiques (benzène, naphthalène et anthracène). Les expérimentations ont été réalisées à basse température, afin de limiter l'avancement des réactions homogènes, et avoir ainsi une décomposition du précurseur peu avancée. Selon ces travaux, les réactions de dépôt sont d'ordre 1 (avec inhibition par l'hydrogène) par rapport au précurseur et l'énergie d'activation apparente de la réaction de dépôt dépend de la nature de l'espèce considérée.

- 264 - 272 kJ.mol⁻¹ pour les hydrocarbures saturés.

- 135 - 155 kJ.mol⁻¹ pour les hydrocarbures linéaires insaturés.

- 218 - 230 kJ.mol⁻¹ pour les hydrocarbures aromatiques.

L'ensemble des travaux exposés pose les bases de la compréhension des mécanismes de dépôt de pyrocarbone. Le mécanisme hétérogène de formation de pyrocarbone est contrôlé par l'état d'avancement des réactions en phase homogène. Les différents paramètres opératoires qui régissent la nature et la vitesse du dépôt ainsi que la composition de la phase gazeuse sont la température, la pression, le temps de passage, le rapport surface / volume ainsi que la composition de l'alimentation du réacteur.

Parmi les travaux récents (1990-2009), nous nous limiterons ici aux études relatives aux dépôts de pyrocarbone par procédé CVD/CVI de l'Institut für Chemische Technik (ICT) de l'Université de Karlsruhe (Allemagne) et du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) de Bordeaux (France).

1.2 / Travaux de l'Institut für Chemische Technik de Karlsruhe

1.2.1 / Influence de la pression partielle

Benzinger et al [Benzinger, 1998] ont réalisé des dépôts de pyrocarbone par pyrolyse de méthane sur des substrats poreux cylindriques en céramique alumine à une pression totale de 20 kPa, à une température de 1 100°C et en faisant varier la pression partielle en méthane (dilué

dans de l'argon). Les auteurs constatent que la vitesse de dépôt de pyrocarbone est d'autant plus élevée que la pression partielle en méthane dans l'alimentation est élevée, conformément aux résultats prédits par les fondements cinétiques et chimiques des réactions de dépôt par procédés CVD/CVI.

Des résultats similaires sont observés par Becker et al [Becker (c), 1998] dans le cas de dépôt par pyrolyse de propène et de benzène. La vitesse de formation de pyrocarbone est d'autant plus élevée que la pression partielle (et donc la concentration) en hydrocarbures dans l'alimentation est élevée.

1.2.2 / Influence du ratio Surface / Volume

Le rapport S/V est défini comme étant le ratio de la surface sur laquelle s'effectuent les réactions de dépôt divisé par le volume de la phase gazeuse. Dans le cadre de l'étude de procédés CVI, la surface du substrat poreux est en général très supérieure à la surface interne du réacteur. Le ratio S/V peut alors être assimilé au rapport de la surface de contact entre le substrat poreux et la phase gazeuse divisé par le volume du réacteur.

Hu et al [Hu, 2003] ont étudié l'influence du ratio Surface / Volume sur la vitesse de dépôt de pyrocarbone obtenu par pyrolyse de méthane, en travaillant à deux valeurs de S/V : 0,8 et 3,2 mm⁻¹. Dans les deux cas, la composition de la phase gazeuse en espèces légères (C₂) varie peu, tandis que les fractions molaires en HAP diminuent lorsque l'on augmente le rapport S/V. La valeur de la vitesse de dépôt (exprimée en mol.m⁻².h⁻¹) est également d'autant plus faible que le ratio S/V est élevé, pour des expérimentations réalisées avec des pressions partielles en méthane de 5, 20 et 40 kPa. Pour une pression partielle en méthane de 5 kPa, la vitesse de dépôt est ainsi inférieure d'un facteur 2 pour un rapport S/V de 3,2 mm⁻¹ par rapport à la vitesse de dépôt avec rapport S/V de 0,8 mm⁻¹.

Antes et al [Antes, 1999] ont également étudié l'influence du rapport S/V en alimentant le réacteur avec un mélange méthane/hydrogène. Le rapport Surface / Volume est modifié en changeant la géométrie du substrat poreux constitué de tubes d'alumine (figure 2-1).

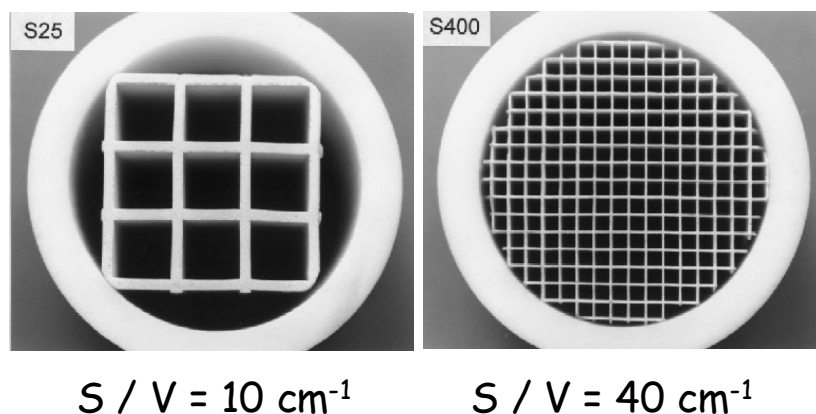


Figure 2-1 : Variation du ratio Surface / Volume, d'après Antes et al [Antes, 1999]

Pour l'ensemble des valeurs de temps de passage étudiées [0 - 1s], la vitesse de dépôt rapportée à la surface du substrat (mol.cm⁻².s⁻¹) est d'autant plus faible que le ratio Surface / Volume est élevé.

L'augmentation du ratio S/V a peu d'influence sur les fractions molaires en espèces « légères », tandis que les fractions molaires en benzène diminuent lorsque ce ratio augmente. Selon les auteurs, cette diminution de la quantité de HAP en phase gazeuse peut être interprétée par une vitesse de formation plus faible du benzène ou par une plus grande consommation de cette molécule.

1.2.3 / Influence de la composition de l'alimentation

Le méthane est le principal précurseur de pyrocarbone utilisé à l'Institut für Chemische Technik de Karlsruhe. La pyrolyse de méthane produit entre autre des espèces moléculaires en C_2 , C_3 , ainsi que du benzène et des composés aromatiques polycycliques (HAP). Le méthane étant moins réactif que les autres précurseurs étudiés (amorçage plus difficile), les expérimentations sont réalisées à 1 100°C. Becker et Hüttinger [Becker (a), (b) et (c), 1998] ont étudié les réactions de dépôt de pyrocarbone obtenu par pyrolyse d'hydrocarbures alternatifs au méthane, notamment l'éthylène, l'acétylène, le 1-3 butadiène, le propène et le benzène à 1 000°C.

Pyrolyse d'hydrocarbures insaturés en C_2

Les auteurs constatent une augmentation de la vitesse de dépôt en fonction du temps de passage qui s'accompagne d'une diminution de la somme des fractions molaires des espèces en C_2 . Les auteurs en concluent que la pyrolyse des espèces en C_2 forme des molécules plus réactives que l'acétylène et l'éthylène. Selon leurs travaux, il apparaît également que l'acétylène se dépose plus facilement que l'éthylène et que ces deux molécules peuvent directement former du pyrocarbone.

Pyrolyse d'hydrocarbures insaturés en C_4 et C_3

Lors d'une étude en fonction du temps de passage dans des conditions identiques aux expérimentations de pyrolyse d'espèces en C_2 , il apparaît que le 1,3 butadiène est un réactif plus efficace que l'acétylène et l'éthylène pour la production de pyrocarbone. Lors de la pyrolyse de propène, la vitesse de dépôt dépend également peu du temps de passage. Comme le 1,3 butadiène, le propène est plus réactif que les espèces en C_2 . Les auteurs en concluent que le propène est un intermédiaire important dans la formation du benzène et des molécules polyaromatiques.

Pyrolyse du benzène

Contrairement aux dépôts à partir de méthane, C_2 , C_3 et C_4 , la vitesse de formation de pyrocarbone diminue lorsque le temps de passage augmente dans le cas de la pyrolyse du benzène. Selon ce travail, le benzène participe directement à la formation de pyrocarbone, tandis que les produits consécutifs (naphtalène, biphényle) ne participent pas ou peu au dépôt. Selon Becker et al, des espèces aromatiques de masses molaires très élevées, similaires à un plan de graphène, sont créées dans la phase gazeuse par nucléation.

1.3 / Travaux du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS)

Au cours de sa thèse, Féron [Féron, 1998] a étudié la formation de pyrocarbone à partir du propane comme précurseur. Les dépôts sont réalisés dans un réacteur tubulaire pour des températures comprises entre 800 et 1 100°C, à une pression de 2 kPa et des temps de passage compris entre 0,3 et 2,6 secondes. A partir des observations de dépôts par microscopie optique, Féron conclut que la structure du pyrocarbone dépend de la nature des précurseurs : hydrocarbures insaturés « légers » (acétylène, éthylène principalement) dans le cas d'un dépôt de pyrocarbone de type « Laminaire Lisse » et dépôt de HAP lors de la formation de pyrocarbone de type « Laminaire Rugueux ».

Les travaux de Lavenac [Lavenac, 2000] approfondissent les résultats de Féron, notamment pour l'analyse de la composition de la phase gazeuse (dosage du méthane au naphthalène par IRTF, détection d'espèces aromatiques contenant jusqu'à 7 cycles par GC/MS). D'après ses travaux, le pyrocarbone de type « Laminaire Lisse » est formé par dépôt d'espèces légères mais également d'hydrocarbures « partiellement aromatiques » contenant des atomes de carbone présentant une hybridation sp^3 , particulièrement pour des temps de passage faibles. Les principaux précurseurs du pyrocarbone à temps de passage élevé (maturation de la phase gazeuse plus importante) sont des HAP, qui se déposent en formant du pyrocarbone de type « Laminaire Rugueux ».

A partir d'une approche théorique, Descamps [Descamps, 1999] s'est particulièrement intéressé à la composition de la phase gazeuse dans le cas de la pyrolyse du propane. Le modèle utilisé est un mécanisme cinétique détaillé dérivé de celui réalisé au DCPR [Sion, 1999] rendant compte de la composition de la phase gazeuse pour l'hydrogène et les hydrocarbures contenant de 1 à 14 atomes de carbone (du méthane au phénanthrène). Descamps s'accorde avec Féron et Lavenac pour proposer un dépôt de pyrocarbone de type « Laminaire Rugueux » à partir de HAP.

A partir d'un modèle simplifié des réactions en phase gazeuse et de dépôt, les travaux de Reuge [Reuge, 2002] confirment les hypothèses de Féron, Lavenac et Descamps sur la corrélation précurseurs/structure du pyrocarbone. Dans son modèle, Reuge considère que le pyrocarbone de type « Laminaire Lisse » est formé à partir d'espèces aliphatiques représentées par l'espèce moyenne $C_2H_{14/13}$, tandis que le pyrocarbone « Laminaire Rugueux » est formé à partir d'anthracène, espèce représentative des HAP.

Les travaux de Le Poche [Le Poche, 2003] s'inscrivent dans la continuité des travaux de Féron et Lavenac. Le pyrocarbone est déposé par pyrolyse de propane (950°C) en réacteur isotherme-isobare. Ce travail propose notamment une nouvelle classification des pyrocarbones plus détaillée que la distinction « Laminaire Lisse » / « Laminaire Rugueux ». La classification est établie en fonction de l'angle d'extinction A_e observé en microscopie optique en lumière polarisée (MOLP). Les trois types de pyrocarbone distingués sont les pyrocarbones « Laminaires Lisses (LL) », « Laminaire Rugueux (LR) » et « Laminaire Hautement Anisotrope (LHA) », qui présente un angle d'extinction A_e observé en MOLP plus élevé que celui du pyrocarbone « LR ».

La corrélation entre la structure du pyrocarbone et la nature des précurseurs proposée par Le Poche est présentée dans la figure 2-2.

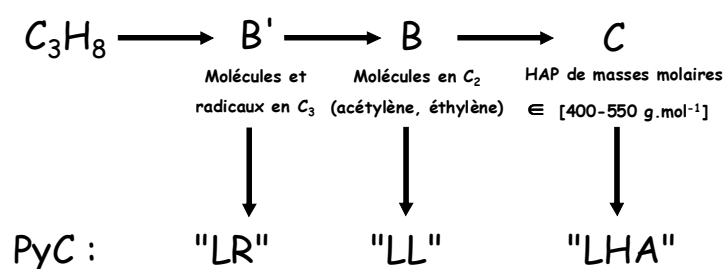


Figure 2-2 : Mécanismes de dépôt selon Le Poche [Le Poche, 2003]

1.4 / Travaux du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR)

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est dans la continuité des travaux de Sion [Sion, 1999] et Ziegler [Ziegler, 2004]. Les travaux de Ziegler ont notamment permis d'obtenir un modèle cinétique des réactions en phase gazeuse de pyrolyse de propane composé de processus élémentaires. Le modèle a été établi et validé à partir d'expériences réalisées à l'aide d'un réacteur idéal de laboratoire, le réacteur continu parfaitement agité fonctionnant en CVD ("Chemical Vapor Deposition") afin d'éliminer les problèmes de transport. Ce réacteur original a été développé au DCPR, il permet de découpler temps de contact et temps de passage, de suivre simultanément la vitesse de dépôt de pyrocarbone ainsi que les concentrations, à proximité du dépôt, des différentes espèces du milieu réactionnel et de bien contrôler la température. Les études ont été réalisées à des températures voisines de 1 000°C, un temps de passage proche de 1s, à une pression de 20 torr (2,6 kPa) et un mélange propane/azote pour l'alimentation du réacteur. Le pyrocarbone se dépose sur un substrat poreux de masse 1,3 g. La surface de contact entre la préforme et la phase gazeuse est voisine de 4 000 cm² et le volume du réacteur est environ égal à 90 cm³.

Ce travail a également permis de confirmer expérimentalement la diminution de la vitesse de dépôt de pyrocarbone (par unité de surface de préforme) lorsque l'on augmente le ratio surface / volume ainsi que l'influence de la température sur le flux de formation de pyrocarbone [Ziegler (c), 2005].

Le modèle cinétique homogène est constitué de 608 réactions élémentaires (pour la plupart réversibles) impliquant 193 espèces radicalaires et moléculaires [Ziegler (a), 2005 ; Ziegler (b), 2005]. Les fractions molaires simulées en utilisant le logiciel Chemkin [Kee, 1993] sont comparées avec les résultats expérimentaux pour 29 espèces dosées par chromatographie en phase gazeuse. Le modèle homogène permet de rendre compte de manière quantitative des

fractions molaires des principales espèces aliphatiques et aromatiques de la phase gazeuse pour des températures comprises entre 900 et 1 050°C et des temps de passage compris entre 0,5 et 4 secondes. En utilisant un modèle pseudo-homogène de dépôt de pyrocarbone, ce travail a également montré que les principaux précurseurs de pyrocarbone dans le cas de la pyrolyse du propane sont l'acétylène et l'éthylène [Ziegler, 2007].

2 / Mécanismes cinétiques hétérogènes de dépôt de carbone

2.1 / Dépôt de diamant par pyrolyse d'hydrocarbures

Frenklach et Wang [Frenklach, 1991] ont proposé en 1991 un modèle cinétique rendant compte de la composition de la phase gazeuse et de la vitesse de dépôt de carbone pour un procédé CVD de dépôt de diamant par pyrolyse de méthane. Les expérimentations ont été réalisées dans un réacteur tubulaire alimenté par des mélanges méthane/argon, méthane/hydrogène et méthane/oxygène/hydrogène pour des températures comprises entre 400 et 1 400 °C.

Le mécanisme cinétique homogène, qui est composé de 158 réactions réversibles impliquant 50 espèces, est issu de la combinaison d'un mécanisme de pyrolyse et d'oxydation du méthane couplé à un mécanisme de formation et de croissance de composés aromatiques et polyaromatiques. Il est utilisé pour modéliser en phase gazeuse les fractions molaires d'espèces contenant jusqu'à 12 atomes de carbone.

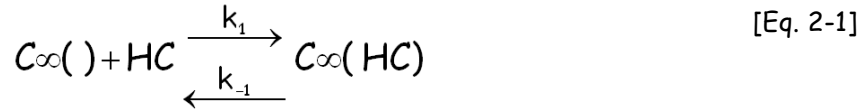
Le mécanisme hétérogène est constitué de 52 processus élémentaires réversibles impliquant 12 sites de surface. Les constantes de vitesse des réactions de surface, qui suivent la loi d'Arrhenius, ont été estimées par analogie avec une réaction gazeuse « prototype » proche chimiquement de la réaction de surface. Les auteurs estiment alors que les probabilités de réactions des processus élémentaires hétérogène et prototype sont identiques. Cette méthode originale d'estimation de constantes de vitesses de processus élémentaires de surface est présentée de manière détaillée dans le chapitre 4.

Okkerse et al [Okkerse, 1998] ont étudié les réactions de dépôt de diamant dans un réacteur à torche d'oxy-acétylène. Le mécanisme hétérogène est constitué de 67 réactions élémentaires réversibles impliquant 45 sites de surface. Le modèle cinétique est constitué de réactions de dépôt de deux précurseurs gazeux, qui sont les radicaux méthyles et l'acétylène.

Dans les conditions expérimentales de flamme, le diamant est principalement formé par dépôt de radicaux méthyles (95% du dépôt).

2.2 / Mécanismes de dépôt de pyrocarbone

Benzinger et al [Benzinger (a), 1996] ont proposé en 1996 un modèle de formation de pyrocarbone par dépôt de précurseurs gazeux. La première étape est une réaction d'adsorption du précurseur (hydrocarbure) sur un site actif de surface (Eq. 2-1).



Avec

$C_{\infty}(\text{ })$: site de surface actif.

HC : Hydrocarbure gazeux précurseur du pyrocarbone.

$C_{\infty}(\text{HC})$: Précurseur gazeux adsorbé sur un site de surface.

k_1 : constante de vitesse de la réaction dans le sens direct (+1).

k_{-1} : constante de vitesse de la réaction dans le sens inverse(-1).

La deuxième étape est une réaction de désorption d'hydrogène (Eq. 2-2) :



Les vitesses des réactions d'adsorption et de désorption sont (Eq. 2-3 et 2-4) :

$$r_{\text{ads}} = k_1 C_{\infty}(\text{ }) p_{\text{HC}} - k_{-1} C_{\infty}(\text{HC}) \quad [\text{Eq. 2-3}]$$

$$r_{\text{des}} = k_2 C_{\infty}(\text{HC}) - k_{-2} C_{\infty}(\text{ }) p_{\text{H}_2} \quad [\text{Eq. 2-4}]$$

Avec

r_{ads} : Vitesse de la réaction d'adsorption

r_{des} : Vitesse de la réaction de désorption

p_i : pression partielle de l'espèce « i »

$C_{\infty}(\text{ })$, $C_{\infty}(\text{HC})$: concentration en sites de surface respectivement libres et occupés

En appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire sur $C_{\infty}(\text{ })$ et $C_{\infty}(\text{HC})$, on obtient ainsi :

$$r_s = \frac{C(k_1 p_{\text{HC}} - k_{-1} K_2 p_{\text{H}_2})}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} p_{\text{HC}} + K_2 p_{\text{H}_2}} \quad [\text{Eq. 2-5}]$$

Avec $r_s = r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$ = vitesse de dépôt de pyrocarbone.

$K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2}$: constante d'équilibre de l'adsorption d'hydrogène

$C = C_{\infty}(\text{ }) + C_{\infty}(\text{HC})$: concentration totale en sites (libres et occupés).

La vitesse de dépôt de pyrocarbone est donc proportionnelle à la quantité de sites de surface et à la pression partielle en hydrocarbures. L'hydrogène joue un rôle inhibiteur du dépôt de pyrocarbone.

L'équation 2-5 est valable en absence de limitation diffusionnelle au sein du substrat poreux. Lorsque le diamètre des pores diminue, la vitesse de dépôt effective est définie par l'équation 2-6 :

$$r_{\text{eff}} = \eta_{(\varphi)} r_s \quad [\text{Eq. 2-6}]$$

Avec

r_{eff} : Vitesse effective de dépôt de pyrocarbone

r_s : Vitesse intrinsèque de dépôt de pyrocarbone

$\eta_{(\varphi)}$: Coefficient d'efficacité, dépendant de la valeur du module de Thiele φ

Benzinger et al [Benzinger (b), 1996] ont également proposé en 1996 un modèle de dépôt de pyrocarbone à partir de précurseurs gazeux par une approche « pseudo-homogène », dont le principe est détaillé dans le chapitre 4. Le pyrocarbone est considéré comme une espèce gazeuse « fictive » et les réactions de dépôt à partir d'un hydrocarbure C_xH_y sont considérées comme des réactions unimoléculaires d'ordre 1 (figure 2-3).

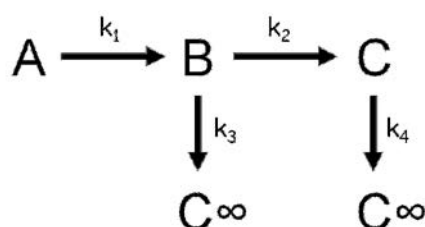


Figure 2-3 : Mécanisme global de dépôt de pyrocarbone d'après Becker et al [Becker (b), 1998]]

Dans le cas de la pyrolyse du méthane, l'espèce A de la figure 2-3 correspond au méthane, l'espèce B aux molécules en C_2 et l'espèce C aux molécules en C_6 .

Une approche similaire a été adoptée par la suite par Becker et al [Becker (a), 1998] pour modéliser les réactions de dépôt de pyrocarbone par pyrolyse de méthane. Les auteurs considèrent dans cette étude un dépôt simultané à partir de méthane, d'acétylène, d'éthylène ainsi que d'hydrocarbures contenant 4 et 6 atomes de carbone (figure 2-4).

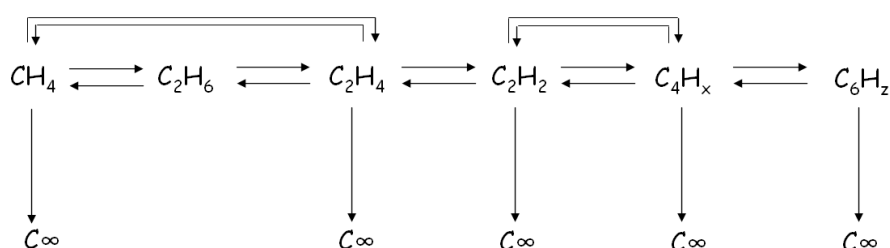


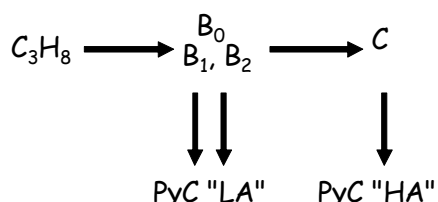
Figure 2-4 : Mécanisme global de dépôt de pyrocarbone d'après Becker et al [Becker (a), 1998]]

En fonction des conditions expérimentales, la pyrolyse d'hydrocarbures produit différentes formes de pyrocarbone, qui peuvent être isotropiques ou hautement anisotropiques (structure proche du graphite). Deux variétés de pyrocarbone « laminaires » sont distinguées, en fonction de l'apparence des images observées par microscopie optique à lumière polarisée.

Vignoles et al [Vignoles, 2004] ont étudié à basse pression et haute température les dépôts de pyrocarbone à partir de méthane, propane et propène en s'intéressant à la corrélation entre la nature des précurseurs de pyrocarbone et la structure de la phase solide.

Selon les auteurs, le pyrocarbone produit par pyrolyse de propane à faible temps de passage (maturation modérée de la phase gazeuse) a une anisotropie faible (laminaire "lisse") et est principalement formé par dépôt d'acétylène et de benzène, tandis que le pyrocarbone produit par déposition d'espèces plus lourdes (hydrocarbures polyaromatiques) présente une structure hautement anisotrope (laminaire "rugueux") (figure 2-5).

Figure 2-5 : Dépôt de pyrocarbone à partir de propane d'après Vignoles et al [Vignoles, 2004]
(B_0 : CH_4 , C_2H_6 , B_1 : C_2H_2 , B_2 : C_6H_6 , C : hydrocarbures aromatiques polycycliques, PyC)



"LA":pyrocarbone à faible degré d'anisotropie, PyC "HA":pyrocarbone à haut degré d'anisotropie)

Les constantes de vitesse correspondant aux réactions de dépôt des espèces B_1 (C_2H_2) et B_2 (C_6H_6) sont présentées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : paramètres cinétiques des réactions de dépôt de C_2H_2 et C_6H_6 [Vignoles, 2004]

Espèce	Expression de la constante de vitesse	Valeur à 1000°C
B1	$k(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ $A = 31,4 \text{ m.s}^{-1}$ $E_A = 28,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$	$k(1000^\circ C) = 3,9 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$
B2	$k(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ $A = 14,1 \text{ m.s}^{-1}$ $E_A = 28,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$	$k(1000^\circ C) = 1,7 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$

Selon les auteurs, les constantes de vitesses des réactions de dépôt d'acétylène et de benzène sont donc sensiblement égales.

2.2 / Premiers travaux de modélisation détaillée des réactions de dépôt de pyrocarbone.

Selon Hu et al [Hu, 2002], les réactions de dépôt de pyrocarbone s'effectuent selon deux mécanismes complémentaires. Dans une première étape, des molécules aromatiques polycycliques de masses molaires élevées se déposent en surface de la couche supérieure de graphène par physisorption (croissance verticale). Cette étape permet de créer des « sites de surface », sur lesquels se produisent les réactions de formation de pyrocarbone par chimisorption (croissance horizontale) (figure 2-6). Selon les auteurs, le mécanisme de « nucléation » fait intervenir des espèces aromatiques polycycliques de masse molaires élevées, tandis que le mécanisme de « croissance » est plus complexe car faisant intervenir un plus grand nombre d'espèces.

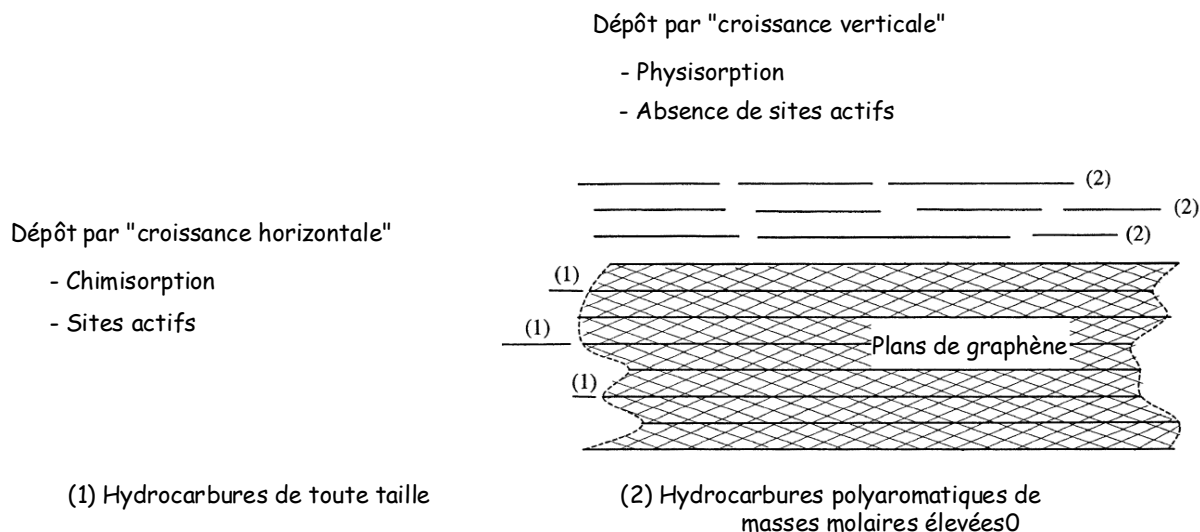


Figure 2-6 : Mécanismes de dépôt (nucléation et croissance) d'après Hu et al [Hu, 2002]

D'après Norinaga et al [Norinaga, 2003], le mécanisme de dépôt de pyrocarbone par croissance latérale est prépondérant à basse pression, basse température, temps de passage faible et ratio Surface/Volume élevé.

Becker et al [Becker (b) et (c), 1998] ont proposé une ébauche de mécanisme hétérogène de formation de pyrocarbone par dépôt d'acétylène (figure 2-7), propylène (figure 2-8) et benzène (figure 2-9) sur sites bateaux.

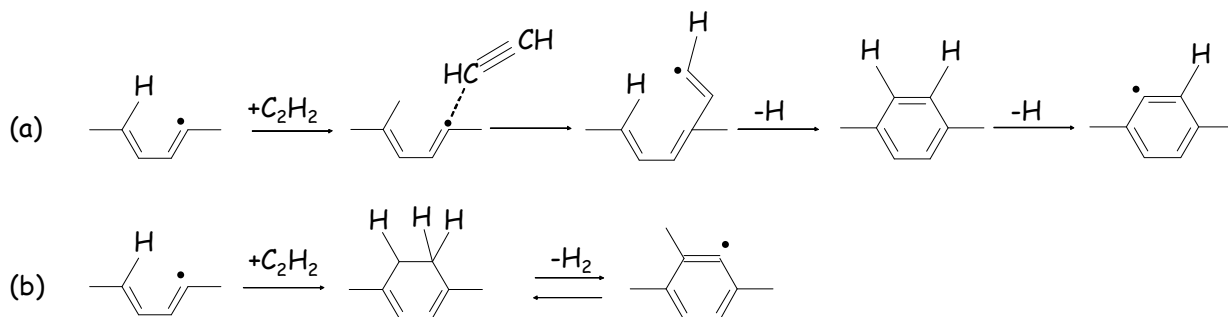


Figure 2-7 : Dépôt d'acétylène sur sites bateaux, d'après Becker et al [Becker (b), 1998]

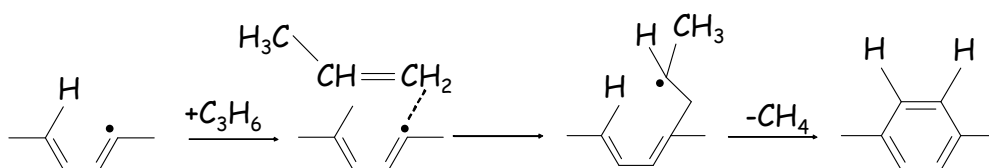


Figure 2-8 : Dépôt de propylène sur sites bateaux, d'après Becker et al [Becker (c), 1998]

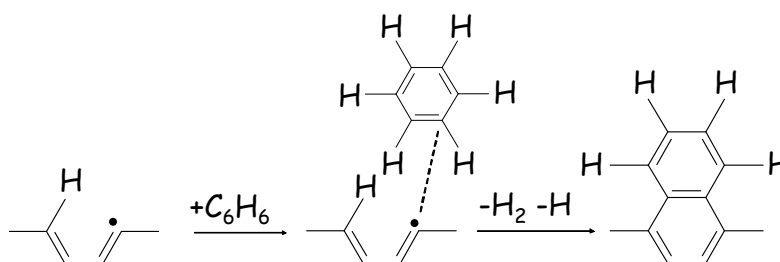


Figure 2-9 : Dépôt de benzène sur sites bateaux, d'après Becker et al [Becker (c), 1998]

Les réactions de dépôt de pyrocarbone par chimisorption s'effectuent sur des « sites de surface ». Le mécanisme le plus probable est la voie « HACA » (abstraction d'hydrogène, addition d'acétylène). Les vitesses des réactions de dépôt d'espèces insaturées sont contrôlées par le processus d'arrachement d'un atome d'hydrogène de surface pour former un site « carbone radicalaire ». L'énergie de la liaison C-H en surface est voisine de $110 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les voies réactionnelles présentées dans les figures 2-7(b), 2-8 et 2-9 ne correspondent pas à des processus élémentaires se produisant en pyrolyse.

Selon Becker et al [Becker (b) et (c), 1998], la chimie du dépôt est donc une chimie de type « radicalaire » semblable aux processus élémentaires se produisant en phase gazeuse. La création d'un carbone radicalaire de surface par métathèse ou initiation est une étape préalable aux réactions d'addition d'espèces insaturées. Les réactions moléculaires sont négligeables. Le dépôt de pyrocarbone se fait principalement par « croissance latérale » à partir des sommets des plans de graphène. Cette voie étant préférentielle à base pression, température et temps de passage et pour de fortes valeurs du rapport S/V.

Li et al [Li et al, 2008] ont proposé un modèle global de dépôt de trois espèces gazeuses (acétylène, éthylène et benzène) prenant en compte l'effet inhibiteur de l'hydrogène. Pour chacune des trois espèces considérées, le paramètre cinétique k , qui suit la loi d'Arrhenius, est multiplié par une fonction "inhibiteur hydrogène" f_i , la constante de vitesse des trois réactions de dépôt étant du type $k = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) f_i$ (tableau 2-2)

Tableau 2-2 : fonctions rendant compte de l'inhibition du dépôt par l'hydrogène [Li et al, 2008].

Espèce	Acétylène	Ethylène	Benzène
Fonction f_i	$\frac{1,104}{1,104 + \frac{[H_2]}{[C_2H_2]}}$	$\frac{3,269}{3,269 + \frac{[H_2]}{[C_2H_4]}}$	$\frac{0,5887}{0,5887 + \frac{[H_2]}{[C_6H_6]}}$

Selon les auteurs, la constante de vitesse de la réaction de dépôt (par conséquent la quantité de pyrocarbone formé) est d'autant plus faible que la fraction molaire en H_2 est élevée.

3 / Présence de défauts dans les USB

Bourrat et al [Bourrat, 2001] ont étudié la structure des dépôts de pyrocarbone en réalisant des expérimentations à 1 000°C, une pression partielle en propane de 2 kPa et en faisant varier le temps de passage entre 0,05 et 8 secondes. Le pyrocarbone déposé est d'autant moins anisotrope que le temps de passage est élevé. Des photographies du pyrocarbone déposé par microscopie électronique à transmission sont présentées dans la figure 2-10 pour des temps de passage de 0,1 et 4 secondes.

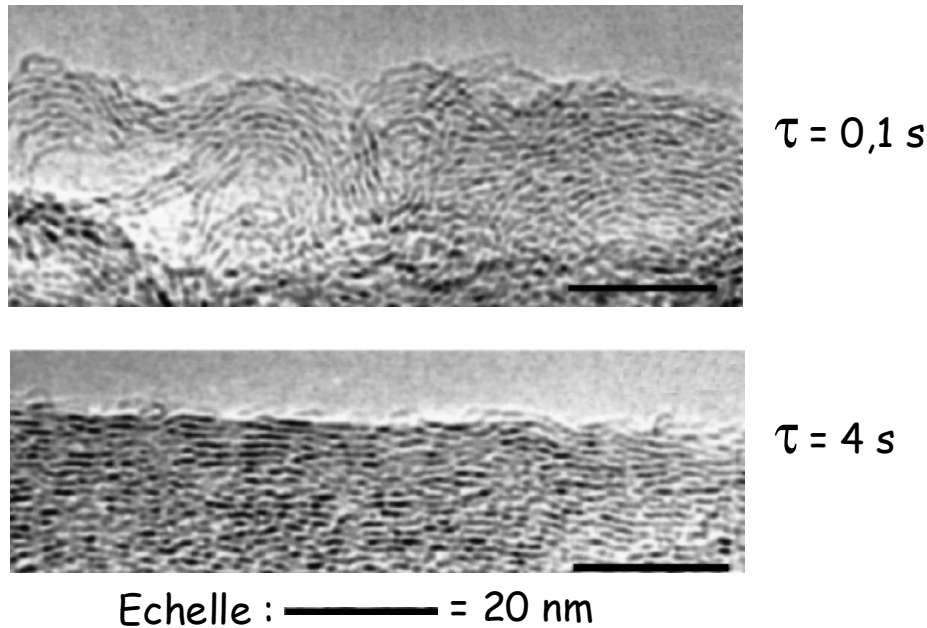
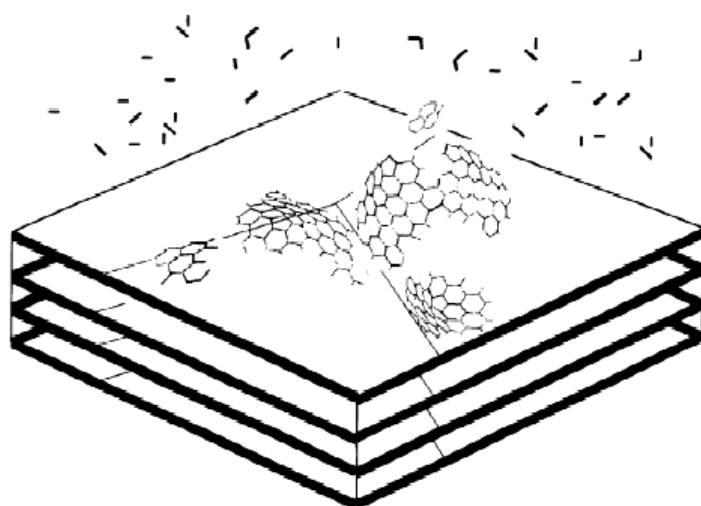
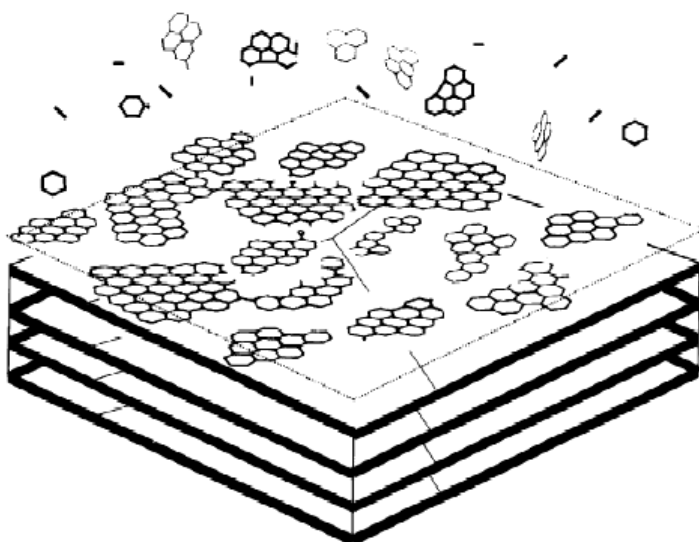


Figure 2-10 : Influence du temps de passage sur la structure du pyrocarbone [Bourrat, 2001]

Selon les auteurs, la structure du pyrocarbone obtenu par un procédé CVD/CVI peut être interprété par la présence plus ou moins importante d'imperfections (cycles à 5), causant des courbures dans la structure. La fraction relative de cycles à 5 dépend de la nature des précurseurs. A faible temps de passage, le pyrocarbone est principalement formé par dépôt d'espèces légères en bordures des USB, formant ainsi un solide « laminaire lisse » avec une fraction importante de cycles à 5, tandis que le pyrocarbone déposé à temps de passage élevé (laminaire rugueux) est formé à partir d'espèces aromatiques et polyaromatiques (figure 2-11).



Laminaire lisse (faible τ)



Laminaire rugueux (τ élevé)

Figure 2-11 : Mécanismes de dépôt de pyrocarbone en fonction du temps de passage, d'après Bourrat et al [Bourrat, 2001]

Des études sur la structure des fullerènes et nanotubes ont également montré que les défauts de courbure causés par la présence de cycles à 5 peuvent être partiellement compensés par la présence de cycles constitués de 7 atomes de carbone. Dans cette étude, deux cas de présence d'un cycle à 7 à proximité d'un cycle à 5 sont considérées (figure 2-12).

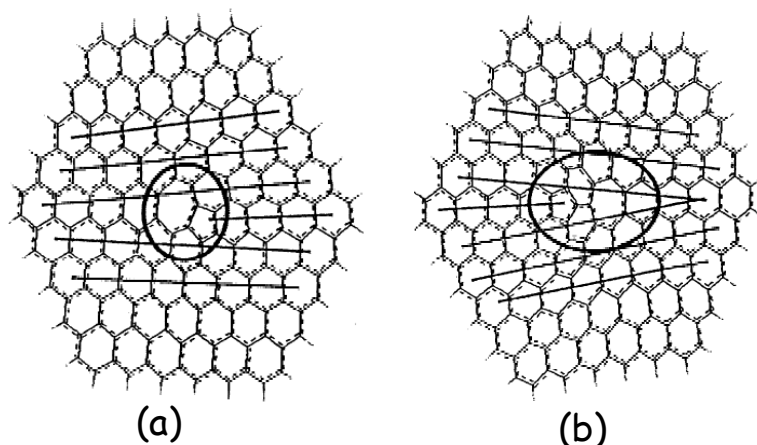


Figure 2-12 : Présence de cycles à 7 atomes de carbone [Dong, 2002]

Dans le premier cas (figure 2-12a), les cycles à 5 et 7 atomes de carbone sont voisins. La compensation de la courbure causée par un cycle à 5 est importante. Dans le deuxième cas (figure 2-12b), les cycles à 5 et à 7 sont séparés par une structure de type naphthalène. La courbure causée par le cycle à 5 est moins bien compensée que dans le cas (a). Selon Dong et al [Dong, 2002], la structure (b) apparaît nettement moins probable que la structure (a).

En conclusion, la formation de pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures apparaît comme un phénomène complexe. En effet, chacun des paramètres expérimentaux étudiés (température, temps de passage, ratio S/V, nature du précurseur, pression,...) a une influence sur la vitesse de dépôt, la composition de la phase gazeuse mais également la structure du pyrocarbone déposé.

Les travaux précurseurs de Grisdale [Grisdale, 1953], Tesner [Tesner, 1959] ont été réalisés à des valeurs de pression proches de 1 atm. Dans ces conditions, il se forme des particules solides dans la phase gazeuse qui peuvent effectivement se déposer en surface d'une préforme ou de la surface interne du réacteur pour former du pyrocarbone.

Dans les travaux récents, les conditions sont relativement proches des procédés industriels de fabrication de composites C/C par CVI. En travaillant à faible pression, on limite fortement la formation de suies tout en facilitant la diffusion des précurseurs gazeux au cœur de la préforme. L'évolution des hypothèses sur la nature des précurseurs de pyrocarbone est donc en partie liée à des conditions opératoires variées d'une étude à l'autre.

Dans des conditions proches des procédés industriels, les études récentes s'accordent sur le fait que la pyrolyse d'un hydrocarbure léger forme des molécules légères « intermédiaires » (C_2 , C_3), susceptibles de former du pyrocarbone ou des HAP. Les principaux précurseurs cités dans la littérature sont les espèces insaturées en C_2 et C_3 (acétylène et éthylène principalement) ainsi que les hydrocarbures aromatiques contenant un (benzène) ou plusieurs cycles. Les auteurs considèrent également que le principal facteur régissant la texture du pyrocarbone (degré d'anisotropie) est la nature des précurseurs.

Au niveau des réactions de dépôt, les travaux récents proposent un « double mécanisme » :

- ★ Dépôt de pyrocarbone par physisorption de HAP en surface des plans de graphène.
- ★ Dépôt de pyrocarbone par chimisorption sur des « sites de surface ».

Dans le deuxième cas, l'ensemble des molécules constituant la phase gazeuse sont susceptibles de se déposer.

Chapitre 3

-

Description du dispositif expérimental

Le travail réalisé au cours de la thèse a vocation à être exploité dans le cadre de l'optimisation des procédés de fabrication de composites Carbone/Carbone par « Infiltration Chimique en Phase Vapeur » (« Chemical Vapor Infiltration : CVI »). Le dispositif expérimental et les différents paramètres étudiés ont donc été choisis de manière à se placer dans des conditions opératoires relativement proches des conditions industrielles. Afin de nous affranchir des phénomènes de limitations diffusionnelles, nous avons choisi de travailler aux premiers instants du procédé de densification, lorsque la porosité de la préforme est très élevée.

Une pyrolyse en conditions « standard » correspond aux paramètres opératoires suivantes :

- Température de 1000 °C.
- Temps de passage de 1 seconde.
- Alimentation du réacteur : propane dilué dans de l'azote avec un ratio molaire 1/9.
- Introduction dans le réacteur d'une préforme de masse initiale 1,30 g.

1 / Description du dispositif de pyrolyse

1.1 / Description générale

Le pilote expérimental utilisé au cours de cette thèse a été spécialement conçu pour la réalisation d'études cinétiques de réactions hétéro-homogènes. Le cœur du pilote est constitué du réacteur auto agité par jets gazeux semi sphérique. Ce type de réacteur a été utilisé au laboratoire pour l'étude de procédés CVI (dépôt de pyrocarbone sur une préforme fibreuse, [Ziegler 2004] ainsi que pour l'étude de réactions de catalyse hétérogène comme le couplage oxydant du méthane [Barbé, 1993 ; Guéritey, 1996 ; Côme, 1996 ; Marquaire, 1994, 1997] ou l'oxydation catalytique partielle du méthane [Fleys, 2006 ; Fleys (a), 2007].

Le dispositif expérimental (figure 3-1) utilisé pour l'étude des réactions de dépôt de pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures (procédé CVI) est constitué de 4 zones principales :

- La zone 1 correspond à l'alimentation du réacteur en gaz.
- La zone 2 correspond au système réactionnel, constitué d'un réacteur placé dans un four.
- La zone 3 est relative au prélèvement des produits de pyrolyse en vue de leur analyse.
- La zone 4 comprend le dispositif de régulation de la pression dans le réacteur.

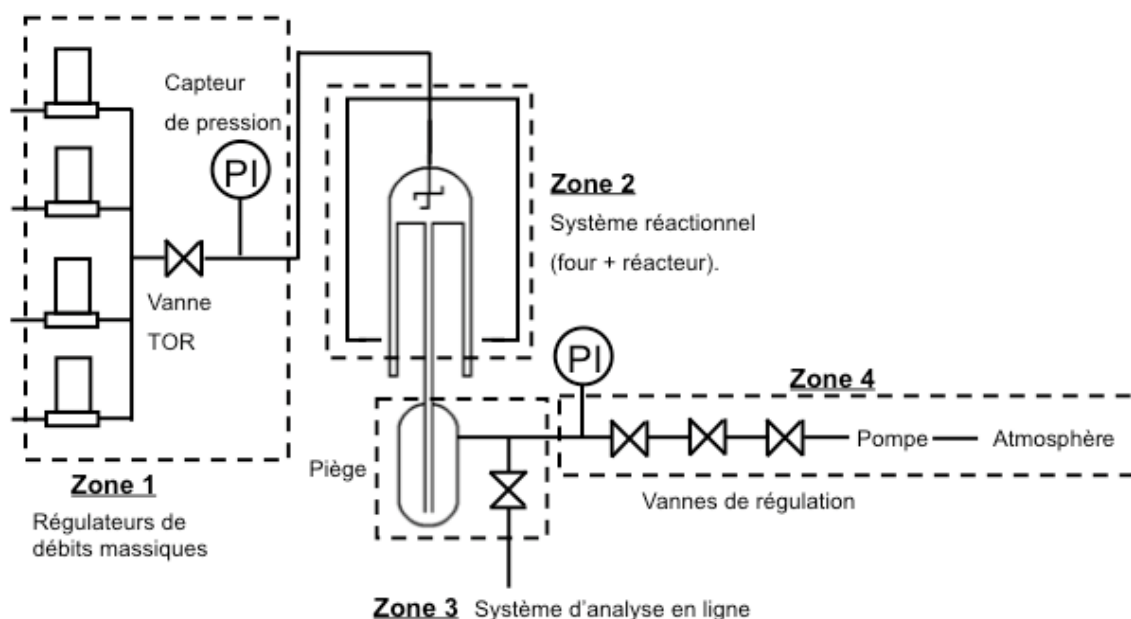


Figure 3-1°: Schéma du dispositif expérimental

1.2 / L'alimentation en gaz

Les réactifs ainsi que l'azote sont stockés sous forme gazeuse dans des bouteilles pressurisées munies de manodétendeurs. La pression relative en aval des manodétendeurs, qui correspond à la pression en amont des RDM, a été fixée à 4 bars. L'azote utilisé comme gaz diluant est de type « U » et est fourni par *Messer*. Le principal hydrocarbure utilisé est du propane de type N35 fourni par *Air Liquide*. Lorsque nous avons étudié l'influence de la présence de benzène dans l'alimentation du réacteur sur la vitesse de dépôt de pyrocarbone et la composition de la phase gazeuse, nous avons utilisé un mélange d'azote contenant 3230 ppm de benzène fourni par *Air Liquide*. Pour les ajouts d'acétylène dans l'alimentation, nous avons utilisé un mélange d'azote contenant 9,93% d'acétylène fourni par *Air Liquide*. L'hydrogène utilisé est également fourni par *Air Liquide*. Les différents gaz purs ou mélanges utilisés sont d'une qualité suffisante pour être utilisés en laboratoire de recherche, avec une fraction d'impuretés inférieure à 0,05% pour l'ensemble des mélanges utilisés.

Les débits gazeux alimentant le réacteur sont contrôlés par 4 régulateurs de débits massiques (RDM) de type *El-Flow* fournis par *Bronkhorst*. Deux RDM ont été utilisés pour alimenter le réacteur en azote, en mélange azote/benzène et en mélange azote/acétylène. Ces deux RDM permettent d'alimenter le réacteur avec des débits maximum de $100\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ en conditions standard (débits donnés pour de l'azote). Deux RDM permettant d'atteindre un débit de $10\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ en conditions standard ont été utilisés pour contrôler les débits d'hydrogène et de propane.

En sortie des RDM, les gaz sont mélangés et introduits dans le réacteur. Un capteur de pression de type *MKS type 122* permet de mesurer la pression en amont du réacteur. La différence de pression entre l'amont et l'aval du système réactionnel correspond principalement

à la perte de charge causée par la croix d'injection du réacteur. Au fur et à mesure des expérimentations, le réacteur s'encrasse et du pyrocarbone se dépose sur le quartz, ce qui augmente la perte de charge car les diamètres des tuyères de la croix d'injection diminuent. La perte de charge minimale constatée (travail avec un réacteur « propre ») est de 20 torr pour un temps de passage de 1 seconde. Au cours des campagnes expérimentales, nous avons réalisé des opérations de « décokage » du système réactionnel en alimentant le réacteur par de l'air comprimé à 800 °C et à 20 torr dès que la pression en amont du réacteur atteignait la valeur de 70 torr. Le capteur *MKS type 122* permet donc de s'assurer que le réacteur est correctement alimenté en gaz, et qu'il n'est pas obstrué par des dépôts de suie ou de pyrocarbone. La perte de charge causée par la croix d'injection doit être limitée au maximum pour éviter de modifier le temps de passage des réactifs dans la zone annulaire de préchauffage.

1.3 / Le système réactionnel

La pyrolyse du mélange réactionnel est réalisée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux placé verticalement dans un four tubulaire (Thermolyne tube furnace 79300) permettant d'atteindre une température de 1200°C. Le chauffage du réacteur est assuré par effet Joule à l'aide de bobines métalliques résistives incrustées dans un matériau réfractaire. La zone chauffée a une hauteur voisine de 33 cm pour un diamètre de 14 cm. De part et d'autre de la zone chauffée sont placés deux blocs isolants ainsi que de la laine de quartz afin de limiter au maximum les pertes thermiques (figure 3-2).

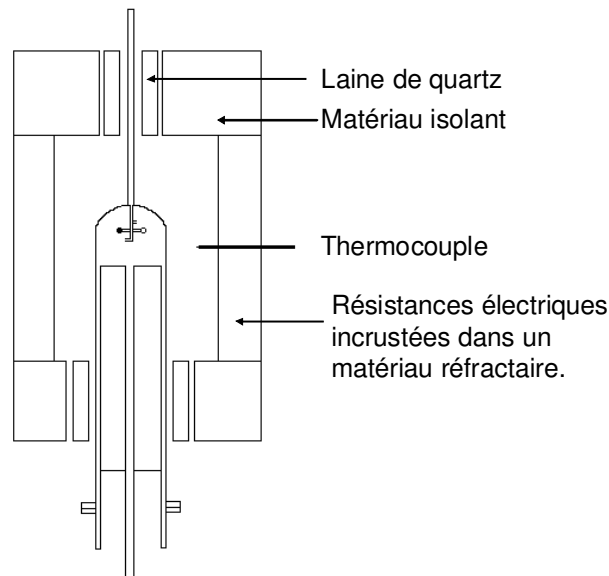


Figure 3-2°: Schéma du réacteur placé dans le four thermolyne tube furnace 79300

La température au sein du four est mesurée par un thermocouple de type K situé en son centre. Un thermocouple de type K permet de mesurer précisément des valeurs de température comprises entre -270°C et 1370°C. Au cours des premières expérimentations, nous avons constaté un léger écart entre la température mesurée au centre du four et la température mesurée au niveau du doigt de gant du réacteur (figure 3-3). Lors de nos campagnes expérimentales, nous avons considéré que la température au sein du milieu réactionnel (phase gazeuse et préforme) était égale à la température mesurée au plus près possible du centre du réacteur, c'est-à-dire au niveau du doigt de gant.

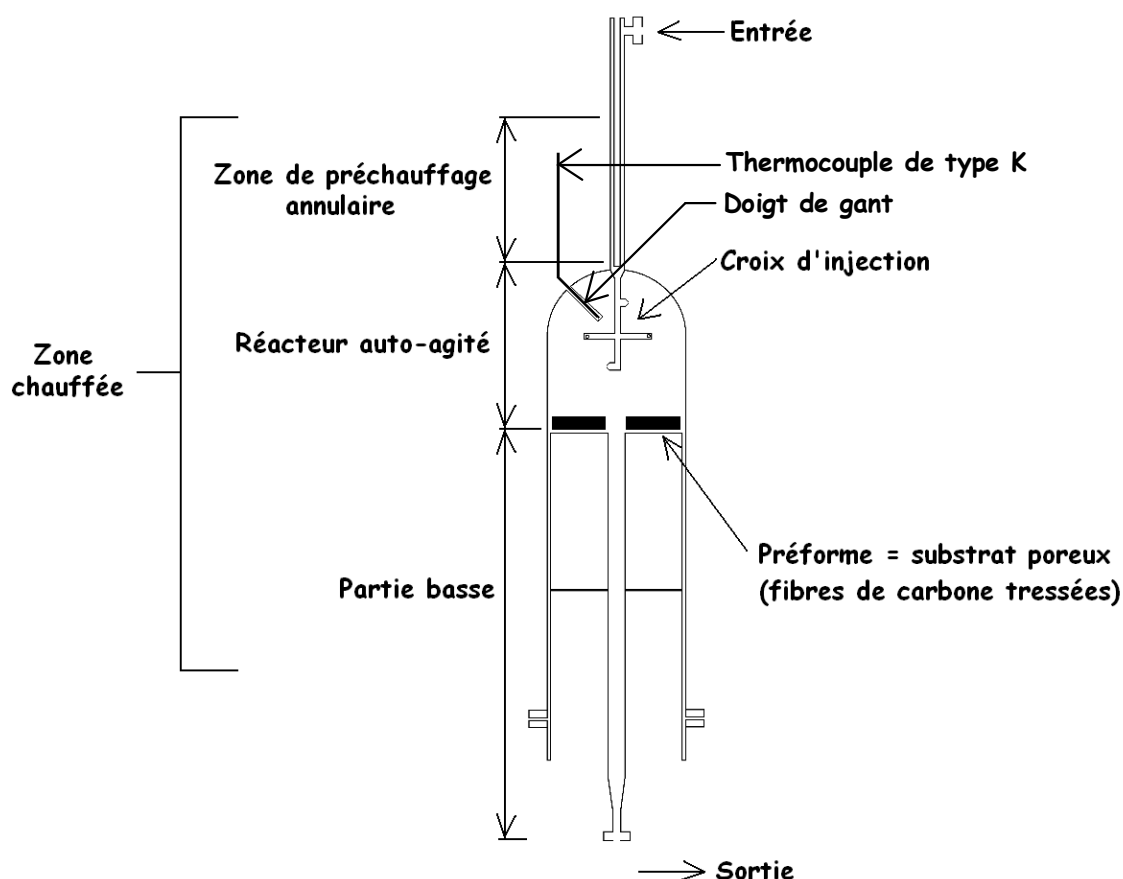


Figure 3-3°: Schéma du réacteur

Le réacteur dans lequel se produit la pyrolyse du mélange réactionnel et le dépôt de pyrocarbone est réalisé en quartz. Ce matériau est utilisé car il est chimiquement inerte, contrairement aux réacteurs métalliques dont les parois peuvent avoir un effet catalytique. D'autre part, le quartz utilisé pour la construction du réacteur conserve ses propriétés mécaniques (étanchéité, dimensions) dans nos conditions opératoires, c'est-à-dire pour une température pouvant atteindre 1050°C.

Le réacteur (figure 3-3) est constitué de deux parties distinctes qui sont emboîtées l'une dans l'autre lors des expérimentations : une partie dite "haute" et une partie dite "basse". La partie « haute » (diamètre 50 mm) comporte une zone annulaire (d'épaisseur 0,5 mm) permettant de préchauffer le mélange réactionnel. Cette zone de préchauffage permet d'amener les réactifs à une température proche de celle de la pyrolyse en un temps très court comparé au temps de passage dans le réacteur. Les réactions se produisant dans l'espace inter annulaire sont donc négligeables par rapport aux réactions dans le réacteur. Cette zone, qui permet d'assurer l'homogénéité de la température au sein du réacteur, conduit directement à une croix d'injection placée au centre du réacteur. Aux quatre extrémités de la croix d'injection (envergure voisine de 26 mm) sont disposées quatre tuyères de faible diamètre (environ 0,3 mm). La partie basse du réacteur est un cylindre d'un diamètre de 46 mm. L'espace interstitiel séparant la partie haute et la partie basse du réacteur est donc faible (2 mm). Au centre de la partie basse est percé un trou de 4 mm de diamètre pour l'évacuation des produits gazeux.

Le principal intérêt de ce réacteur est son caractère parfaitement agité. Au sein de la zone réactionnelle, la température, la pression et la composition de la phase gazeuse sont homogènes, ce qui facilite grandement l'étude cinétique. La composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur est identique à la composition de la phase gazeuse dans l'ensemble de la zone

réactionnelle, en particulier à proximité de la préforme fibreuse. La durée d'une expérimentation (90 minutes) est suffisamment faible pour que le réacteur fonctionne en régime permanent et que l'on travaille en absence de limitations diffusionnelles. La composition de la phase gazeuse et la vitesse de dépôt ne dépendent pas du temps.

Le réacteur auto-agité par jets gazeux est considéré comme idéal (parfaitement agité) si certains critères sont respectés [David, 1975]:

- Les jets gazeux à l'intérieur du réacteur doivent être turbulents, ce qui impose une vitesse minimale pour les gaz.
- La vitesse des gaz dans les tuyères de la croix d'injection ne doit pas dépasser la vitesse du son, ce qui impose une vitesse maximale des gaz.
- Le taux de recyclage interne doit être supérieur à 30 (ce qui signifie statistiquement qu'une molécule qui entre dans le réacteur doit en faire 30 fois le tour avant d'en sortir).

Les deux premiers critères fixent la gamme des temps de passage accessibles, tandis que le troisième critère fixe le rapport géométrique entre le diamètre interne du réacteur et le diamètre interne des tuyères de la croix d'injection.

Les conditions qui permettent d'approcher de l'idéalité sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre avec un réacteur auto agité par jets gazeux qu'avec un réacteur tubulaire, qui reste généralement assez éloigné du réacteur piston idéal [Herbinet, 2006].

Les dépôts de pyrocarbone sont réalisés sur une préforme cylindrique constituée de fibres de carbone tissées. Le diamètre de la préforme est voisin de 46 mm et sa hauteur ne doit pas excéder 10 mm. La préforme est percée en son centre pour permettre l'évacuation des produits gazeux (figure 3-4).

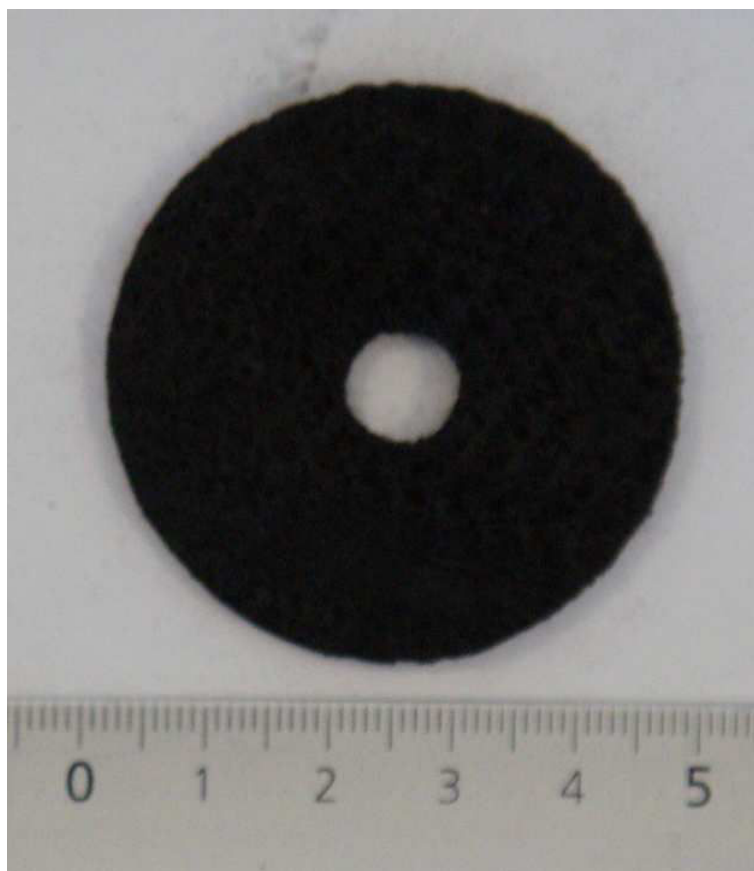


Figure 3-4°: Photographie d'une préforme de diamètre 46 mm et d'épaisseur 1,3 mm.

1.4 / Régulation de la pression dans le réacteur

La pression dans le système réactionnel est mesurée par un capteur de type *MKS type 122A* située en aval du réacteur. Une pompe de type *Alcatel Pascal 1015 SD* couplée à une électrovanne et deux vannes manuelles de régulation permettent de maintenir la pression constante au cours d'une expérimentation. L'ouverture de l'électrovanne a été fixée autour de 50 % pour l'ensemble des campagnes expérimentales. Les deux vannes de régulation manuelles sont partiellement fermées afin de maintenir la pression dans le réacteur à 20 torr au cours d'une expérimentation.

2 / Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse

2.1 / Analyse des produits légers issus de la pyrolyse du propane.

La décomposition thermique du propane à haute température et basse pression conduit à la formation de produits gazeux dits « légers » (gazeux à température ambiante) ainsi que d'espèces dites « lourdes » (hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques, liquides ou solides à température ambiante). En fonction de la nature de l'espèce dosée, deux types d'analyse sont réalisés indépendamment les uns des autres. Un système d'analyse en ligne situé en aval du système réactionnel est utilisé pour la quantification des espèces « légères » à savoir l'hydrogène et des hydrocarbures contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Lorsque l'on analyse les produits dits « légers », le piège en pyrex situé en aval du réacteur n'est pas mis en place. La sortie du réacteur est directement connectée au système d'analyse en ligne ainsi qu'à la zone 4, qui permet de réguler la pression dans le réacteur (figure 3-5).

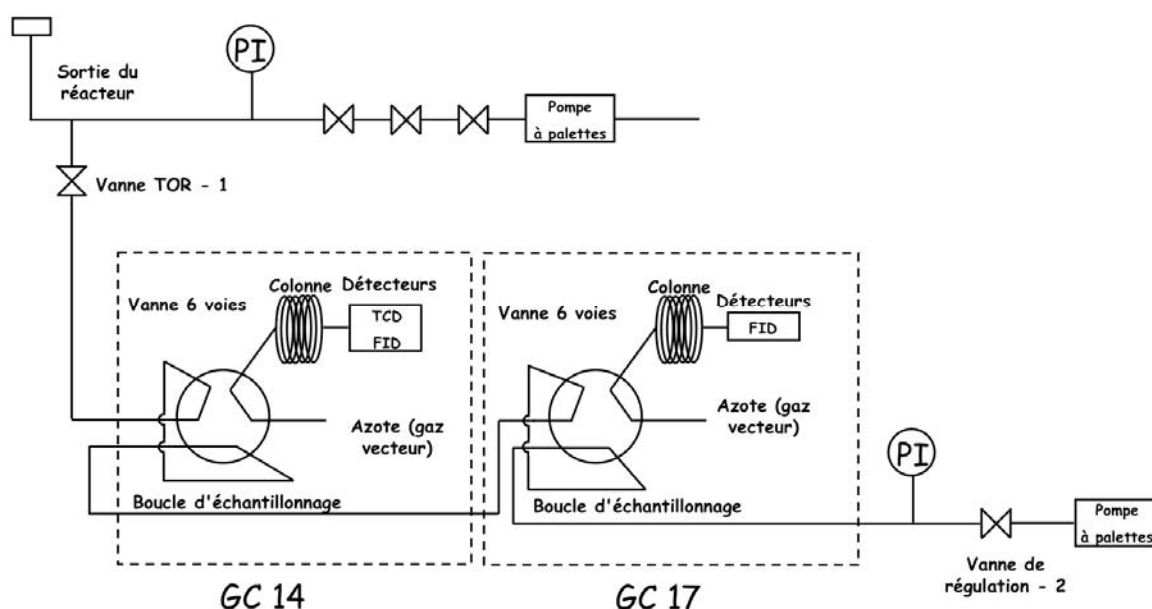


Figure 3-5°: Schéma du système d'analyse en ligne des espèces légères en position balayage

La pompe et la vanne de régulation - 2 situées en aval du système d'analyse en ligne (figure 3-5) permettent de faire le vide dans les deux boucles d'échantillonnage des chromatographes *Shimadzu GC14* et *GC17* (position balayage). Lorsque l'on ferme la vanne de régulation - 2 et que l'on ouvre la vanne TOR - 1 (figure 3-5), les boucles d'échantillonnage sont progressivement remplies d'un mélange de gaz ayant la même composition qu'en sortie de réacteur. La pression dans le système d'analyse en ligne atteint la pression en sortie de réacteur ($20,0 \pm 0,1$ torr) au bout de 180 secondes environ. On ferme alors la vanne TOR - 1 et l'on bascule simultanément les deux vannes 6 voies en position « injection ».

Ce système permet donc d'injecter en entrée des colonnes des chromatographes *GC14* et *GC17* un échantillon gazeux à la pression de 20 torr ayant la même composition qu'au sein du milieu réactionnel.

L'hydrogène et les hydrocarbures contenant un ou deux atomes de carbone sont analysés par un chromatographe *Shimadzu GC14*, possédant deux détecteurs placés en série. L'hydrogène est quantifié à l'aide d'un catharomètre (TCD), tandis les fractions molaires en hydrocarbures sont déterminées en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID). La boucle d'échantillonnage, de volume 10 mL, permet d'injecter l'échantillon dans une colonne remplie de type carbosphère en utilisant de l'azote comme gaz vecteur. L'analyse se déroule à une température de 125 °C et dure 40 minutes. On impose ensuite un gradient de température de 10°C.min⁻¹ pendant 10 minutes. La température est maintenue à 225°C pendant 10 minutes de manière à éviter un encrassement de la colonne. Le détail des conditions d'analyse est présenté dans l'annexe 1.

Les figures 3-6 et 3-7 présentent deux chromatographes obtenus lors de l'analyse d'une pyrolyse en conditions « standard ».

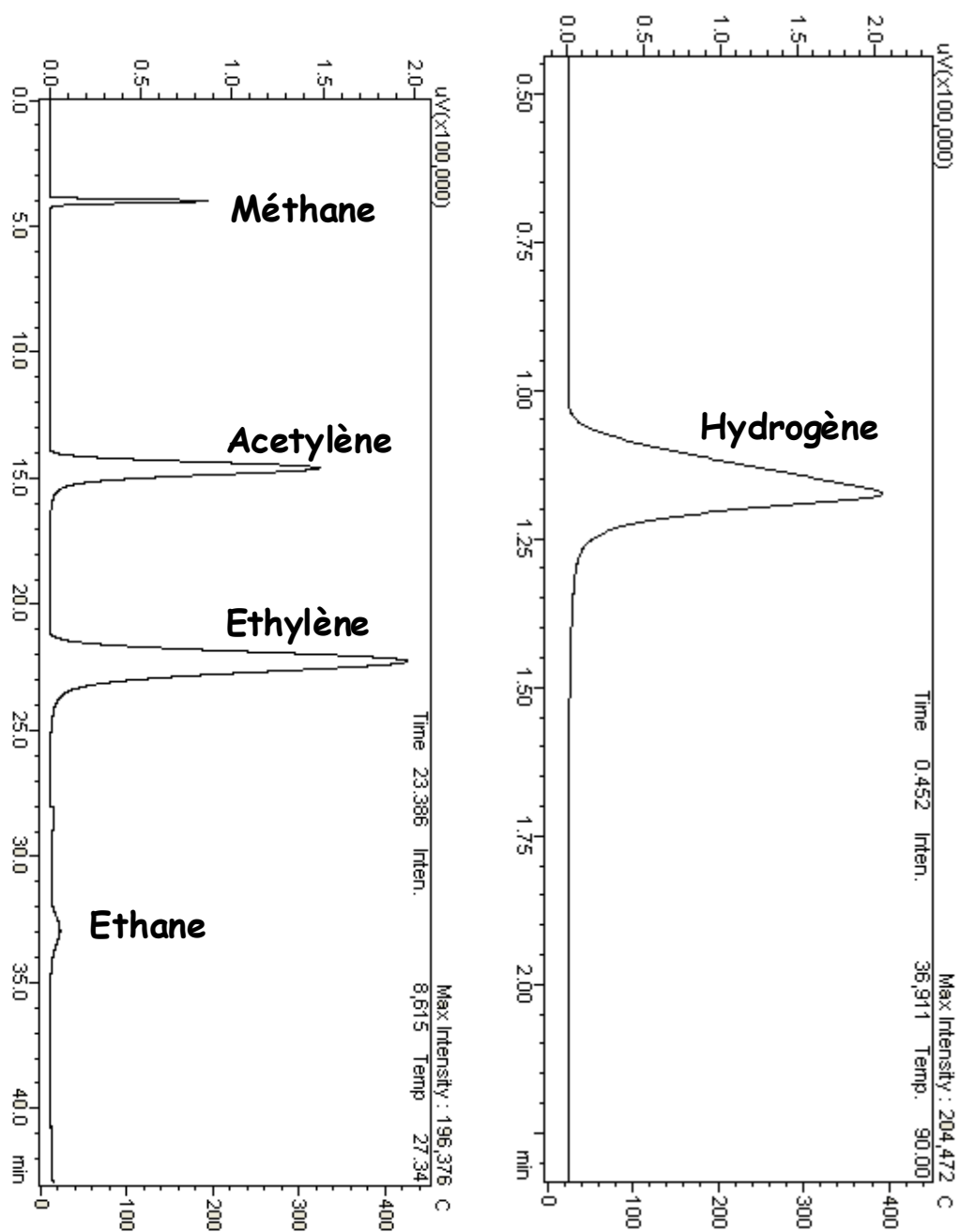


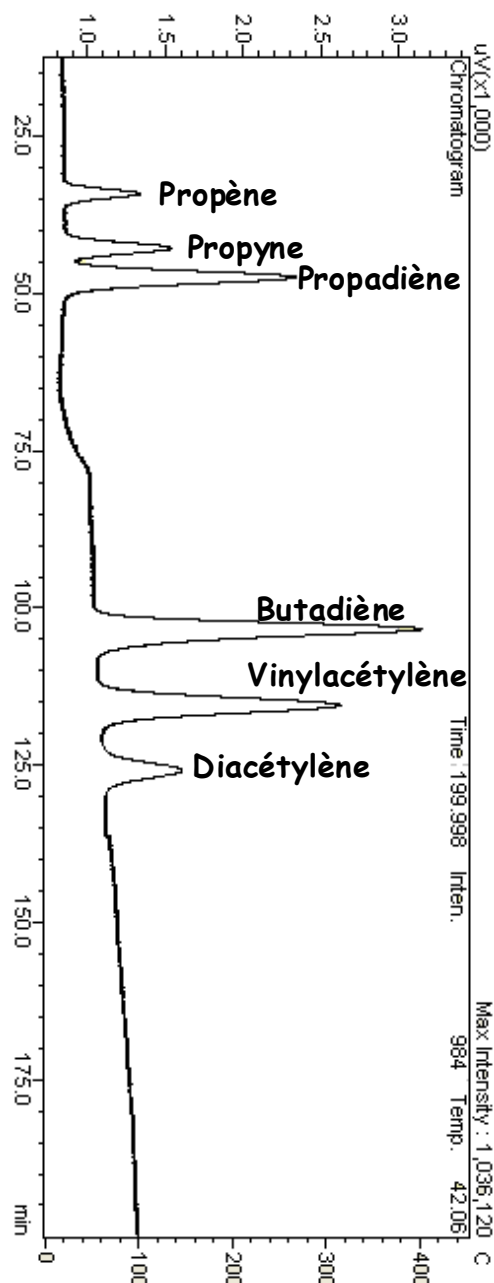
Figure 3-6°: Analyse des espèces en C_1 et C_2 Figure 3-7°: Analyse de l'hydrogène (GC14-TCD)

Des courbes d'étalonnage réalisées avec de l'hydrogène, du méthane, de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane permettent de déterminer les pressions partielles des réactifs « i » dans la boucle d'échantillonnage à partir de l'aire des pics observés. Dans nos conditions opératoires, les aires des pics sont proportionnelles aux pressions partielles des différents réactifs. La fraction molaire du réactif « i » au sein du réacteur est calculée en divisant la pression partielle de ce réactif i par la pression au sein du système d'analyse en ligne au moment de l'injection :

$$\text{Fraction molaire de "i"} = \frac{\text{Pression partielle de "i"}}{\text{Pression dans le système d'analyse en ligne} = \text{Pression au sein du réacteur}} \quad [\text{Eq. 3-1}]$$

Le second chromatographe, de type Shimadzu GC 17 A, est utilisé pour doser les hydrocarbures contenant trois ou quatre atomes de carbone. Les fractions molaires en hydrocarbures sont déterminées en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne remplie est de type Haysep D et l'azote est utilisé comme gaz vecteur. L'analyse se déroule à une température initiale de 45 °C pendant 60 minutes, puis avec un gradient de 2°C.min⁻¹ jusqu'à atteindre la température de 80°C.

La figure 3-8 présente les résultats de l'analyse des produits contenant 3 à 4 atomes de carbone pour une expérimentation réalisée en conditions « standard ».

Figure 3-8°: Analyse des espèces en C_3 et C_4 (GC17-FID)

Des courbes d'étalonnage ont été réalisées en utilisant du 1,3-butadiène, du propyne, du propène et du propadiène. Nous avons considéré que les coefficients de réponse du vinylacétylène et du diacétylène étaient égaux au coefficient de réponse du 1,3 butadiène. Cette hypothèse est raisonnable compte tenu du fait que ce coefficient dépend principalement du nombre d'atomes de carbone dans l'espèce dosée. Les coefficients de réponse des espèces en C_3 (propyne, propène, propadiène) sont ainsi similaires, tout comme les coefficients de réponse des espèces en C_2 (acétylène, éthylène, éthane). Dans nos conditions opératoires, l'aire du pic de l'espèce i est directement proportionnelle à la pression partielle en réactif i au sein de la boucle d'échantillonnage au moment de l'injection. L'équation [3-1] est utilisée pour le calcul des fractions molaires en espèces C_3 et C_4 au sein du milieu réactionnel.

2.2 / Analyse des espèces lourdes.

Les produits lourds (5 atomes de carbone et plus) sont collectés en sortie de réacteur à l'aide d'un piège en pyrex plongé dans de l'azote liquide pendant 90 minutes de balayage du mélange réactionnel. Le piège est constitué d'un cylindre de diamètre 25 mm emboîté dans un tube de diamètre 50 mm. L'entrée et la sortie du piège sont connectés au reste du dispositif expérimental par des brides de type DN16 (figure 3-9).

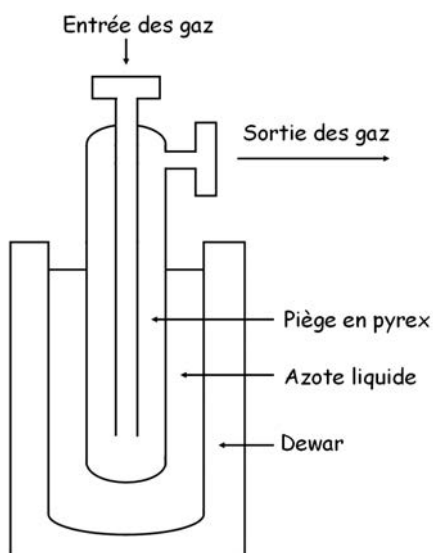


Figure 3-9°: Schéma du piège en pyrex

L'azote liquide est introduit dans le dewar environ 10 minutes avant de démarrer l'alimentation du réacteur en gaz. Ce laps de temps est suffisant pour refroidir correctement les parois intérieures du piège (faible épaisseur du pyrex). La température de l'azote liquide est de -196°C . Seuls l'hydrogène et le méthane ne sont pas piégés totalement. Les autres hydrocarbures légers (C_2 , C_3 et C_4) sont piégés, mais perdus lors du réchauffage du piège. A titre indicatif, l'espèce la plus légère dosée au cours d'une analyse des produits lourds est le cyclopentadiène. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de -85°C et $+41^{\circ}\text{C}$ sous pression atmosphérique [NIST, 2005]. La température de fusion, qui dépend peu de la pression, est voisine de -85°C pour une pression de 20 torr. La température d'ébullition à cette pression peut être estimée à -36°C en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron. La température de l'azote liquide est donc inférieure aux températures de fusion et d'ébullition du cyclopentadiène de 111°C et 160°C respectivement. L'ensemble des produits lourds (plus de 5 atomes de carbone) est donc accumulé au niveau des parois intérieures du piège sous forme solide, la quantité totale d'espèces « lourdes » étant faible.

Lorsque l'accumulation des produits lourds dans le piège est terminée (90 minutes), on interrompt l'alimentation en gaz du réacteur, le four ainsi que la pompe permettant de réguler la pression dans la zone réactionnelle. Lorsque la température au centre du four atteint 200°C , on déconnecte le piège du réacteur. Le piège est alors placé à température ambiante pendant 5 minutes. On introduit 5,00 mL d'acétone dans le piège afin de dissoudre les composés condensés. L'échantillon liquide est alors analysé par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un Shimadzu GC17A muni d'un passeur d'échantillon et d'un détecteur FID. La séparation des différents produits est réalisée grâce à une colonne capillaire DB-5 en utilisant l'azote comme gaz vecteur. La programmation du four est la suivante: température initiale de 30°C pendant 20 minutes gradient de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 280°C . La température est maintenue à 280°C pendant 160

minutes de manière à éviter un encrassement de la colonne. Le détail des conditions d'analyse est présenté dans l'annexe 1

La figure 3-10 représente un chromatographe obtenu pour une analyse en conditions « standard »

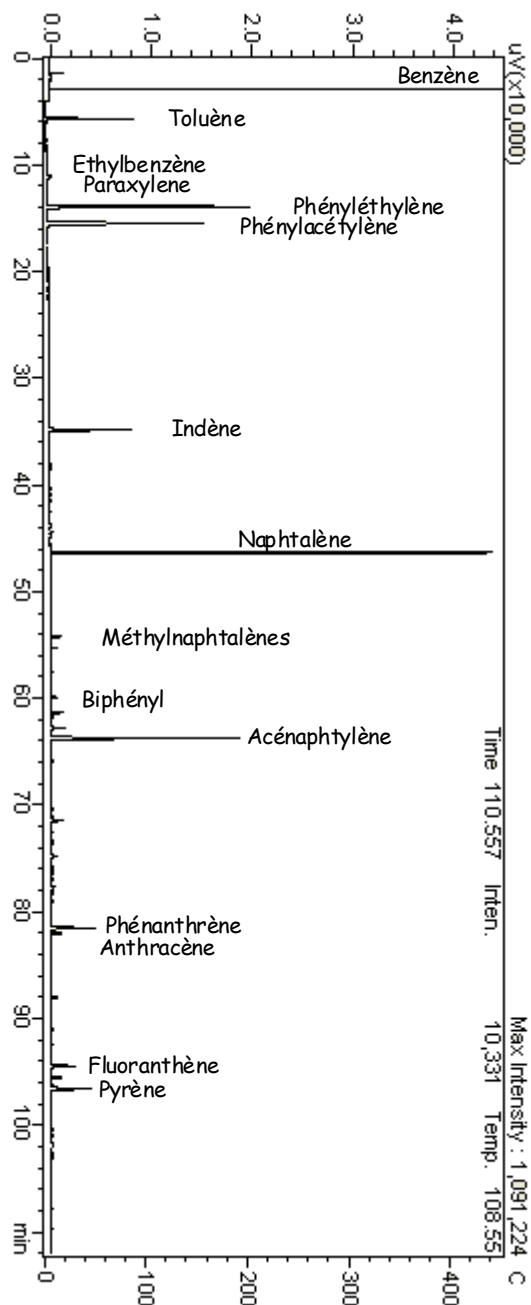


Figure 3-10°: Analyse des produits lourds (GC17-FID)

Un étalonnage externe propre à chaque produit dosé permet de quantifier la quantité de condensats formés. Le cyclopentadiène n'est pas disponible commercialement, car ce produit peu stable polymérise rapidement en formant du dicyclopentadiène. Nous avons donc considéré que ce produit avait le même coefficient de réponse que le cyclopentane. Dans nos conditions opératoires, les aires des différents pics sont proportionnelles aux quantités de produits injectées dans la colonne.

Pour l'identification des produits obtenus, deux analyses par spectrométrie de masse et par chromatographie ont été réalisées dans une thèse précédente [Ziegler, 2004]. On obtenait alors deux graphes strictement identiques dans le relief et la distribution des pics. Il n'y a donc pas d'ambiguïté sur la nature des produits formés.

L'analyse des espèces lourdes permet de calculer la quantité de produits accumulés pendant 90 minutes. La fraction molaire de chacune des espèces est obtenue en divisant cette quantité par la durée de piégeage et le flux molaire en sortie de réacteur :

$$\text{fraction molaire de l'espèce "i"} = \frac{\text{quantité de "i" condensée dans le piège (mol)}}{\text{durée de piégeage (s)} \times \text{flux molaire en sortie du réacteur (mol.s}^{-1}\text{)}} \quad [\text{Eq. 3-2}]$$

L'alimentation du réacteur est constituée d'un mélange réactif dilué dans un gaz inerte. Dans le cas d'une pyrolyse « standard », le ratio propane/azote est de 10/90. Les débits molaires en entrée et sortie de réacteur sont donc proches. Pour l'estimation des fractions molaires en phase gazeuse des produits « lourds », nous avons donc utilisé la formule suivante :

$$\text{fraction molaire de l'espèce "i"} = \frac{\text{quantité de "i" condensée dans le piège (mol)}}{\text{durée de piégeage (s)} \times \text{flux molaire en entrée du réacteur (mol.s}^{-1}\text{)}} \quad [\text{Eq.3-3}]$$

3 / Les dépôts de pyrocarbone

3.1 / Les préformes fibreuses

Les dépôts de pyrocarbone sont réalisés sur des préformes poreuses constituées de fibres de carbone de diamètre 7,5 μm et de masse volumique 1,75 g.cm^{-3} . Les fibres sont disposées les unes par rapport aux autres de manière à former un réseau tridimensionnel bien défini, car les propriétés physiques des matériaux composites C/C dépendent en partie de ce paramètre. Les préformes introduites dans le réacteur sont des disques de diamètre 43mm. Elles sont percées en leur centre par un trou de diamètre 8 mm, qui permet aux réactifs gazeux de quitter le réacteur. Les préformes sont disposées horizontalement sur la zone plane de la partie basse du réacteur (figure 3-4). Nous avons choisi de nous placer dans les premières étapes du procédé CVI, quand la porosité de la préforme est élevée, afin de travailler en absence de limitations diffusionnelles interne et externe.

3.2 / Quantification de la quantité de pyrocarbone formé

On considère que la quantité de pyrocarbone formée est égale à la variation de la masse de la préforme fibreuse au cours d'une expérimentation :

$$m_{\text{pyrocarbone}} = m_{\text{préforme (après 90 minutes d'infiltration)}} - m_{\text{préforme (t=0)}} \quad [\text{Eq. 3-4}]$$

Les pesées de la préforme avant et après pyrolyse s'effectuent sur une balance de précision *OHAUS adventurer* ayant une précision de $1 \times 10^{-4} \text{ g}$. Les pesées sont réalisées lorsque la préforme est à température ambiante depuis au moins 4 heures, afin de limiter les problèmes liés à l'adsorption de « polluants » (notamment l'eau) en surface des fibres. La quantité de « polluants » sur la préforme est a priori identique avant et après pyrolyse.

A partir de la masse initiale de la préforme, on peut estimer la surface de contact entre les fibres de carbone constituant le substrat poreux et la phase gazeuse. On suppose que la surface de contact entre les différentes fibres est négligeable devant la surface de contact solide/gaz. La préforme fibreuse peut ainsi être assimilée à une fibre unique de forme cylindrique de diamètre d , de longueur L et de masse volumique $\rho_{(\text{fibres de carbone})}$.

$$m_{\text{préforme (t=0)}} = \rho_{(\text{fibres de carbone})} \times \frac{\pi d^2 L}{4} \quad [\text{Eq. 3-5}]$$

$$\text{Soit } L = \frac{4 m_{\text{préforme (t=0)}}}{\rho_{(\text{fibres de carbone})} \times \pi d^2} \quad [\text{Eq. 3-6}]$$

La surface de contact gaz/solide S est définie par l'équation suivante :

$$S = \pi d L = \frac{4 m_{\text{préforme (t=0)}}}{\rho_{(\text{fibres de carbone})} d} \quad [\text{Eq. 3-7}]$$

Pour une préforme constituée de fibres de carbone de diamètre $7,5 \mu\text{m}$ ayant une densité de $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$, on obtient :

$$S(\text{cm}^2) = 3048 m_{\text{préforme}(t=0)}(\text{g})$$

Par exemple, pour une préforme « standard » de masse $1,30 \text{ g}$ (chapitre 5), on obtient une surface de contact initiale entre les fibres de carbone et la phase gazeuse égale à :

$$S = 3960 \text{ cm}^2.$$

L'aire de contact préforme/phase gazeuse est largement supérieure à la surface de contact entre les parois du réacteur et la phase gazeuse (100 cm^2)

Au cours de la pyrolyse, le pyrocarbone se dépose progressivement en surface des fibres, ce qui augmente leur diamètre (figure 3-11).

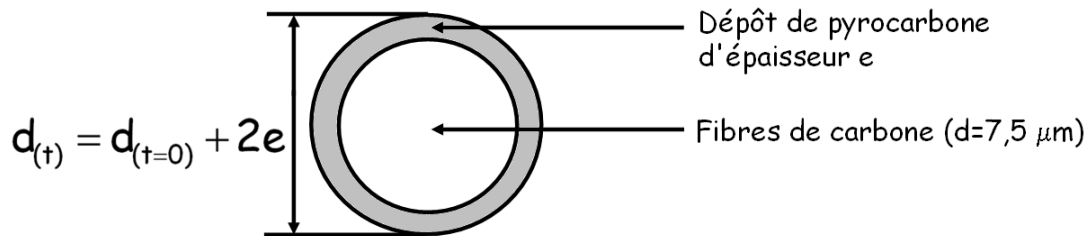


Figure 3-11°: Variation du diamètre des fibres de carbone pour 90 minutes de dépôt.

La valeur de l'épaisseur e qui se dépose au cours des 90 minutes de pyrolyse peut être calculée à partir de la variation de masse de la préforme au cours de l'expérimentation et de la densité du pyrocarbone. En utilisant l'expression de L exprimée dans l'équation 3-6, on obtient :

$$e = \frac{1}{2} d_{(t=0)} \left(\left(\frac{m_{\text{préforme}(t=90\text{min})} - m_{\text{préforme}(t=0)}}{\frac{\rho(\text{pyrocarbone})}{\rho(\text{fibres de carbone})} m_{\text{préforme}(t=0)}} + 1 \right)^{1/2} - 1 \right) \quad [\text{eq. 3-8}]$$

En utilisant les valeurs du chapitre 5 pour une expérimentation en conditions « standard », on obtient une quantité de pyrocarbone déposé de 41 mg correspondant à une épaisseur e de $5,20 \times 10^{-6} \text{ cm}$ pour une durée de pyrolyse de $92,5 \text{ minutes}$.

On constate que l'épaisseur e du dépôt est négligeable par rapport au diamètre initial des fibres de carbone ($7,50 \times 10^{-4} \text{ cm}$). Nous avons donc considéré que la surface de contact entre la préforme fibreuse et la phase gazeuse était constante pour une durée de pyrolyse de 90 minutes, étant donné que le diamètre des fibres varie d'une valeur inférieure à 1% au cours d'une expérimentation.

Dans l'exploitation des résultats expérimentaux et la validation du mécanisme cinétique détaillé on utilise la vitesse surfacique de dépôt exprimée en cm.s^{-1} . Cette vitesse est obtenue en divisant l'épaisseur e du dépôt par la durée de l'expérimentation.

Dans le cas d'une pyrolyse « standard » (résultats du chapitre 5), on obtient ainsi :

$$V_{\text{dépôt de pyrocarbone}} (\text{cm.s}^{-1}) = \frac{e(\text{cm})}{\text{durée de la pyrolyse (s)}} \quad [\text{eq. 3-9}]$$

$$\text{soit } V_{\text{dépôt de pyrocarbone}} (\text{cm.s}^{-1}) = \frac{5,20 \times 10^{-6} \text{ cm}}{5\,550 \text{ s}} = 9,40 \times 10^{-10} \text{ cm.s}^{-1}$$

4 / Etude paramétrique

Le dispositif expérimental décrit dans ce chapitre permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt de pyrocarbone et la composition de la phase gazeuse. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- Température : 900 - 1050 °C
- Temps de passage : 0,5 - 4 secondes
- Composition de l'alimentation : influence d'ajouts de benzène, hydrogène et acétylène dans le mélange propane/azote.

La pression dans le réacteur a été fixée à 20 torr et la masse de la préforme fibreuse introduite dans le réacteur a été fixée à 1,30 g.

Lors de l'étude de l'influence du ratio Surface des fibres de carbone /volume du réacteur (S/V), nous comparons les résultats de simulations réalisées avec le mécanisme hétérogène présenté dans cette thèse avec des résultats expérimentaux de la littérature [Ziegler, 2004]. L'étude de l'influence du paramètre S/V a été réalisée en utilisant le dispositif expérimental décrit dans ce chapitre. La valeur du ratio S/V est directement proportionnel à la masse de la préforme introduite dans le réacteur (0,7-4,8 g).

5 / Bilan matière

Un bilan matière a été réalisé afin de s'assurer que la somme des flux de matière accumulés dans le réacteur et en sortie de réacteur correspondait bien au flux de matière en entrée. Pour réaliser un bilan matière rigoureux, il est nécessaire de connaître l'expansion chimique causée par les réactions de pyrolyse du propane. Nous avons pour cela réalisé une expérimentation en conditions « standard » en ajoutant dans l'alimentation une faible quantité d'hélium (1%). L'hélium étant inerte, son flux molaire en entrée de réacteur est égal au flux molaire en sortie de réacteur. Le ratio des concentrations en hélium entre l'entrée et la sortie du système réactionnel correspond donc à l'expansion chimique causée par les réactions de pyrolyse du propane.

Nous avons mesuré expérimentalement la variation des débits molaires entre l'entrée de la sortie du réacteur. On trouve expérimentalement :

$$\frac{\text{Flux molaire en sortie de réacteur}}{\text{Flux molaire en entrée de réacteur}} = 1,24$$

Cette valeur de l'expansion chimique a été utilisée pour déterminer le flux molaire total en sortie de réacteur. L'annexe 2 correspond à un bilan matière (hors azote) réalisé en conditions « standard ».

On obtient expérimentalement :

$$\frac{\text{Flux de matière accumulée dans le réacteur (g.s}^{-1}\text{)} + \text{flux de matière en sortie (g.s}^{-1}\text{)}}{\text{Flux de matière en entrée (g.s}^{-1}\text{)}} = 1,04$$

La valeur obtenue expérimentalement est très proche de 1.

En faisant un bilan atomique, on obtient :

$$\frac{\text{flux molaire en hydrogène en sortie de réacteur (mol.s}^{-1}\text{)}}{\text{flux molaire de carbone (en sortie + accumulation, mol.s}^{-1}\text{)}} = 2,93$$

Cette valeur obtenue expérimentalement est très proche de la valeur théorique ; Le propane contenant 3 atomes de carbone et 8 atomes d'hydrogène ($\frac{8}{3} \approx 2,66$).

Chapitre 4

-

Mécanisme détaillé de dépôt de pyrocarbone

Ce chapitre présente le mécanisme cinétique hétéro-homogène modélisant les réactions de pyrolyse d'hydrocarbures et de dépôt de pyrocarbone. La première partie décrit le mécanisme homogène développé et validé par Ziegler et al [Ziegler, 2004 ; Ziegler (a), 2005 ; Ziegler (b), 2005] utilisé dans le cadre de cette thèse pour décrire l'ensemble des processus élémentaires se produisant en phase gazeuse. La seconde partie présente brièvement les résultats obtenus lorsque les réactions de formation de pyrocarbone sont écrites sous forme de réactions pseudo-homogènes globalisées impliquant l'acétylène, l'éthylène et l'anthracène. Enfin, la troisième partie de ce chapitre décrit le mécanisme hétérogène détaillé (réactions de surface), en présentant l'ensemble des réactions constituant le mécanisme de dépôt de pyrocarbone et en détaillant les méthodes d'estimation des constantes de vitesses de processus élémentaires de surface.

1 / Mécanisme cinétique homogène détaillé

Pour modéliser la composition de la phase gazeuse, nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse le mécanisme homogène de pyrolyse du propane proposé par Ziegler et al [Ziegler, 2004 ; Ziegler (a), 2005 ; Ziegler (b), 2005]. Ce modèle décrit les réactions de formation et de consommation des produits et radicaux sous forme de processus élémentaires intervenant lors de la pyrolyse du propane. Il est constitué de 608 réactions réversibles impliquant 193 espèces gazeuses. Une partie des réactions a été générée automatiquement par le logiciel Exgas développé au DCPR [Warth-Conraud, 1998]. La plupart des réactions ont cependant été introduites manuellement, particulièrement dans le cas des espèces aromatiques et polyaromatiques. Ce modèle permet de confronter les simulations aux résultats expérimentaux pour 28 espèces moléculaires dosées expérimentalement, à savoir l'hydrogène et les hydrocarbures contenant de 1 à 16 atomes de carbone (du méthane au pyrène).

Outre les processus élémentaires décrivant la pyrolyse du propane, le mécanisme contient dans son intégralité les données cinétiques (associées aux réactions) et thermodynamiques (associées aux espèces). Il est écrit dans un format compatible avec le logiciel Chemkin II [Kee, 1993].

Les radicaux impliqués sont issus d'espèces moléculaires et peuvent être classés en trois catégories [Goldfinger, 1948].

- Les radicaux « β », qui ne peuvent se décomposer lors d'un processus élémentaire unimoléculaire. On peut ainsi citer le cas des radicaux hydrogène et méthyle (H , CH_3).
- Les radicaux « μ », qui peuvent se décomposer unimoléculairement par rupture d'une liaison C-C ou C-H. On peut ainsi citer le cas du radical nC_3H_7 , qui peut se décomposer en produisant une molécule de C_2H_4 et un radical CH_3 .
- Les radicaux de type « $\beta\mu$ », qui se comportent comme des radicaux « β » à basse température et « μ » à haute température. Nous citerons l'exemple de C_2H_5 .

Les réactions constituant le mécanisme sont des processus élémentaires essentiellement radicalaires. Les différents types de réactions sont les réactions de métathèse, d'amorçage, de terminaison, de β -scission, d'addition, d'isomérisation et d'ipso-addition. Ces types de processus élémentaires sont présentés de manière détaillée dans le paragraphe 3 de ce chapitre, dans le cas de réactions hétérogènes.

Le mécanisme cinétique homogène contient un petit nombre de réactions moléculaires. On peut citer les réactions de « Diels-Alder » qui conduisent à la formation d'une molécule cyclique, ou les réactions de d'élimination, comme par exemple la décomposition de l'éthylène en acétylène et dihydrogène par un processus moléculaire.

Le modèle cinétique homogène se compose d'un mécanisme dit « primaire », qui constitue les premières étapes de la pyrolyse du propane. Il est constitué d'un ensemble de processus d'amorçage, de transfert/propagation et de terminaison où seul le réactif de départ (propane)

est consommé. Les réactions des molécules formées dans le mécanisme primaire (métathèse, addition de radicaux, réactions moléculaires...) forment le mécanisme secondaire.

La base dite « C₀-C₆ » développée au laboratoire reproduit les réactions de pyrolyse des petites espèces insaturées [Fournet, 1999]. Elle rend compte de la formation des composés aromatiques en C₆. Cette base est complémentaire des réactions figurant dans les mécanismes primaire et secondaire de la pyrolyse du propane.

La base dite « C₆-C₁₆ » contient la formation d'espèces aromatiques et polyaromatiques jusqu'au pyrène, qui constitue l'espèce « finale » pour laquelle il n'y a pas de réactions de consommation écrites.

A chaque processus élémentaire du mécanisme homogène sont associés les paramètres cinétiques correspondant. Les constantes de vitesse des 600 réactions élémentaires sont calculées en utilisant la loi d'Arrhenius-Kooij (Eq. 4-1)

$$k = A \times T^n \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad [\text{Eq. 4-1}]$$

Avec

A : facteur pré-exponentiel, exprimé en cm³.mol⁻¹.s⁻¹ pour les réactions bimoléculaires et en s⁻¹ pour les réactions unimoléculaires

T : température, exprimée en Kelvin

n : coefficient rendant compte de l'influence de la T sur la valeur de A

E_A : Energie d'activation, exprimée en cal.mol⁻¹

R : constante des gaz parfait, exprimée en cal.mol⁻¹.K⁻¹

Ces données sont majoritairement extraites de la littérature. Certaines constantes (réactions d'amorçage et de terminaison) ont été calculées par le logiciel Kingas développé au DCPR [Bloch-Michel, 1995]. Enfin, certaines constantes ont été calculées en utilisant des méthodes basées sur des corrélations de type structure-réactivité. Pour un petit nombre de réactions, la constante de vitesse dépend de la pression. On utilise alors la relation de Troë, liant la constante de vitesse « k » à une pression donnée aux constantes extrapolées à pression infinie « k_∞ » et nulle « k₀ ».

Les données thermodynamiques sont associées à chaque espèce du mécanisme sous forme de polynômes « NASA » (14 coefficients pour chaque espèce) [Gordon, 1971]. Ces données permettent de calculer la variation d'entropie et d'enthalpie de chaque réaction, ce qui permet pour un processus élémentaire de calculer la constante de vitesse de la réaction dans le sens inverse à partir de la constante de vitesse de la réaction dans le sens direct et des relations liant la thermodynamique et la cinétique.

En effet, pour un processus élémentaire, la relation liant les énergies d'activation dans le sens direct (+1) et inverse (-1) est [Scacchi, 1996] :

$$E_{A(+1)} - E_{A(-1)} = \Delta_r U_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T) - \Delta n RT \quad [\text{Eq. 4-2}]$$

Avec :

$E_{A(+1)}$: Energie d'activation de la réaction dans le sens direct (cal.mol⁻¹)

$E_{A(-1)}$: Energie d'activation de la réaction dans le sens inverse (cal.mol⁻¹)

$\Delta_r U_1^0(T)$: Variation d'énergie interne standard de la réaction (cal.mol⁻¹)

Δn : Variation du nombre d'espèces de la réaction (sans unité)

R : Constante des gaz parfaits (cal.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Température (K)

La relation liant les facteurs pré-exponentiels dans le sens direct (+1) et inverse (-1) est [Scacchi, 1996] :

$$\ln \frac{A_1}{A_{-1}} = \frac{\Delta_r S_1^0(T)}{R} - \Delta n \left[1 + \ln \left(\frac{R_1 T C_0}{P_0} \right) \right] \quad [\text{Eq. 4-3}]$$

Avec :

A_1 : Facteur pré-exponentiel de la réaction dans le sens direct (cm³.mol⁻¹.s⁻¹ ou s⁻¹)

A_{-1} : Facteur pré-exponentiel dans le sens inverse direct (cm³.mol⁻¹.s⁻¹ ou s⁻¹)

$\Delta_r S_1^0(T)$: Variation d'entropie de la réaction (cal.mol⁻¹.K⁻¹)

Δn : Variation du nombre d'espèces de la réaction (sans unité)

R_1 : Constante des gaz parfaits (0,083145 l.bar.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Température (K)

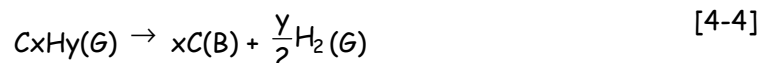
C_0 : Concentration standard (1 mol.l⁻¹)

P_0 : Pression standard (1 bar)

2 / Modélisation du dépôt par une approche « pseudo-homogène »

L'écriture d'un modèle cinétique de formation de pyrocarbone par une approche « pseudo-homogène » consiste à considérer que les réactions de dépôt sont assimilables à des réactions irréversibles se produisant en phase gazeuse [Ziegler, 2007]. Cette approche globalisée permet de mettre facilement en évidence les principaux précurseurs possibles de pyrocarbone, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer des hypothèses détaillées sur la description de la surface ou des processus hétérogènes conduisant au dépôt de pyrocarbone.

Ainsi, la réaction de dépôt de l'espèce C_xH_y est écrite en respectant la nomenclature suivante (Eq. 4-4) :



Le pyrocarbone $C(B)$ est considéré comme une espèce « pseudo-gazeuse ».

En supposant que la réaction pseudo-homogène de dépôt soit d'ordre 1 et que sa constante de vitesse suive la loi d'Arrhenius, on obtient :

$$r = x \times k \times [C_xH_y] \quad [\text{Eq. 4-5}]$$

Avec r : vitesse de formation de pyrocarbone ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
 x : nombre d'atomes de carbone dans l'espèce C_xH_y
 k : constante de vitesse de la réaction « pseudo-homogène » de dépôt (s^{-1}).
 $[C_xH_y]$: Concentration en précurseur C_xH_y dans la phase gazeuse (mol.cm^{-3})

Le flux de dépôt de pyrocarbone (exprimée en g.s^{-1}) ainsi que les fractions molaires en espèces moléculaires sont déterminées expérimentalement. En considérant un dépôt uniforme, une vitesse de dépôt « volumique » peut être déterminée (Eq.4-6).

$$r = \frac{r_{\text{mass}}}{M_c V} \quad [\text{Eq. 4-6}]$$

Avec:

r_{mass} : Vitesse expérimentale de dépôt de pyrocarbone (en g.s^{-1})

M_c : Masse molaire de l'élément carbone (12 g.mol^{-1})

V : volume du réacteur (cm^3)

r : Vitesse de dépôt « volumique » de pyrocarbone ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

A partir de l'équation 4-6, la constante de vitesse peut être exprimée par l'équation suivante :

$$k = \frac{r_{\text{mass}}}{x[C_xH_y]M_c V} \quad [\text{Eq. 4-7}]$$

On suppose que la constante de vitesse k suit la loi d'Arrhenius dans l'intervalle de température étudié ($900\text{-}1050^\circ\text{C}$). En traçant le logarithme de k en fonction de $1/T$, on obtient la valeur du facteur pré-exponentiel (A , en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et de l'énergie d'activation (cal.mol^{-1}) de la réaction pseudo-homogène de dépôt.

Les réacteurs et les paramètres cinétiques sont alors introduits dans le mécanisme cinétique. Une simulation avec le logiciel Chemkin II [Kee, 1993] permet d'obtenir une vitesse de formation de pyrocarbone exprimée en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. En multipliant cette valeur par le volume du réacteur et la masse molaire du carbone, on obtient une vitesse de dépôt de pyrocarbone simulée en g.s^{-1} . Le mécanisme de dépôt pseudo-homogène est alors validé ou invalidé par confrontation entre les résultats expérimentaux et les simulations.

Cette méthode a été utilisée en considérant deux types de dépôt : dépôt d'anthracène uniquement et dépôt simultané d'acétylène et d'éthylène. Les constantes de vitesses des réactions pseudo-homogènes de dépôt sont présentées dans le tableau 4-1.

Ces molécules ont été choisies pour estimer l'importance relative des différents précurseurs potentiels de pyrocarbone dans les réactions de dépôt. Le dépôt d'anthracène simule le dépôt des HAP, tandis que les espèces insaturées en C_2 sont les principales espèces légères de la phase gazeuse.

Tableau 4-1: Constantes de vitesse des réactions pseudo-homogènes de dépôt

Précurseurs considérés	Réactions pseudo-homogènes de dépôt	Paramètres cinétiques	
Anthracène	$C_{14}H_{10} \rightarrow 14 C(B) + 5 H_2$	$A = 3,5 \times 10^{10} s^{-1}$ $E_A = 46\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$	
Acétylène et éthylène	$C_2H_2 \rightarrow 2 C(B) + H_2$	C_2H_2	C_2H_4
	$C_2H_4 \rightarrow 2 C(B) + 2 H_2$	$A = 7,7 \times 10^{10} s^{-1}$ $E_A = 67\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$	$A = 4,1 \times 10^{10} s^{-1}$ $E_A = 67\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$

En ne prenant en compte que la réaction de dépôt d'anthracène dans le mécanisme cinétique homogène, la vitesse simulée de dépôt de pyrocarbone est fortement sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux. De plus, la consommation d'anthracène est largement surévaluée. En effet, la fraction molaire en $C_{14}H_{10}$ devient quasi nulle par simulation alors que cette espèce est présente expérimentalement. L'influence de la présence d'une préforme sur les fractions molaires en espèces légères n'est également pas correctement prise en compte.

En revanche, si l'on introduit dans le mécanisme homogène les deux réactions de dépôt d'acétylène et d'éthylène, alors la vitesse de dépôt de pyrocarbone est correctement estimée par le modèle pseudo-homogène et les fractions molaires des principales espèces aliphatiques et aromatiques de la phase gazeuse sont correctement modélisées.

La conclusion de cette étude par une approche pseudo-homogène est que le dépôt de pyrocarbone à partir d'espèces légères (C_2H_2 , C_2H_4) permet d'interpréter de manière quantitative les résultats obtenus expérimentalement.

3 / Mécanisme cinétique hétérogène détaillé

L'objectif de cette thèse est l'écriture et la validation d'un mécanisme cinétique hétérogène détaillé rendant compte du dépôt de pyrocarbone à partir de précurseurs gazeux.

3.1 / Hypothèses sur les réactions de dépôt de pyrocarbone

Une hypothèse sur la formation de pyrocarbone consiste à supposer que les réactions de dépôt s'effectuent selon deux voies complémentaires, selon la nature du précurseur considéré. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), représentant une faible fraction des produits gazeux, sont susceptibles de se déposer en surface du pyrocarbone par physisorption, formant des liaisons de faibles énergies (de type Van der Waals) avec la couche supérieure de graphène.

La figure 4-1 illustre l'adsorption d'une molécule de phénanthrène, correspondant à un mécanisme de « croissance verticale ».

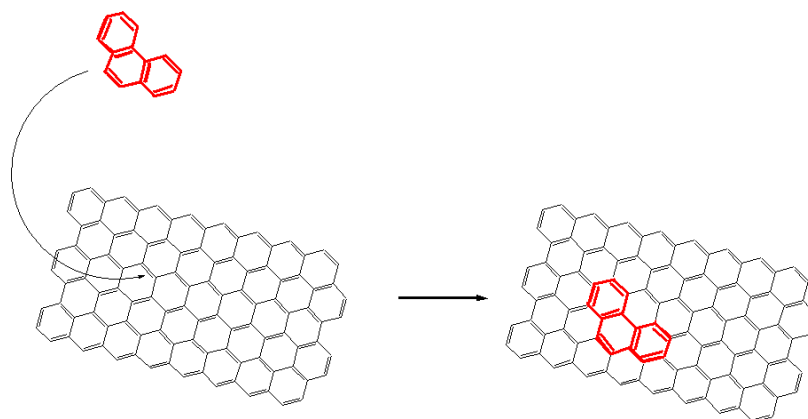


Figure 4-1 : Collage d'un HAP sur un plan de graphène

Le « collage » de HAP permet de créer de nouvelles Unités Structurales de Base (USB), aux bords desquelles s'effectuent les réactions de dépôt par chimisorption (formation de liaisons covalentes).

Les petites espèces, de type radicalaire ou moléculaire, s'ajoutent en bordure des plans de graphène en formation. La figure 4-2 représente l'addition de petites molécules insaturées sur l'espèce de surface créée précédemment. Ce mécanisme de dépôt correspond à une croissance « latérale ».

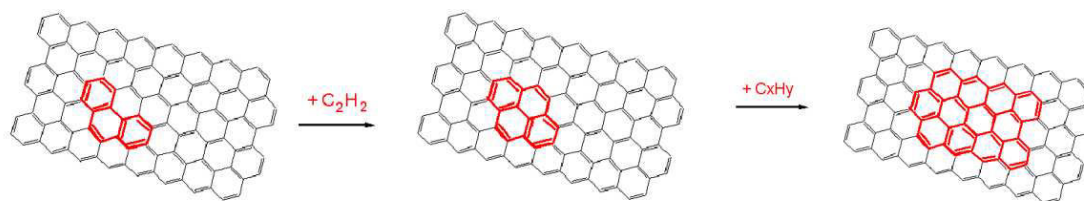


Figure 4-2 : Dépôt de pyrocarbone par croissance latérale

Le modèle cinétique hétérogène détaillé développé dans cette étude ne prend en compte que les réactions de formation de pyrocarbone par croissance « latérale » des USB, par dépôt d'espèces moléculaires et radicalaires de la phase gazeuse. En effet, même si les HAP jouent un rôle important dans la création de sites de surface, le flux de pyrocarbone formé à partir de ces espèces est largement inférieur au flux de dépôt d'espèces légères, comme le montrent les résultats obtenus par une approche « pseudo-homogène » des réactions de dépôt.

3.2 / Processus élémentaires pris en compte dans le mécanisme

Nous avons considéré deux types de sites de surface différents. Les sites dits « bateaux » sont des structures nécessitant l'ajout d'au moins deux atomes de carbone pour former un nouveau cycle aromatique à six atomes, tandis que l'ajout de trois atomes de carbone est nécessaire pour former un nouveau cycle à partir d'un site dit « zig-zag » (figure 4-3).

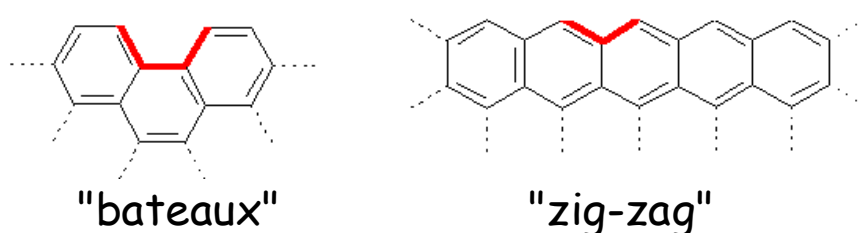


Figure 4-3 : Sites de surfaces de types « bateaux » et « zig-zag »

On suppose que les sites de surface sont constitués initialement de 50 % d'hydrogène de surface $H(S)$ de type bateaux et de 50 % d'hydrogène de surface $H_z(S)$ de type zig-zag. L'ensemble des voies réactionnelles considéré dans le modèle hétérogène est constitué d'une succession de processus élémentaires conduisant à la formation de cycles aromatiques contenant 6 atomes de carbone.

On suppose que les réactions de surface sont chimiquement proches des réactions se produisant dans la pyrolyse d'hydrocarbures en phase gazeuse (chimie radicalaire d'une manière générale).

Les données thermodynamiques relatives à des espèces de surface ne sont pas disponibles dans la littérature. Il n'est par conséquent pas possible de déterminer pour un processus élémentaire hétérogène la constante de vitesse d'une réaction dans le sens « inverse » à partir de la constante de vitesse dans le sens « direct ». L'ensemble des réactions de surface ont donc été écrites de manière irréversible.

★ Amorçage

Une réaction d'amorçage consiste en la rupture d'une liaison C-C ou C-H à la surface du pyrocarbone, produisant ainsi deux radicaux. La figure 4-4 présente une réaction d'amorçage par rupture d'une liaison C-H, libérant un radical H et formant un site radicalaire de surface.

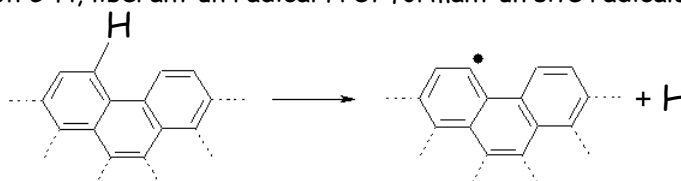


Figure 4-4°: Réaction d'amorçage sur un site $H(S)$

★ Addition

Les additions de radicaux sur des sites de surface insaturés conduisent à la formation d'un nouveau radical. La figure 4-5 présente la réaction d'addition d'une molécule d'éthylène sur un carbone radicalaire de surface de type bateau (C.(S))

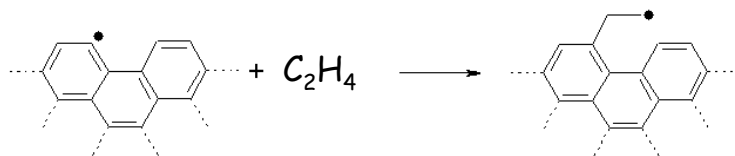


Figure 4-5°: Réaction d'addition d'une molécule d'éthylène sur un site C.(S)

★ Métathèse

Les réactions de métathèse consistent à arracher un atome d'hydrogène à partir d'une espèce radicalaire. La figure 4-6 présente une réaction de métathèse sur un site H(S) par un radical C₂H₅.

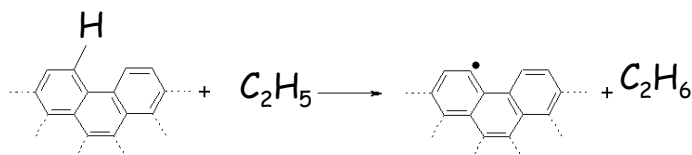


Figure 4-6°: Réaction de métathèse sur un site H(S) par un radical éthyle

★ β-scission

Une réaction de β-scission correspond à la décomposition unimoléculaire d'un radical. Cette réaction s'effectue par rupture d'une liaison simple C-C ou C-H placée en position « β » par rapport au point radicalaire. Elle génère une espèce contenant une insaturation. La figure 4-7 présente une réaction de β-scission impliquant l'espèce de surface CH.CH₂(S).

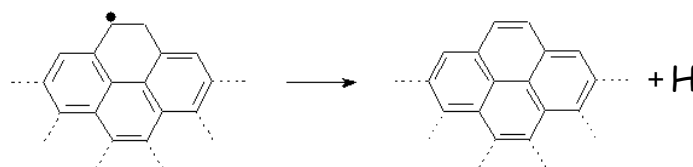


Figure 4-7°: Réaction de β-scission de l'espèce CH.CH₂(S)

★ Isomérisation

Les réactions d'isomérisation concernent tous les radicaux libres où le centre actif peut se déplacer d'un atome de carbone vers un autre atome de carbone via un état de transition cyclique. La figure 4-8 présente une réaction d'isomérisation impliquant l'espèce issue de l'addition d'une molécule de propyne sur un carbone radicalaire de surface de type zig-zag.



Figure 4-8°: Réaction d'isomérisation sur l'espèce CHC.CH₃z(S)

★ Ipso addition

Les réactions d'ipso addition correspondent à la substitution d'un groupement sur un noyau aromatique par un autre groupement ou atome. La figure 4-9 présente une réaction d'ipso addition par remplacement d'un atome d'hydrogène de surface H(S) par un radical méthyle.

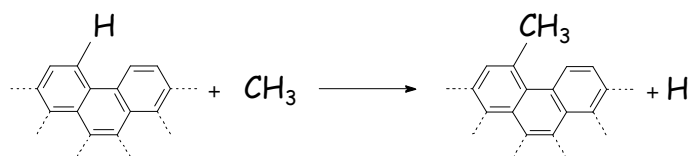


Figure 4-9°: Réaction de substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle

★ Terminaison

Une réaction de terminaison est la réaction inverse d'un amorçage. Le processus élémentaire consiste en la formation d'une liaison C-C ou C-H par réactions entre deux radicaux. La figure 4-10 présente la formation d'une liaison C-C par réaction entre un site de surface $\text{CH}_2\cdot(\text{S})$ et un radical méthyle.

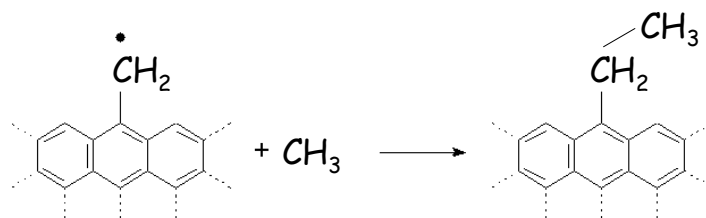


Figure 4-10°: Réaction de terminaison entre un site $\text{CH}_2\cdot(\text{S})$ et un radical méthyle

★ Réaction moléculaire

Le mécanisme contient également un petit nombre de réactions moléculaires. Ces réactions impliquent et génèrent des espèces moléculaires. La figure 4-11 présente une réaction de déshydrogénation des sites de surface $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{S})$, inspirée de la formation de benzène à partir de cyclohexadiène en phase gazeuse [Alfassi, 1973].

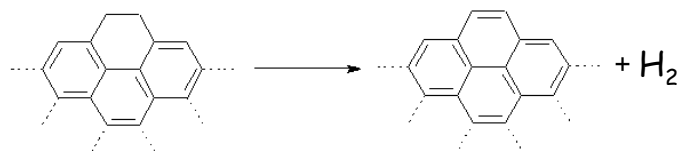


Figure 4-11°: Réaction de déshydrogénation moléculaire des sites $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{S})$

3.3 / Estimation des paramètres cinétiques des réactions de surface

Comme pour une réaction en phase gazeuse, on suppose que la constante de vitesse d'une réaction de surface suit la loi d'Arrhenius Kooij :

$$k_S = A \times T^n \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT_{(K)}}\right) \quad [\text{Eq. 4-8}]$$

avec

- k_S : constante de vitesse de la réaction de surface (s^{-1} ou $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- A : facteur pré-exponentiel (s^{-1} ou $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- T : température (K)
- n : coefficient rendant compte de l'influence de T sur la valeur de A (sans unité)
- E_A : énergie d'activation ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Deux méthodes d'estimation de constantes de vitesses de processus élémentaires hétérogènes sont présentées dans la littérature. Dans les deux cas, il est nécessaire de choisir une réaction « prototype » en phase gazeuse qui soit proche chimiquement du processus élémentaire hétérogène considéré.

3.3.1 / Choix d'une réaction prototype

De part leur taille, les Unités Structurales de Base « USB » sont assimilables à des molécules aromatiques polycycliques de masse molaire élevée.

Une réaction de métathèse sur un site H(S) par un radical H, aboutissant à la formation d'un site radicalaire C(S) et d'une molécule d'hydrogène est par exemple proche chimiquement de la réaction homogène prototype présentée dans la figure 4-12.

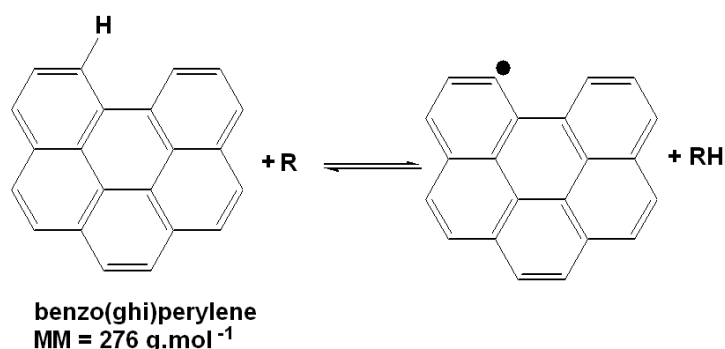
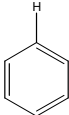
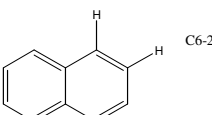
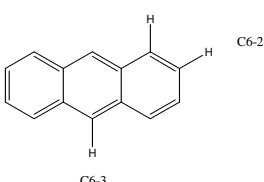
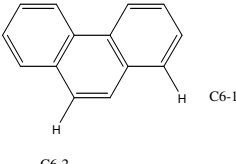
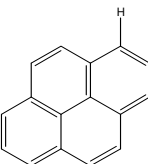
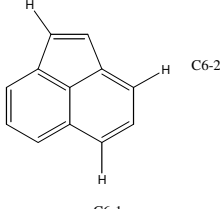
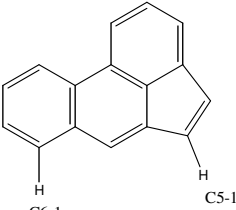
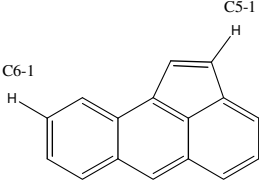
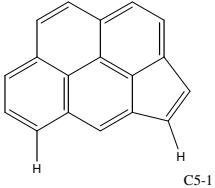
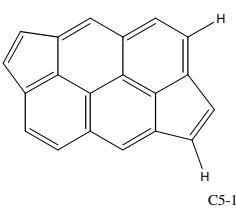
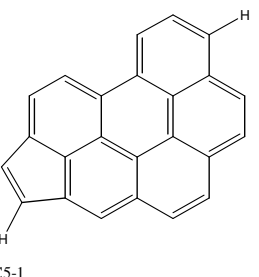


Figure 4-12 : Métathèse sur une molécule de benzopérylène

Cependant les constantes de vitesse k_g de réactions élémentaires bimoléculaires en phase gazeuse impliquant un HAP de grande taille (dans ce cas, benzo(phi)pérylène) ne sont pas disponibles dans la littérature. Nous avons donc considéré que les réactions de croissance des USB étaient chimiquement similaires aux réactions en phase gazeuse impliquant le benzène et ses dérivés (radical phényl et benzyl, toluène,...). Nous avons en effet vérifié au préalable dans la littérature que la taille d'un composé polyaromatique n'a que peu d'influence sur la valeur des constantes de vitesse.

Violi et al [Violi, 2004] ont estimé par une méthode ab-initio la constante de vitesse de 22 réactions de métathèse sur des composés aromatiques contenant de 1 à 7 cycles. Les sites concernés par ces métathèses sont présentés dans le tableau 4-2 :

Tableau 4-2°: Réactions prises en compte dans le calcul des constantes de vitesse (métathèse avec un radical H)

Benzène (C_6H_6) C6-1 	Naphtalène ($C_{10}H_8$) C6-1 	Anthracène ($C_{14}H_{10}$) C6-1 
Phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) C6-1 	Pyrène ($C_{16}H_{10}$) C6-1 	Acénaphthylène ($C_{12}H_8$) C5-1 
Acéphénanthrylène ($C_{16}H_{10}$) C6-1 	Acénathrylène ($C_{16}H_{10}$) C5-1 	Cyclopenta[cd]pyrène ($C_{18}H_{10}$) C6-1 
Dicyclopenta[cd,jk]pyrène ($C_{20}H_{10}$) C6-1 	Cyclopenta[fg]benzo[ghi]perylène ($C_{24}H_{12}$) C6-1 	

La géométrie et le calcul des fréquences des réactifs, états de transition et produits ont été obtenus par la méthode B3LYP/6-31G(d,p). Cependant, cette méthode sous-estime la valeur des énergies d'activation. Pour obtenir une meilleure estimation des barrières d'activation, les auteurs effectuent un calcul d'énergie avec le niveau de théorie BH&HLYP/6-31G(d,p). Les calculs sont réalisés en utilisant le logiciel Gaussian 98 [Frisch, 2004]. Compte tenu de la méthode utilisée pour estimer les constantes de vitesses, l'incertitude sur les paramètres cinétiques est relativement importante. Cependant, la même méthode de calcul a été utilisée pour l'ensemble des réactions étudiées, ce qui permet de comparer les valeurs relatives des constantes de vitesses les unes par rapport aux autres.

De ces calculs ab-initio, les auteurs ont considéré que les métathèses peuvent être classées en deux catégories :

- Réactions de classe 1, correspondant à une métathèse sur un hydrogène de type C₆.
- Réactions de classe 2, correspondant à une métathèse sur un hydrogène de type C₅.

Pour les hydrogènes de types C₆, la constante de vitesse de la réaction de métathèse est estimée à :

$$k_g(T) = \frac{\sigma}{6} \left[1,42 \cdot 10^8 T^{1,77} \exp\left(\frac{-6570}{T}\right) \right] \quad [\text{Eq. 4-9}]$$

Les valeurs sont identiques quel que soit le HAP considéré.

Pour les hydrogènes de types C₅, la constante de vitesse de la réaction de métathèse est estimée à :

$$k_g(T) = \frac{\sigma}{2} \left[3,27 \cdot 10^8 T^{1,71} \exp\left(\frac{-8170}{T}\right) \right] \quad [\text{Eq. 4-10}]$$

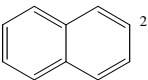
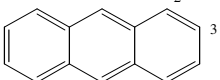
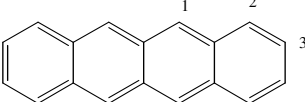
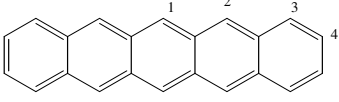
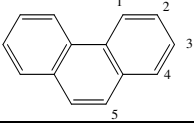
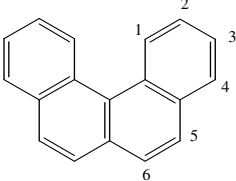
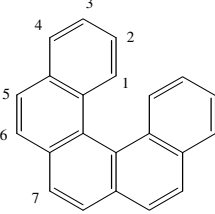
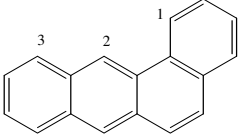
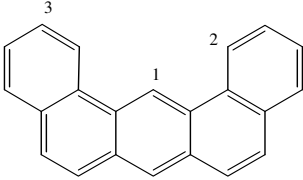
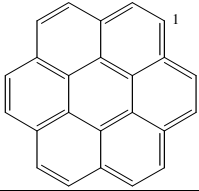
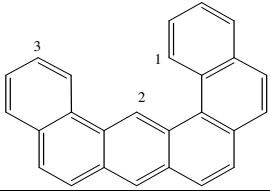
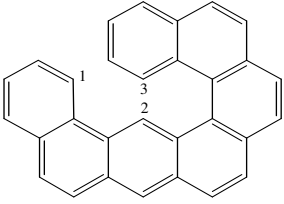
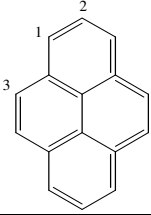
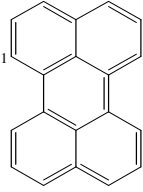
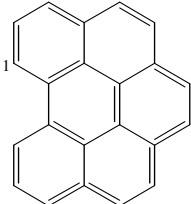
Les valeurs sont identiques quel que soit le HAP considéré.

Le terme σ permet de prendre en compte le nombre d'hydrogènes pouvant être arrachés par métathèse (de 6 pour le benzène à 10 pour le pyrène ou le cyclopenta[fg]benzo[ghi]pérylène).

D'après les auteurs, la taille d'un HAP n'a que peu d'influence sur la constante de vitesse d'une métathèse avec un radical H.

Par ailleurs, des calculs de constantes de vitesse de réactions de création d'un radical aromatique polycyclique par métathèse avec un radical méthyle ont été réalisés pour 16 hydrocarbures constitués de 1 à 7 cycles [Hemelseoet, 2006]. Pour chaque molécule, les constantes de réaction de métathèse ont été calculées pour différents sites, de type benzénique ou phénanthrénique (tableau 4-3).

Tableau 4-3 : Réactions prises en compte dans le calcul des
Constantes de vitesse (métathèse avec le radical CH_3)

Benzène 	Naphtalène 	Anthracène 
Tetracène 	Pentacène 	Phénanthrène 
Benzo[c]phénanthrène 	Dibenzo[c,g]phénanthrène 	Benz[a]anthracène 
Dibenz[a,j]anthracène 	Coronène 	Benzo[a]napht[2,1-j]anthracène 
Benzo[a]phenanthro[3,4-j]anthracène 	Pyrène 	Pérylène 
Benzo[ghi]pérylène 		

Les géométries des réactifs, états de transition et produits ont été estimées en utilisant la méthode B3-LYP/6-311G(d,p). Les énergies ont été obtenues au niveau BMK/6-311+G(3df,2) et ont permis d'en déduire les valeurs des paramètres cinétiques pour des températures comprises entre 430 et 830 °C.

Selon les auteurs, les constantes de vitesse de métathèse par un radical méthyle dépendent peu, comme précédemment, du nombre de cycles du HAP considéré. Les valeurs calculées sont similaires pour des espèces polyaromatiques présentées dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4°: Constantes de vitesse de métathèse sur des HAP de taille croissante

Molécule	Position (H)	A ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	E_A (kcal.mol ⁻¹)	$k_g(1273\text{K})$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Benzène	1	2,62E+13	19,3	1,25E+10
Naphthalène	1	1,69E+13	19,5	7,58E+09
	2	1,86E+13	19,4	8,74E+09
Anthracène	1	1,20E+13	20,0	4,45E+09
	2	1,55E+13	19,5	6,95E+09
	3	1,96E+13	19,3	9,57E+09
Tetracène	1	1,20E+13	19,9	4,54E+09
	2	1,94E+13	19,4	9,03E+09
	3	2,04E+13	19,2	1,02E+10
Pentacène	1	1,21E+13	19,9	4,58E+09
	2	1,19E+13	19,8	4,67E+09
	3	1,71E+13	19,3	8,27E+09
	4	2,02E+13	19,2	1,02E+10

Les valeurs de k_g à 1273 K sont comprises entre $4,45 \times 10^9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $1,25.10^{10} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (facteur 2,8). Les constantes de vitesse sont donc du même ordre de grandeur pour des espèces présentées dans le tableau 4-4.

De même, la valeur de k_g varie peu en fonction de la position du type d'atome d'hydrogène arraché sur une même molécule (tableau 4-5). Les constantes de vitesse de métathèse sont d'autant plus faibles que la gêne stérique à proximité du site considéré est élevée.

Tableau 4-5°: Influence de la position de l'atome de H sur la valeur de k

Molécule	Position H	A (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E _A (kcal.mol ⁻¹)	k (1273K) (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Benzo[c]phénanthrène	1	1,71E+12	19,9	6,53E+08
Dibenzo[c,g] phénanthrène	1	1,41E+12	19,8	5,64E+08
Dibenz[a,j]anthracène	1	7,44E+11	23,1	8,01E+07
	2	7,03E+12	20,2	2,42E+09
Benzo[a]phenanthro[3,4-j]anthracène	1	1,13E+12	20,6	3,34E+08
	2	5,33E+11	21,5	1,08E+08
	3	1,64E+12	19,6	7,01E+08

Les constantes de vitesse de création de sites radicalaires par métathèse sont du même ordre de grandeur que dans le cas d'une molécule de benzène (tableau 4-6) :

Tableau 4-6°: Constantes de vitesse de réactions de métathèse sur un site bateau

Molécule	Position H	A (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E _A (kcal.mol ⁻¹)	k (1273K) (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
phénanthrène	1	5,85E+12	20,3	1,94E+09
benz[a]phénanthrène	1	4,44E+12	20,5	1,36E+09
pérylène	1	4,93E+12	20,4	1,56E+09
benzo[ghi]pérylène	1	1,01E+13	20,4	3,22E+09

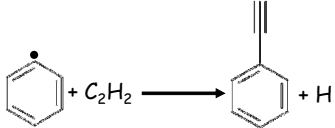
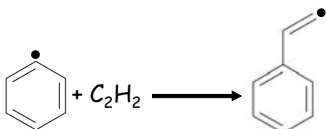
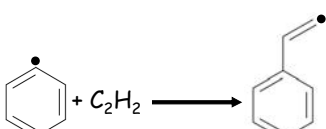
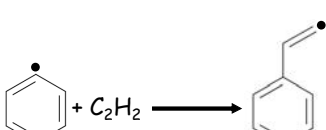
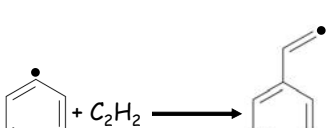
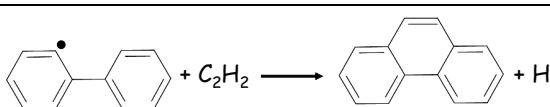
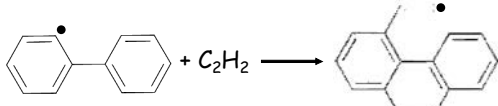
On constate que $\frac{k_{\text{benzo[ghi]pérylène}}}{k_{\text{benzène}}} = \frac{3,22.10^9}{1,25.10^{10}} \approx \frac{1}{4}$

Les constantes de vitesse d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un site « bateau » du benzo[ghi]pérylène et sur une molécule de benzène sont du même ordre de grandeur.

Nous avons montré que les constantes de vitesse de création d'un site radicalaire par métathèse avec les radicaux H et CH₃ variaient assez peu en fonction de la taille de l'hydrocarbure considéré.

Des résultats similaires sont observés pour des réactions d'addition de petites molécules insaturées, comme le montrent les valeurs de constantes de vitesses présentées dans le tableau 4-7 :

Tableau 4-7°: Constantes de vitesse de réactions d'addition d'acétylène

Réaction homogène	A, n, E _A (cm, mol, s, cal)	k _G (1273K) cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	Référence
	9,33.10 ²⁷ -4,27 17 200	5,74.10 ¹¹	[Richter, 2000]
	1,29.10 ¹⁰ 0,834 4822	7,43.10 ¹¹	[Tokmakov, 2003]
	2,41.10 ⁶ 1,77 2395	3,00.10 ¹¹	[Yu, 1994]
	1,58.10 ¹³ 0 9 832	3,24.10 ¹¹	[Fahr, 1986]
	4,00.10 ⁷ 1,56 3 800	6,20.10 ¹¹	[Wang, 1994]
	1,40.10 ⁵ 2,282 3 261	4,69.10 ¹¹	[Richter, 2000]
	1,06.10 ⁴ 2,5 2 383	2,39.10 ¹¹	[Kislov, 2002]

Les réactions d'addition d'acétylène sur une espèce aromatique contenant de 1 à 2 cycles ont des constantes de vitesse qui sont du même ordre de grandeur.

On constate donc que, pour une réaction en phase gazeuse, la constante de vitesse d'un certain type de réaction (métathèse avec un radical H ou CH₃, addition d'une molécule d'acétylène) ne dépend pas de façon importante de la taille du HAP considéré. Nous avons donc admis en première approximation que les réactions impliquant une molécule de benzène et ses dérivés constituaient de bonnes réactions prototypes, représentatives des processus élémentaires de croissance latérale des USB.

Ainsi, une réaction de métathèse sur un site de surface $\text{CH}_3\text{z}(\text{S})$ par un radical hydrogène est supposé similaire à une réaction en phase gazeuse entre une molécule de toluène et un radical H (figure 4-13).

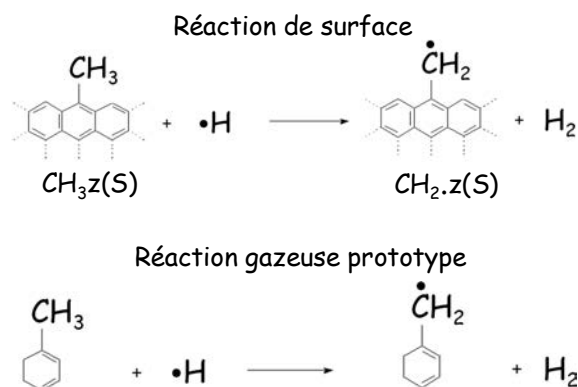


Figure 4-13°: Choix d'une réaction prototype représentative d'une métathèse sur $\text{CH}_3\text{z}(\text{S})$

De même, une réaction de β -scission à partir d'un site $\text{CH}\cdot\text{CH}_2(\text{S})$ est supposé similaire à une réaction en phase gazeuse formant du benzène à partir de 1,3-cyclohexadiényle (figure 4-14).

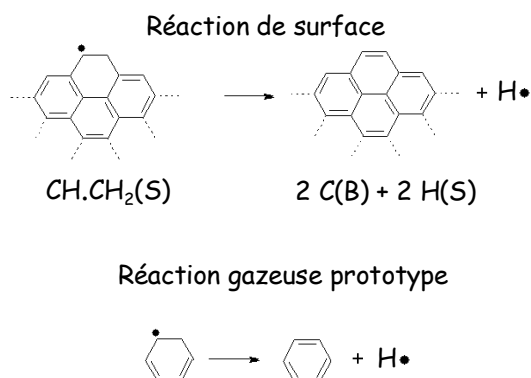


Figure 4-14°: Choix d'une réaction prototype représentative d'une β -scission sur $\text{CH}\cdot\text{CH}_2(\text{S})$

Les paragraphes 3.3.2 et 3.3.3 sont relatifs aux méthodes utilisées pour déterminer le facteur pré-exponentiel d'une réaction hétérogène à partir de la réaction gazeuse prototype.

3.3.2 / Ecriture des réactions de surface au format Chemkin

La nomenclature utilisée pour décrire les sites de surface est décrite en annexe 3. Les réactions hétérogènes sont écrites sous forme irréversible dans un format compatible avec le logiciel Chemkin Surface [Coltrin, 1996].

Les sites de surface sont distingués des espèces de la phase gazeuse et du pyrocarbone par l'utilisation du suffixe (S). Ainsi, un hydrogène de surface de type bateaux est noté H(S). L'espèce C(B) correspond à du carbone « bulk », c'est à dire du pyrocarbone. Les sites zig-zag sont différenciés des sites bateaux par l'utilisation du suffixe z. Ainsi, un hydrogène de surface de type zig-zag est noté Hz(S), tandis qu'un hydrogène de surface de type bateau est noté H(S).

Le mécanisme hétérogène contient trois types de réactions de surface : bimoléculaires gaz/surface, unimoléculaires de surface ou bimoléculaires surface/surface.

★ Réactions bimoléculaires Gaz / Solide

Considérons par exemple une réaction de formation d'un site radicalaire C.(S) à partir d'un site H(S) par métathèse avec un radical C₂H (figure 4-15). L'atome de carbone « bulk » auquel est relié l'atome d'hydrogène H(S) est transformé en carbone radicalaire de surface C.(S) par cette réaction.

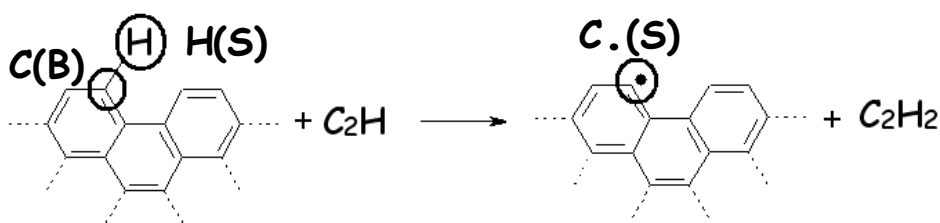
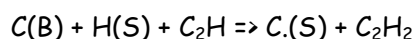


Figure 4-15 : Réaction bimoléculaire gaz/surface

En respectant la nomenclature Chemkin, cette réaction s'écrit ;



Les constantes de vitesse de cette réaction hétérogène et de la réaction gazeuse prototype (métathèse entre une molécule de benzène et un radical C₂H) s'expriment en cm³.mol⁻¹.s⁻¹.

★ Réactions unimoléculaires de surface

Considérons par exemple une réaction de formation d'un site radicalaire $\text{CH}_2\cdot\text{z}(\text{S})$ à partir d'un site $\text{CH}_3\text{z}(\text{S})$ par amorçage (figure 4-16).

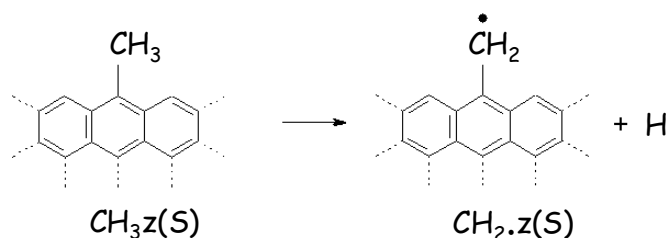
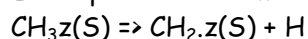


Figure 4-16 : Réaction unimoléculaire de surface

En respectant la nomenclature Chemkin, cette réaction s'écrit :



La constante de vitesse de la réaction prototype et du processus élémentaire hétérogène s'expriment en s^{-1} .

★ Réactions bimoléculaires Surface / Surface

Considérons une réaction de cyclisation entre deux sites de surface voisins (figure 4-17).

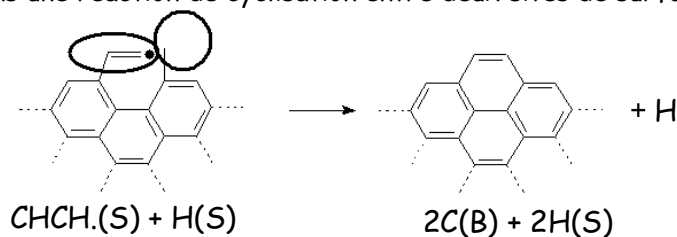
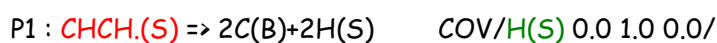


Figure 4-17 : Réaction bimoléculaire de surface

Selon la nomenclature chemkin, cette réaction devrait s'écrire
 $\text{CHCH}(\cdot)(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \Rightarrow 2\text{C}(\text{B}) + 2\text{H}(\text{S}) + \text{H}$

Il faudrait dans ce cas que la constante de vitesse de la réaction de surface soit exprimée en $\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Il serait impossible de choisir une réaction en phase gazeuse prototype proche chimiquement de la réaction de surface. En effet les constantes de vitesse des réactions en phase gazeuse s'expriment en $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (processus bimoléculaires) ou s^{-1} (processus unimoléculaires).

Nous avons donc contourné le problème en écrivant une réaction bimoléculaire de surface par une somme de deux réactions unimoléculaires auxquelles sont affectées la même constante de vitesse. Le terme « COV » ou « surface coverage » de Chemkin [Coltrin, 1996] permet de prendre en compte la probabilité de présence de deux sites voisins. Ainsi, la réaction de la figure 4-17 est écrite sous forme de deux processus élémentaires P1 et P2 :



Le terme $\text{COV}/\text{A}(\text{S}) \text{ } 0.0 \text{ } 1.0 \text{ } 0.0/$ signifie en langage chemkin que le flux de la réaction considérée est multipliée par la fraction molaire en site A(S) (sans unité) à l'exposant 1.

3.3.3 / Estimation du facteur pré-exponentiel par la théorie des collisions

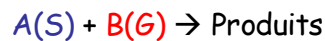
3.3.3.1 / Réactions bimoléculaires

Cette méthode est basée sur deux hypothèses :

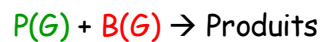
- ★ On suppose que les probabilités que les réactions prototypes et hétérogènes se produisent, après collision, sont égales.
- ★ On suppose que les processus élémentaires homogènes et hétérogènes ont la même énergie d'activation.

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire entre une espèce de surface A(S) et une espèce gazeuse B(G), il est possible de définir une réaction chimiquement similaire en phase gazeuse entre une espèce prototype P(G) (similaire à A(S) et B(G)) :

Réaction de surface



Réaction gazeuse prototype



L'égalité des probabilités de réactions des processus élémentaires homogène et hétérogène se traduit par l'égalité suivante :

$$\frac{r_s}{v_s} = \frac{r_g}{v_g} \quad [\text{Eq. 4-11}]$$

avec $r_s (s^{-1}) = k_s (cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) [B(G)] (mol.cm^{-3})$.

r_s est la vitesse de la réaction par site de surface A(S).

$r_g (s^{-1}) = k_g (cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) [B(G)] (mol.cm^{-3})$.

r_g est la vitesse de la réaction par molécule gazeuse prototype P.

Où v_s est la fréquence de collision entre l'espèce gazeuse B(G) et le site A(S).

v_g est la fréquence de collision entre B(G) et P(G) (réaction prototype).

Le rapport des vitesses est donc inversement proportionnel au rapport des fréquences de collision.

Les fréquences de collision se calculent à partir de :

$$v_g = \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu_g} \right)^{0.5} \sigma_g [B(G)] \quad [\text{Eq. 4-12}]$$

$$v_s = \frac{1}{4} \left(\frac{8 k_B T}{\pi m_x} \right)^{0.5} \sigma_s [B(G)] \quad [\text{Eq. 4-13}]$$

Avec

$$\mu_g = \frac{m_B m_P}{m_B + m_P} \quad [\text{Eq. 4-14}]$$

k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$

T est la température de la phase gazeuse (K)

m_i est la masse molaire du réactif « i » ($kg.mol^{-1}$)

μ_G est la masse réduite (kg.mol^{-1}) des réactifs de la réaction prototype :

$$\mu_G = m_B m_P / (m_B + m_P)$$

σ_G est la surface de collision (m^2) avec $\sigma_G = 0,25 \pi (d_p + d_b)^2$; d_p et d_b sont les diamètres de $B(G)$ et $P(G)$ (m).

σ_S est la surface de collision du site. On la suppose égale à $2,5 \text{ \AA}^2/\text{site}$

$[B(G)]$ est la concentration en $B(G)$ (mol.cm^{-3})

De ces équations, on déduit l'expression permettant le calcul du facteur pré-exponentiel de la réaction de surface en fonction du facteur pré-exponentiel de la réaction prototype :

$$A_S = \frac{\sigma_S}{4\sigma_G \left(1 + \frac{m_B}{m_P}\right)^{1/2}} A_G = \alpha A_G \quad [\text{Eq. 4-15}]$$

En multipliant l'équation 4-12 par $\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ on obtient k_s en fonction de k_G :

$$k_S = \frac{\sigma_S}{4\sigma_G \left(1 + \frac{m_B}{m_P}\right)^{1/2}} k_G \quad [\text{Eq. 4-16}]$$

Le calcul du facteur pré-exponentiel d'une réaction de surface par la méthode dérivée de la théorie des collisions fait intervenir les diamètres de collision des deux espèces de la réaction gazeuse prototype.

Les diamètres moléculaires d'espèces contenant plus de 7 atomes de carbone ne sont pas disponibles dans la littérature. Ils peuvent cependant être estimés par les formules d'Edminster (Eq. 4-17).

$$\sigma^3 \frac{P_C}{T_C} = 13,56 + 9,60 \omega + 6,26 \omega^2 - 10,0 \omega^3 \quad [\text{Eq. 4-17}]$$

Le facteur acentrique ω d'une espèce dépend de son point d'ébullition ainsi que de la température et de la pression au point critique.

$$\omega = 0,186 \frac{1}{\frac{T_C}{T_B} - 1} \ln(P_C) - 1 \quad [\text{Eq. 4-18}]$$

avec ω facteur acentrique

T_B point d'ébullition sous 1 atm (K)

T_C température au point critique (K)

P_C pression au point critique (atm)

Les conditions (température et pression) au point critique sont disponibles pour des molécules contenant jusqu'à 12 atomes de carbone [Handbook of chemistry and physics, 1987-1988] (tableau 4-8).

Tableau 4-8°: Caractéristiques physiques de composés aromatiques

Molécule	T _c (K)	P _c (atm)	T _B (K)	ω	σ(A) ^o
Benzène	561,9	48,6	353,1	0,22	5,68
Toluène	593,8	41,6	383,6	0,27	6,16
Naphtalène	747,8	40,6	491	0,32	6,78
1-méthylnaphtalène	771,8	32,1	513	0,28	7,35
Biphényl	768	31,8	528	0,42	7,56

Le diamètre de collision d'un atome d'hydrogène est égal à 2,827 Å. Pour une réaction prototype entre un radical H et une espèce aromatique, la valeur de la surface de collision σ_g pour les espèces présentées dans le tableau 4-8 sont donc comprises entre 57 Å² (benzène) et 85 Å² (biphényl).

Les réactions impliquant une molécule de benzène et ses dérivés constituent de ce fait de bonnes réactions prototypes pour l'estimation des facteurs pré-exponentiels des réactions de surface par la méthode dérivée de la théorie des collisions. En effet le facteur pré-exponentiel d'une réaction en phase gazeuse et le coefficient liant A(S) à A(G) dépendent peu de la taille du HAP considéré.

3.3.3.2 / Réactions unimoléculaires

Dans le cas d'une réaction unimoléculaire de surface, l'égalité de probabilité de réaction des deux processus élémentaires (de surface et homogène) se traduit par :

$$A_S = A_G \quad [\text{Eq. 4-19}]$$

Le facteur pré-exponentiel de la réaction de surface est identique à celui de la réaction gazeuse prototype. En considérant également que les énergies d'activation sont identiques pour les deux processus (hétérogènes et de surface), on a donc dans ce cas $k_S = k_G$.

Une autre méthode d'estimation de constantes de vitesses de processus élémentaires est l'utilisation de la théorie du complexe activé. Cette méthode d'estimation de constantes de vitesses a notamment été utilisée au DCPR pour estimer les paramètres cinétiques de processus élémentaires hétérogènes dans le cas de l'oxydation catalytique partielle du méthane [Fleys, 2006 ; Fleys (a), 2007 ; Fleys (b), 2007].

3.4 / Estimation du facteur pré-exponentiel par la théorie du complexe activé

Considérons par exemple la réaction de création d'un site radicalaire de surface par une réaction de métathèse avec un radical hydrogène (figure 4-18).

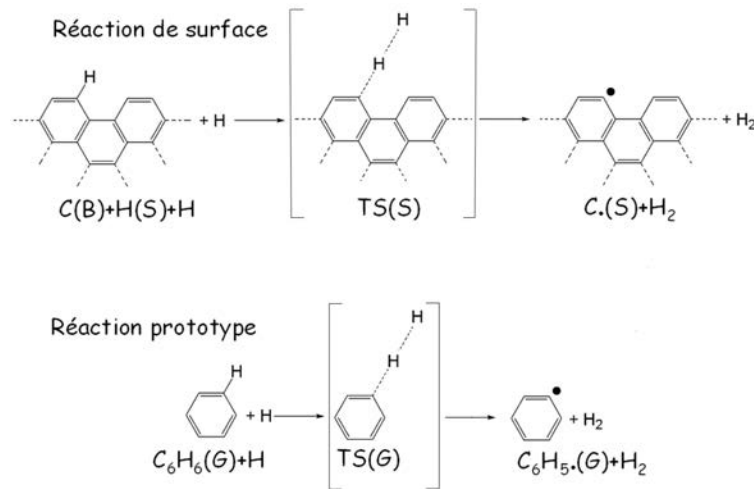


Figure 4-18 : Création d'un site radicalaire de surface par métathèse

Les facteurs pré-exponentiels des deux réactions peuvent être estimés par la théorie du complexe activé (Transition State Theory ou TST) [Vandeputte, 2007], on a alors :
pour la réaction gazeuse prototype

$$A(G) = \frac{k_B T}{h} N_A \frac{q_{TS(G)}}{q_{H(G)} q_{C_6H_6(G)}} \quad [Eq. 4-20]$$

Pour la réaction de surface

$$A(S) = \frac{k_B T}{h} N_A \frac{q_{TS(S)}}{q_{H(G)} q_{H(S)}} \quad [Eq. 4-21]$$

Avec :

k_B = Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

T = Température (K)

N_A = Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)

h = Constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J. s)

q_i = fonction de partition de l'espèce i (m⁻³)

Les fonctions de partition des espèces gazeuses prototypes sont le produit de quatre composantes : translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique :

$$q(\text{espèce gazeuse}) = q_{\text{translationnelle}} q_{\text{rotationnelle}} q_{\text{vibrationnelle}} q_{\text{électronique}} \quad [\text{Eq. 4-22}]$$

Les fonctions de partitions des espèces solides ne sont en revanche constituées que des composantes vibrationnelles et électroniques :

$$q(\text{espèce solide}) = q_{\text{vibrationnelle}} q_{\text{électronique}} \quad [\text{Eq. 4-23}]$$

Un calcul utilisant la fonctionnelle de la densité (DFT) [Lee, 1988 ; Sayes, 2003] a été effectué à l'aide du logiciel Gaussian [Frisch, 2004] à un niveau de calcul B3LYP/6-311/G(2d,p) pour la réaction prototype en phase gazeuse suivante (figure 4-19) :

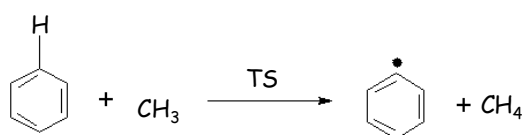


Figure 4-19°: Réaction de métathèse entre le benzène et un radical méthyle

Le calcul des fonctions de partition du benzène, de CH_3 et l'état de transition (TS) conduisent à une contribution sur l'entropie donnée dans le tableau 4-9.

Tableau 4-9°: Contribution sur l'entropie du benzène, de CH_3 et de l'état de transition (TS)

Contribution sur l'entropie ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Benzène	CH_3	TS
Rotation	22,1	10,4	27,7
Translation	39,0	34,0	39,5
Vibration	4,4	0,8	14,1
Electronique	0	1,4	1,4

Pour la réaction prototype, la variation d'entropie d'activation est égale à $-29,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En considérant la réaction de surface de la figure 4-19 et en supposant que cette réaction puisse s'apparenter à la réaction prototype, seuls les termes de vibration et électronique subsistent pour l'espèce H(S) et l'état de transition

En assimilant de nouveau H(S) au benzène et l'état de transition de la réaction de surface avec celui de la réaction prototype, la « perte » des fonctions de partition de rotation et de translation conduit à une variation d'entropie d'activation (Eq. 4-24) :

$$\Delta S^\ddagger = S_{\text{TS}} - S_{\text{CH}_3} - S_{\text{C}_6\text{H}_6} \quad [\text{Eq. 4-24}]$$

En utilisant les valeurs du tableau 4-9, la variation d'entropie d'activation est égale à $-35,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit une diminution du facteur pré-exponentiel par un facteur 20 environ pour la réaction de surface.

Cependant, la réaction prototype met en jeu 6 atomes d'hydrogène arrachables alors qu'un seul atome d'hydrogène intervient pour la réaction de surface. Ainsi, la constante de vitesse de la réaction de surface serait plus faible d'un facteur 3,5 environ par H arrachable. Ce calcul très approximatif semblerait montrer que les facteurs pré-exponentiels restent du même ordre de grandeur.

Au cours de l'écriture du mécanisme cinétique hétérogène, nous avons donc principalement pris en compte le nombre de chemins réactionnels possibles (rpd : reaction path degeneracy).

3.5 / Prise en compte du « reaction path degeneracy (rpd) ».

Les facteurs pré-exponentiels de certaines réactions de surface ont été divisés par 2 ou 6 afin de tenir compte des différences des nombres de sites réactionnels potentiels entre la réaction de surface et la réaction prototype (reaction path degeneracy : rpd). Ainsi, le facteur pré-exponentiel de la réaction d'ipso addition sur un site H(S) par un radical méthyle est supposé égal au facteur pré-exponentiel de la réaction équivalente en phase gazeuse (benzène + CH₃ → toluène + H) divisé par un facteur 6 (figure 4-20).

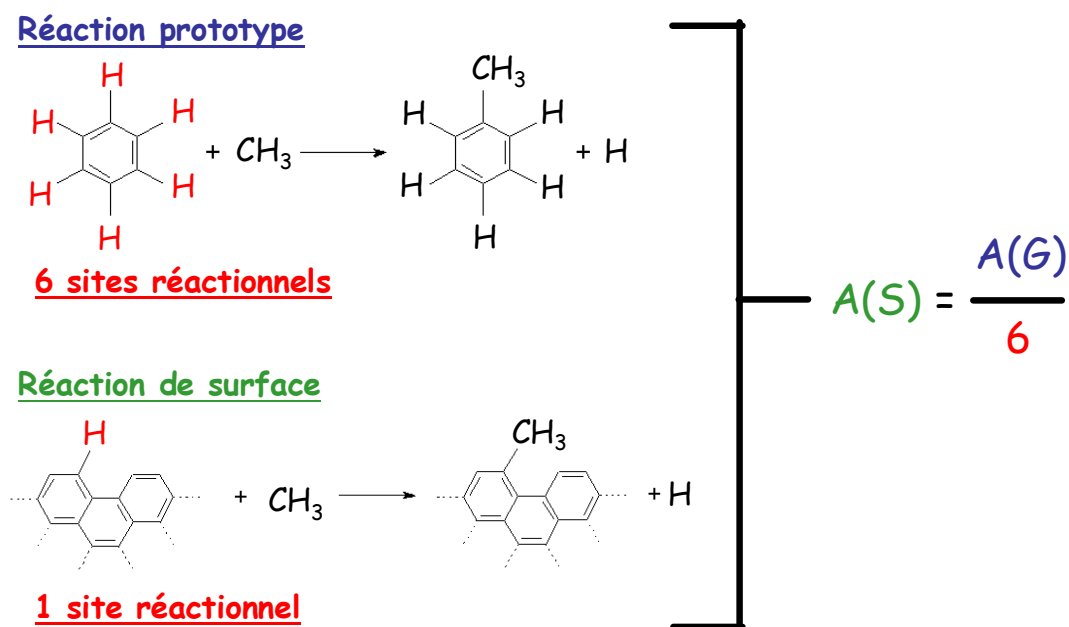


Figure 4-20 : Prise en compte du « reaction path degeneracy »

3.6 / Stratégie d'écriture du mécanisme

Une approche systématique est utilisée pour écrire le mécanisme hétérogène :

★ Pour les réactions bimoléculaires gaz/surface, on considère les réactions de métathèse, addition, ipso-addition et terminaison mettant en œuvre :

- ☆ Les molécules légères en quantités les plus importantes dans la phase gazeuse
- ☆ Les molécules aromatiques en quantités les plus importantes dans la phase gazeuse
- ☆ Les radicaux prépondérants

★ Pour les réactions unimoléculaires des espèces de surface moléculaires et radicalaires

- ☆ β -scission et amorçage

★ Pour les réactions bimoléculaires de surface

- ☆ Addition et terminaison

★ On considérera les réactions de dépôt sur sites bateaux, puis sur sites zig-zag.

Pour les conditions standard (1000°C, 1s, 20 torr, $C_3H_8/N_2=10/90$), les espèces les plus importantes du système réactionnel (fraction molaire supérieure ou égale à 10^{-7}) sont présentées dans le tableau 4-10 ; ces résultats sont obtenus à partir des simulations.

Tableau 4-10°: Fractions molaires des principales espèces moléculaires et radicalaires en conditions « standard » (1000°C, 1s, C₃H₈/N₂=10/90, 20 torr)

Espèces moléculaires aliphatiques

H ₂	1,12E-01
CH ₄	4,76E-02
C ₂ H ₄	3,95E-02
C ₂ H ₂	3,37E-02
C ₃ H ₈	8,53E-04
C ₃ H ₆	5,86E-04
pC ₃ H ₄	5,68E-04
C ₂ H ₆	4,42E-04
C ₄ H ₂	2,23E-04
aC ₃ H ₄	2,01E-04
C ₄ H ₆	1,04E-04
C ₄ H ₄	4,14E-05
C ₄ H ₆ (12)	7,48E-06
C ₄ H ₆ -1	5,28E-06
C ₆ H ₂	4,95E-06
C ₄ H ₆ -2	4,06E-06
†C ₄ H ₄	1,07E-06
iC ₄ H ₈ Y	7,01E-07
C ₅ H ₈ Y ₂	4,19E-07

Radicaux non stabilisés

CH ₃	1,59E-04
H	1,24E-05
C ₂ H ₅	9,10E-07
C ₂ H ₃	7,09E-07
C ₆ H ₅ #	1,99E-07

Radicaux stabilisés

C ₃ H ₃	3,81E-05
C ₅ H ₅ #	2,38E-05
benzyl	1,03E-05
iC ₄ H ₃	4,00E-06
aC ₃ H ₅	2,85E-06
C ₃ H ₂	1,07E-06
iC ₄ H ₅	9,55E-07
C ₄ H ₅ -2	6,01E-07
naphthaCH ₂	1,69E-07

Espèces moléculaires aromatiques

C ₆ H ₆ #	1,66E-03	indC ₂ H	1,12E-06
naphtha	3,10E-04	styreneCH ₃	1,12E-06
phenylac	2,53E-04	oxylene	1,06E-06
acena	1,72E-04	C ₆ H ₄ #CH ₃ C ₂ H	9,79E-07
toluene	9,35E-05	acenaC ₂ H	8,54E-07
C ₅ H ₆ #	6,77E-05	pyrene	8,31E-07
styrene	6,47E-05	pyreneCH ₃	8,15E-07
indenyl	1,69E-05	C ₅ H ₅ #CH ₃	6,90E-07
acenaCH ₃	1,63E-05	indane	6,61E-07
indene	1,45E-05	naphthaC ₂ H ₃	5,67E-07
acenaphteneCH ₃	1,41E-05	pxylene	5,48E-07
acenaphtene	1,10E-05	antra	4,83E-07
indene(CH ₃) ₂	7,95E-06	C ₅ H ₄ #(CH ₃) ₂	4,70E-07
acenaC ₂ H ₃	6,47E-06	C ₆ H ₅ #CH ₂ CCH	2,69E-07
C ₆ H ₅ #C(CH ₃)CH ₂	3,71E-06	ophenylacCH ₃	1,77E-07
C ₁₁ H ₁₀ #	3,63E-06	pyreneC ₂ H	1,76E-07
phenan	3,57E-06	pphenylacCH ₃	1,74E-07
naphthaCH ₃	2,64E-06	C ₆ H ₅ #C(CH ₂)CCH	1,74E-07
etC ₆ H ₅	2,47E-06	CH ₃ indene	1,56E-07
biphenyl	1,80E-06	phenanCH ₃	1,18E-07
naphthaC ₂ H	1,73E-06	C ₆ H ₅ #CH ₂ CHCH ₂	1,60E-07

3.7 / Dépôt d'espèces gazeuses sur des sites de surface de type bateaux

3.7.1 / Dépôt d'espèces insaturées

Le dépôt des principales espèces aliphatiques et aromatiques de la phase gazeuse sur des sites bateaux est pris en compte dans le modèle cinétique, avec des réactions de surface impliquant des molécules d'acétylène, d'éthylène, de propyne, de propène, de propadiène, de benzène, de naphthalène, de phenylacétylène et de phényléthylène.

La première étape du dépôt d'espèces insaturées sur un site bateau est la formation d'un site radicalaire de surface C.(S), par une réaction de métathèse ou d'amorçage sur un site H(S) (figure 4-21).

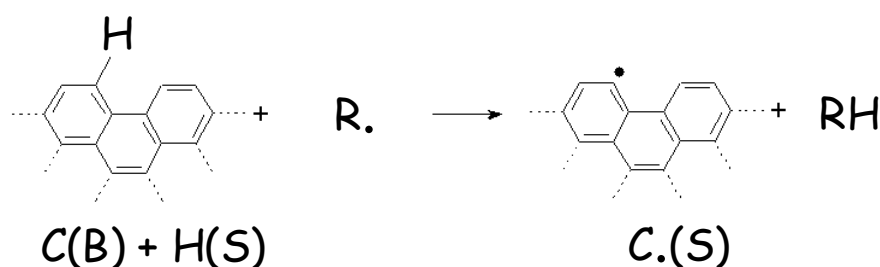


Figure 4-21°: Formation d'un carbone radicalaire de surface par métathèse

Les réactions de métathèse présentées dans la figure 4-21 ont été prises en compte pour les radicaux H, CH₃, C₂H₃, C₂H₅, iC₄H₃, aC₃H₅, benzyle et indényle, qui constituent les principaux radicaux de la phase gazeuse.

L'énergie de liaison d'une liaison C-H(S) peut, en première approximation, être considérée comme égale à l'énergie de liaison C-H du benzène (112 500 cal.mol⁻¹). La réaction de création d'un site C.(S) par rupture d'une liaison C(B)-H(S) a été prise en compte (figure 4-22).

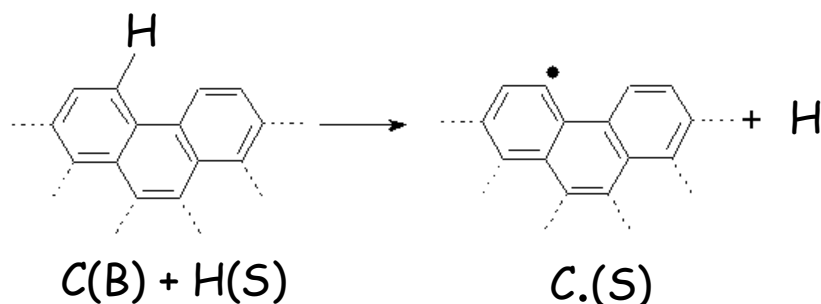


Figure 4-22°: Formation d'un carbone radicalaire de surface par amorçage

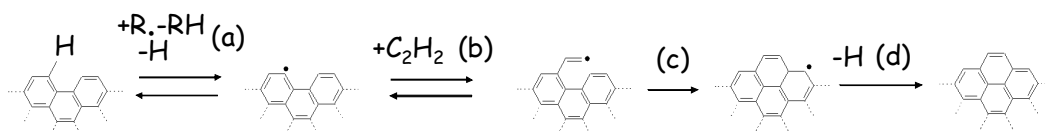
Une réaction d'addition d'espèces insaturées de la phase gazeuse (double ou triple liaison) peut alors se produire sur un site C.(S). Selon la littérature, les constantes de vitesse d'addition d'une espèce insaturée sur un radical phényle (réaction prototype) dépendent peu de l'espèce insaturée considérée [Tokamakov, 2003 ; Heckmann, 1996 ; Vereecken, 2002]. Nous avons donc considéré que les constantes de vitesse d'addition du propyne et du phénylacétylène sur un radical sont égales à la constante de vitesse d'une réaction d'addition d'acétylène. Les paramètres cinétiques d'une réaction d'addition de propène, propadiène et phényléthylène sont considérés comme égaux aux paramètres cinétiques de la réaction d'addition d'éthylène, tandis que la réaction d'addition de naphthalène est supposée avoir la même constante de vitesse que la réaction d'addition du benzène (tableau 4-11).

Tableau 4-11: constantes de vitesse de réactions d'addition

Réactions de surface et prototype		Paramètres cinétiques.	Référence
Phényl(G) + X(G) => produits C.(S)+X(G) => produits	Addition de X(G) = Acétylène Propyne Phénylacétylène	$A = 8.31 \times 10^{22} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $n = -2.68$ $E_A = 17464 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k(1273\text{K}) = 3.98 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[Ziegler et al, 2004]
Phényl(G) + X(G) => produits C.(S)+X(G) => produits	Addition de X(G) = Éthylène Propène Propadiène Phényléthylène	$A = 2.50 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $n = 0$ $E_A = 6200 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k(1273\text{K}) = 2.16 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[Ziegler et al, 2004]
Phényl(G) + X(G) => produits C.(S)+X(G) => produits	Addition de X(G) = Benzène Naphthalène	$A = 7.90 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $n = 0$ $E_A = 6400 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $k(1273\text{K}) = 6.29 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[Ziegler et al, 2004]

Les produits des réactions d'addition d'espèces insaturées de la phase gazeuse sur un carbone radicalaire de surface C.(S) sont des espèces radicalaires. Les sites formés peuvent facilement réagir par une réaction d'addition sur la double liaison du site de surface voisin (étape c). Ce processus élémentaire, qui peut être suivi d'une β -scission (étape d), produit un site moléculaire de surface et un radical H, libéré dans la phase gazeuse. La réaction prototype représentative d'une cyclisation en surface est la réaction de formation de benzène à partir d'un radical linéaire C_6H_7 (figure 4-23).

Réaction de surface



Réaction gazeuse prototype



Figure 4-23°: Réactions de cyclisation

Nous avons considéré que les réactions de cyclisation d'espèces formées (formation d'un cycle à 6 atomes de carbone en surface) par addition d'une molécule insaturée ont les mêmes paramètres cinétiques que la réaction de cyclisation de C_6H_7 .

Les réactions de dépôt d'acétylène et d'éthylène sur sites bateaux forment des espèces radicalaires de surface pouvant être facilement consommées par une réaction de cyclisation (étape c) (figure 4-24).

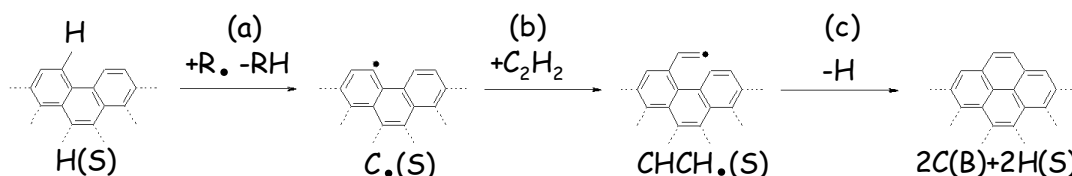


Figure 4-24°: Dépôt d'acétylène sur sites bateaux

Les réactions de dépôt de propyne et de phénylacétylène forment également des espèces radicalaires de surface pouvant facilement être consommées par une réaction de cyclisation (étapes c) (figures 4-25 et 4-26).

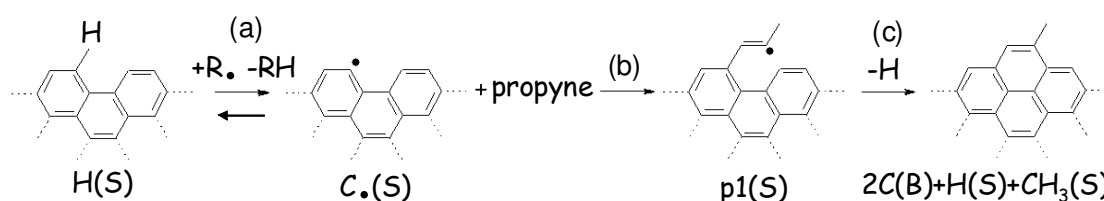


Figure 4-25°: Dépôt de propyne sur sites bateaux

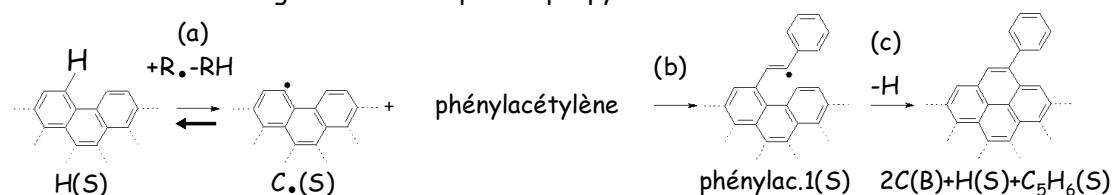


Figure 4-26°: Dépôt de phénylacétylène sur sites bateaux.

Les trois premiers processus élémentaires de dépôt d'éthylène sur sites bateaux (création d'un site radicalaire de surface C.(S) (a), addition (b) suivie de β -scission(c)) forment un cycle non aromatique à 6 atomes de carbone. Une succession de processus élémentaires (métathèse (e) suivie de β -scission (f) ou déshydrogénation moléculaire (d)) permettent d'obtenir un cycle aromatique à 6 atomes de carbone. L'ensemble des processus élémentaires de la voie de dépôt d'éthylène sur sites bateaux est présentée dans la figure 4-27.

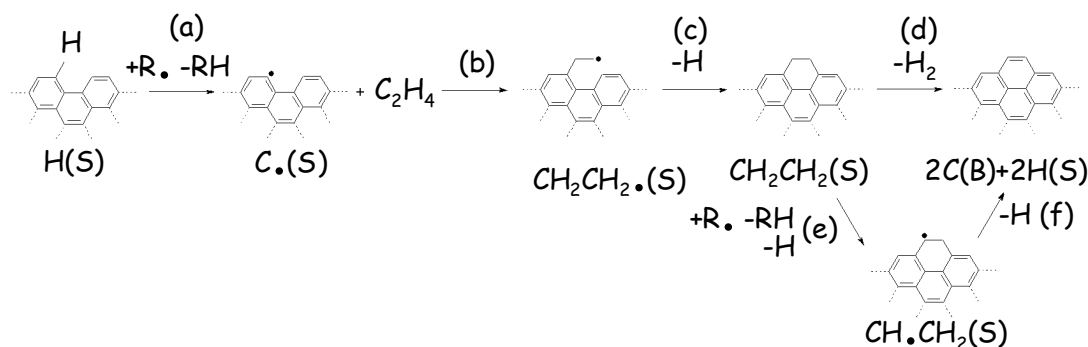
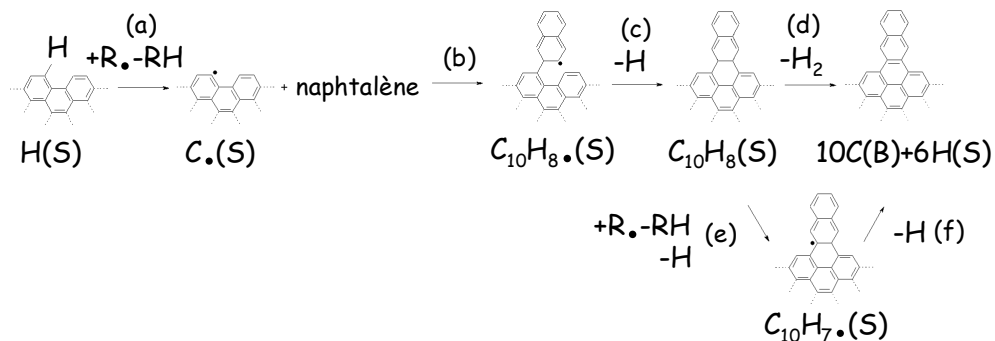
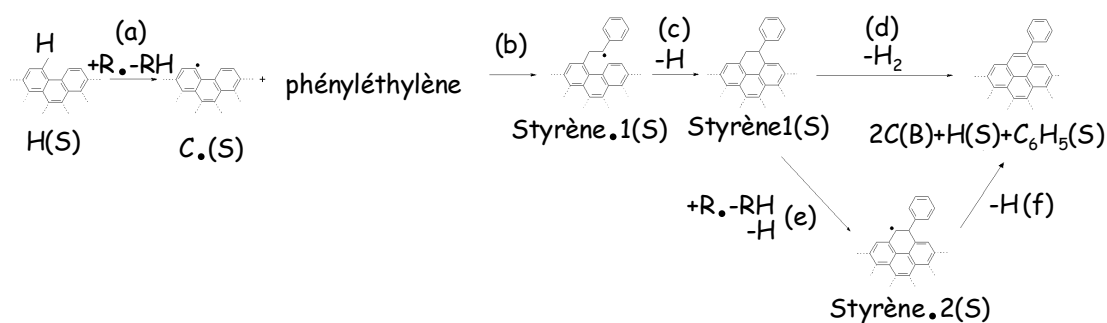
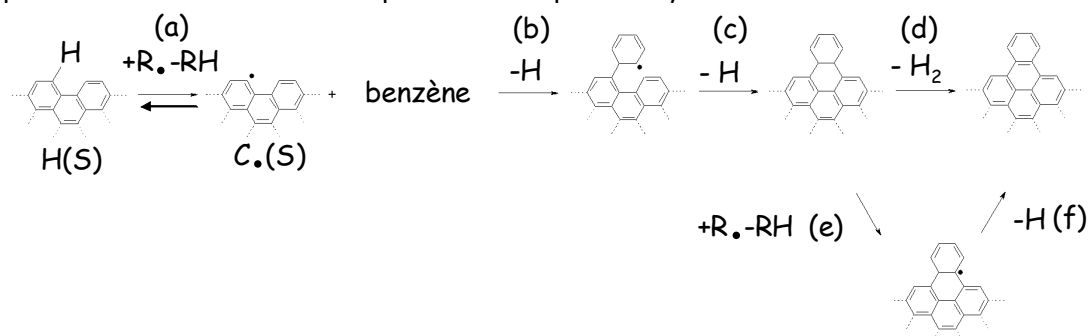
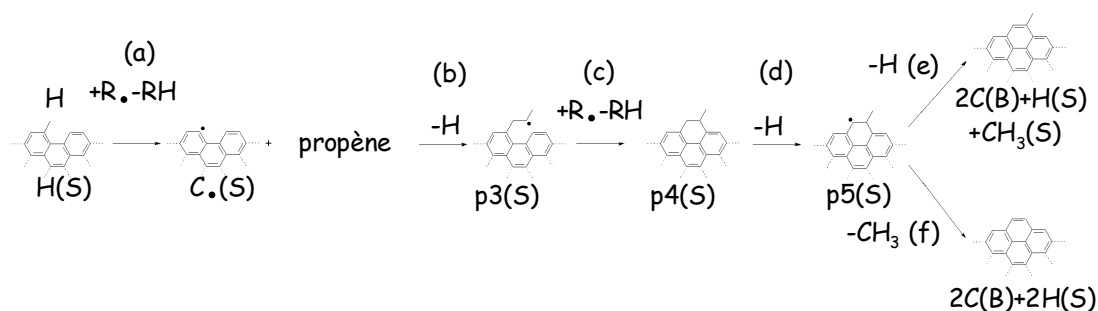


Figure 4-27°: Dépôt d'éthylène sur sites bateaux

Les processus élémentaires des réactions de dépôt de benzène (figure 4-28), phényléthylène (figure 4-29) et naphtalène (figure 4-30) sur des sites bateaux sont identiques aux processus élémentaires correspondant au dépôt d'éthylène.



Dans le cas du dépôt de propène, la réaction de β -scission finale peut se faire par départ d'un radical hydrogène (e) ou par départ d'un radical méthyle (f) (figure 4-31).



Les deux premières étapes de la voie de dépôt de propadiène sur sites bateaux sont identiques aux processus élémentaires présentés précédemment : formation d'un carbone radicalaire de surface $C(S)$ par métathèse ou amorçage (a), réaction d'addition de la molécule insaturée (b) suivie d'un processus élémentaire de cyclisation (c). La différence avec le dépôt de propène réside dans la dernière étape. Dans le cas du dépôt de propadiène, la réaction de métathèse (étape d) forme une espèce radicalaire, qui a pour forme isomère les sites $H(S)$ et $CH_2(S)$ (figure 4-32).

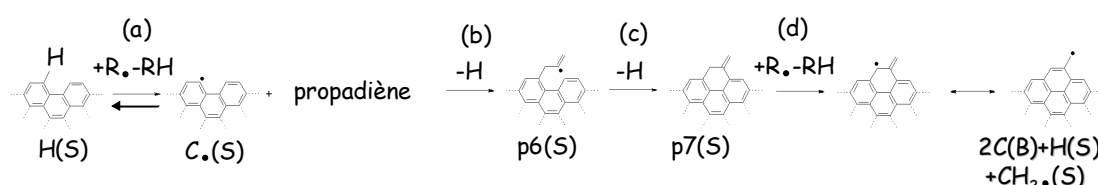


Figure 4-32°: Dépôt de propadiène sur sites bateaux

3.7.2 / Dépôt de radicaux C_2 et phényle sur sites bateaux

Les réactions de dépôt des radicaux insaturés CH_3 , C_2H , C_2H_3 et des radicaux phényles sont pris en compte dans le mécanisme. Le dépôt des radicaux méthyles, qui jouent un rôle important dans la formation de pyrocarbone, est présenté de manière détaillée dans le paragraphe 3.5.3.

La première étape du dépôt de radicaux C_2H (figure 4-33), C_2H_3 (figure 4-34) et phényle (figure 4-35) est une réaction de terminaison sur un site $C(S)$ (étapes b) ou une réaction d'ipso addition sur un site $H(S)$ (étapes c).

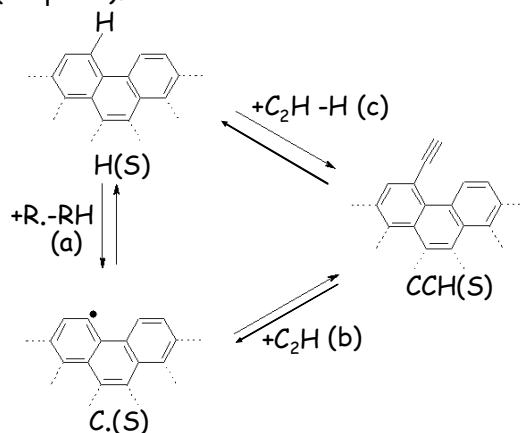


Figure 4-33°: Dépôt de radicaux C_2H

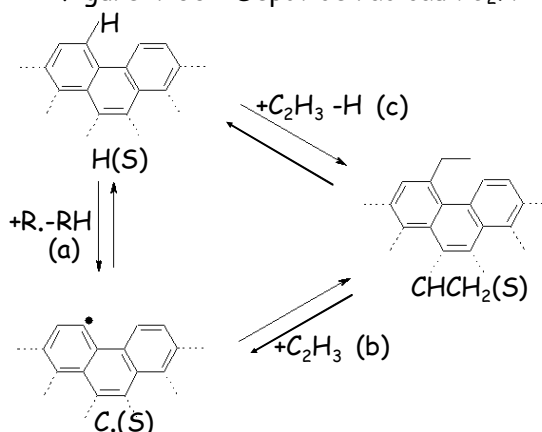
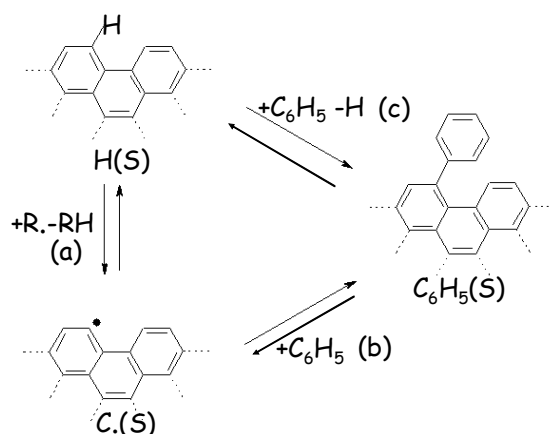
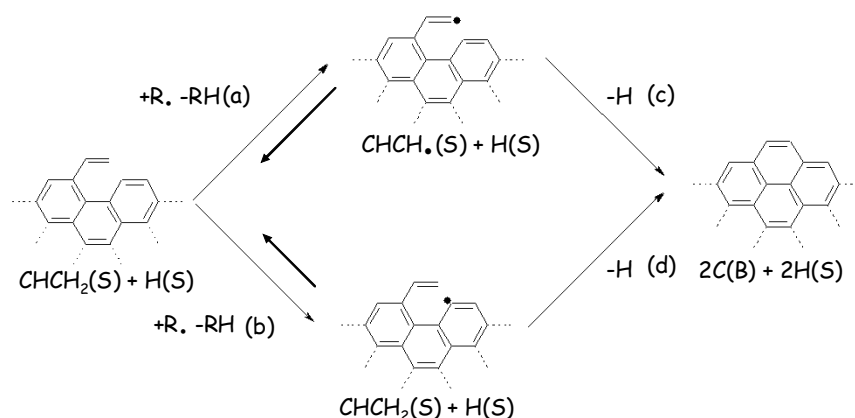
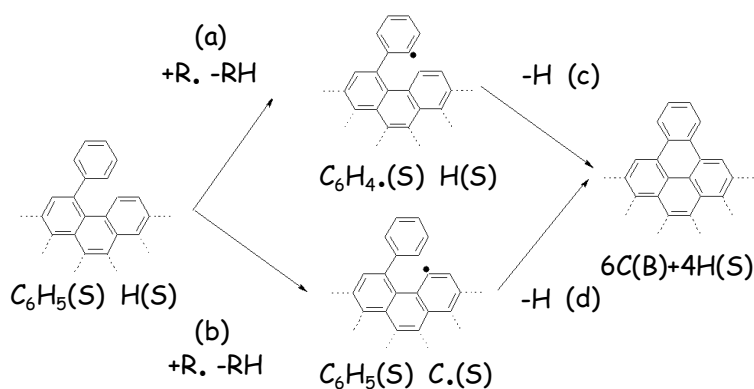


Figure 4-34°: Dépôt de radicaux C_2H_3


Figure 4-35°: Dépôt de radicaux C_6H_5

Deux voies de consommation des espèces issues des réactions de dépôt de radicaux C_2H_3 et C_6H_5 ont été prises en compte. Dans les deux cas, une réaction de métathèse ou un amorçage sont requis. Ces réactions peuvent se produire sur les sites de surface $C_6H_5(S)$, $C_2H_3(S)$ (étapes a) ou sur un site voisin $H(S)$ (étapes b). Une réaction de cyclisation entre les deux sites voisins est alors possible (étapes c et d) (figures 4-36 et 4-37).


Figure 4-36°: Consommation des sites de surface $CHCH_2(S)$

Figure 4-37°: Consommation des sites de surface $C_6H_5(S)$

Dans le cas du dépôt de radicaux C_2H , une réaction de métathèse ou d'amorçage sur un site $H(S)$ (a) a été prise en compte. Une réaction de cyclisation entre les deux sites voisins $C.(S)$ et $CCH(S)$ (b) est alors possible (figure 4-38).

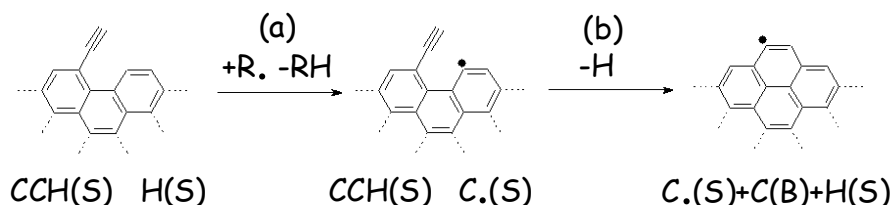


Figure 4-38°: Consommation des sites de surface $CCH(S)$

3.7.3 / Dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux.

Le dépôt de deux radicaux méthyles est requis pour former un cycle aromatique à 6 atomes de carbone. Une des voies de dépôt de radicaux méthyles consiste en la formation d'un cycle à 5 atomes par cyclisation d'un site de surface $CH_2.(S)$ (e). Un autre radical méthyle peut alors se déposer sur ce cycle intermédiaire (étape g). Cette voie de dépôt est inspirée de la formation de benzène à partir de cyclopentadiène [Moskaleva, 1996] en phase gazeuse, similaire à la formation de naphthalène à partir d'indène. Une réaction de terminaison entre deux sites $CH_2.(S)$ (l) voisins a également été prise en compte dans le mécanisme. L'ensemble des processus élémentaires des différentes voies de dépôt de radicaux méthyles est présenté dans la figure 4-39.

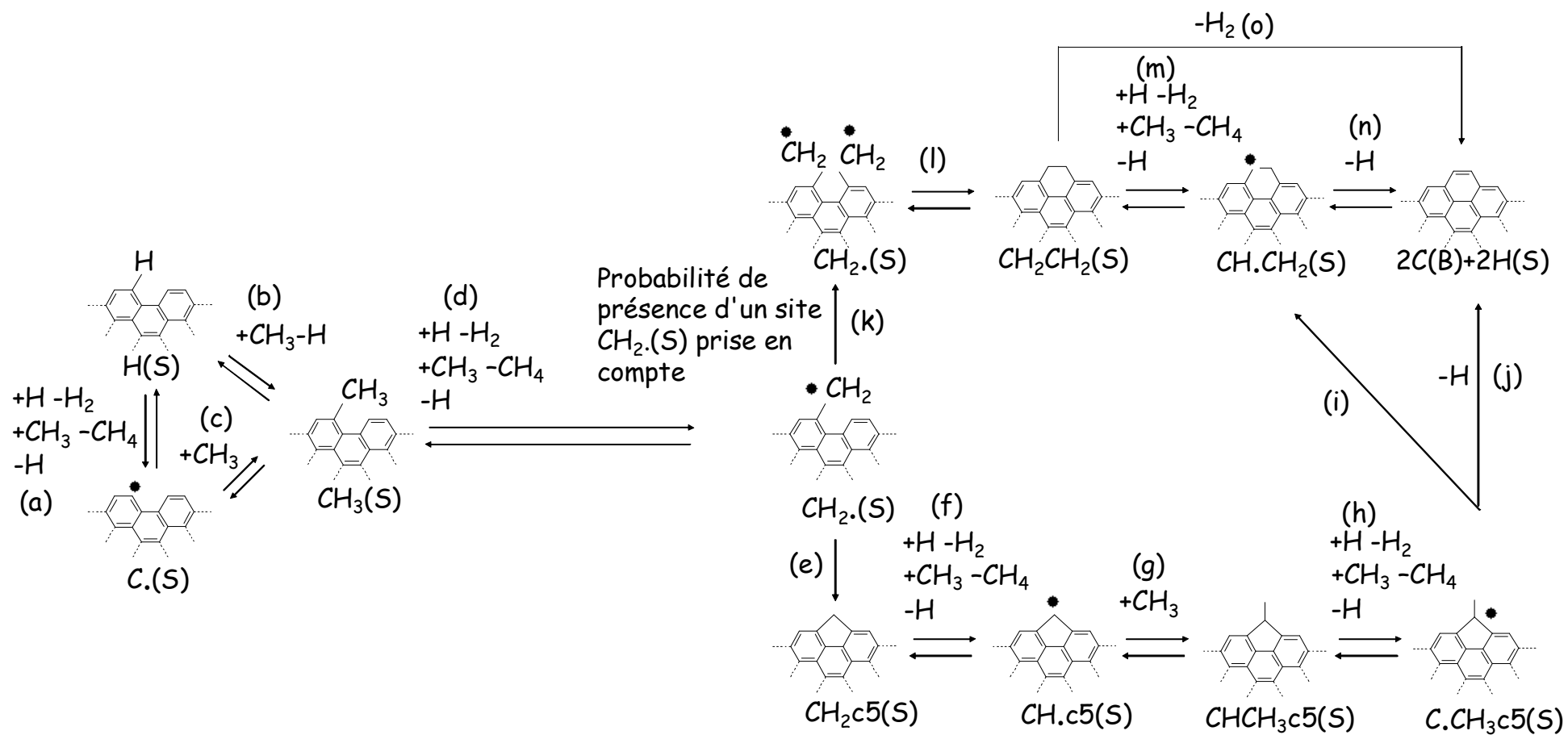


Figure 4-39°: Dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux

3.8 / Dépôt d'espèces gazeuses sur des sites de surface de type « zig-zag »

Une analyse de flux détaillée (présentée ultérieurement) a montré que seul un petit nombre d'espèces gazeuses jouait un rôle prépondérant dans le mécanisme de dépôt de pyrocarbone sur les sites bateaux. Par conséquent, seul le dépôt de ces mêmes espèces (radicaux méthyles, d'acétylène, d'éthylène) et de propyne sur sites zig-zag est pris en compte dans le mécanisme.

Quatre voies de formation d'un cycle à 6 atomes de carbone en partant d'un site zig-zag ont été envisagées :

- ★ Dépôt d'un radical méthyle puis d'une espèce insaturée en C_2 (figure 4-40)
- ★ Dépôt d'une espèce insaturée en C_2 puis d'un radical méthyle (figure 4-41)
- ★ Dépôt de trois radicaux méthyles (figure 4-42)
- ★ Dépôt d'une molécule de propyne (figure 4-43)

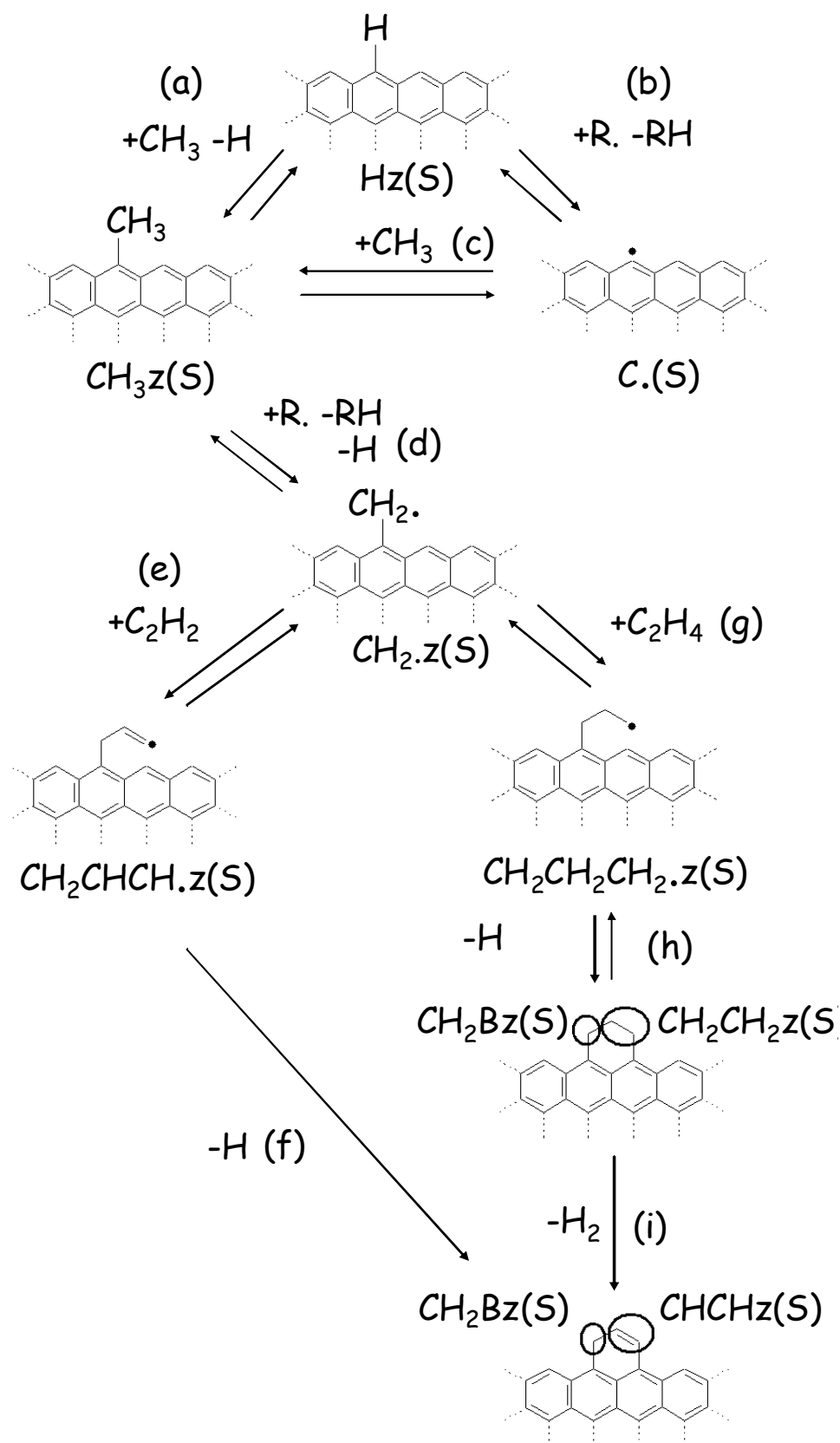


Figure 4-40°: Dépôt de pyrocarbone sur sites zig-zag par la voie $C_1 + C_2$

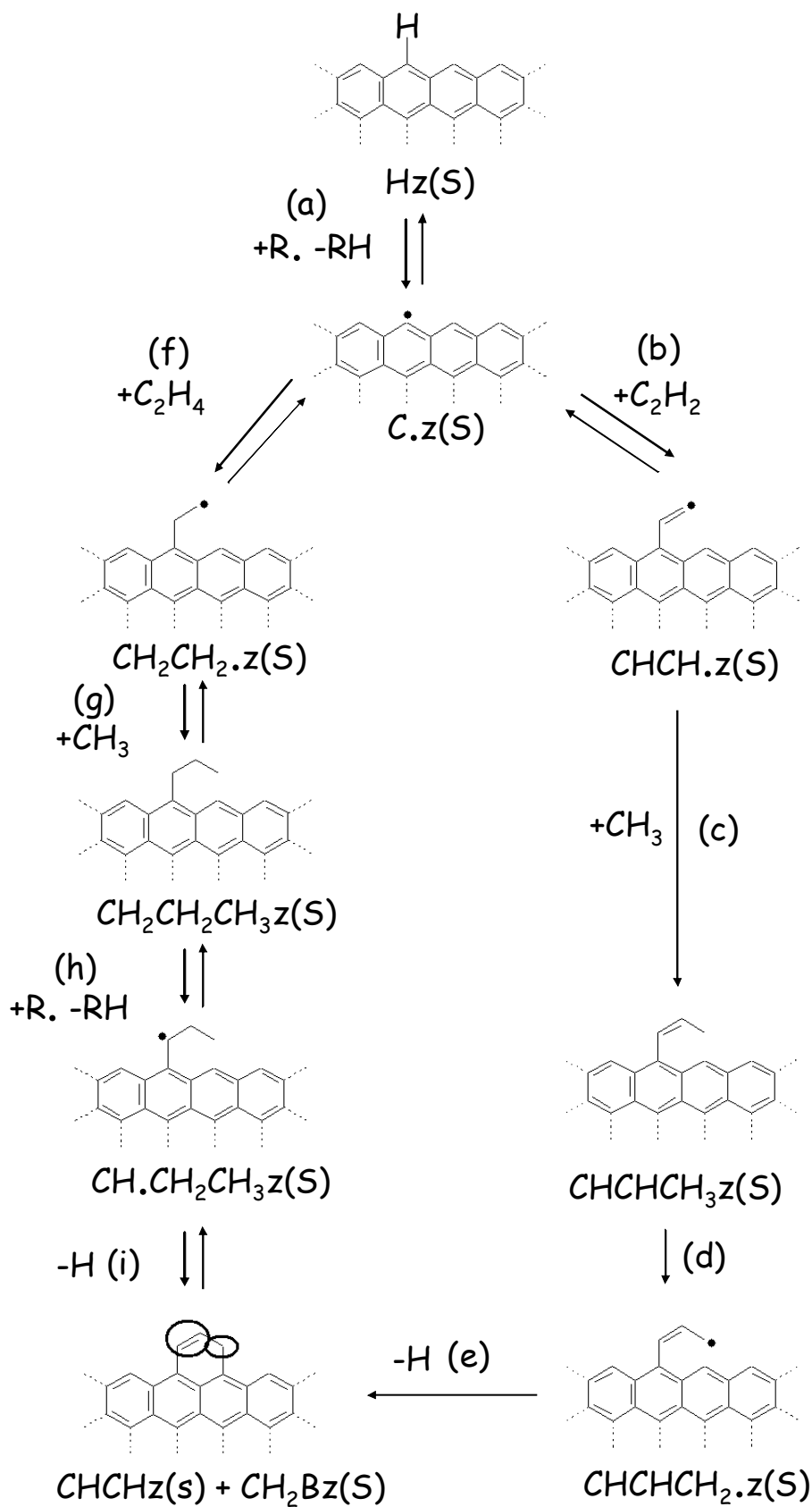
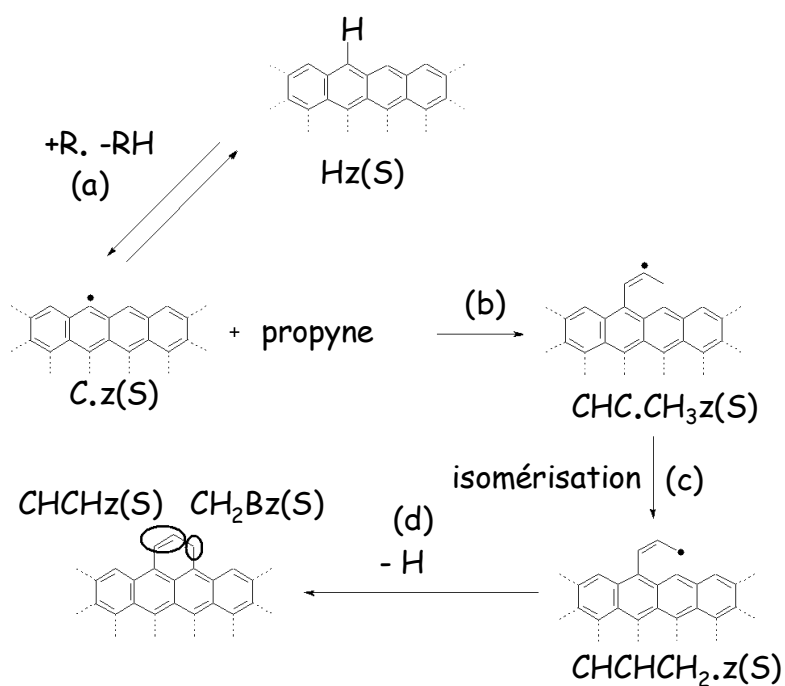
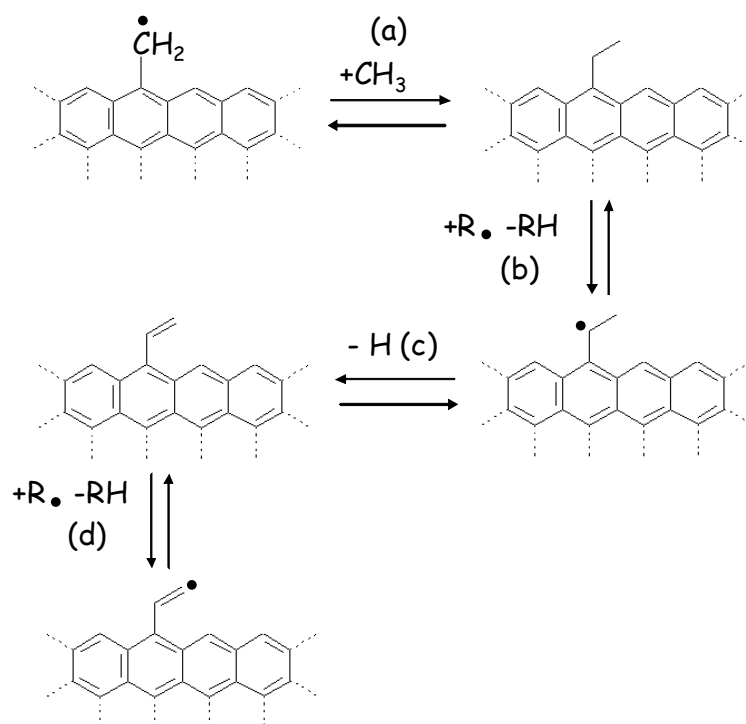


Figure 4-41°: Dépôt de pyrocarbone sur sites zig-zag par la voie C_2+C_1



Comme nous pouvons le constater sur les figures 4-40 à 4-43, tous les processus conduisent à la formation de sites $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ et $\text{CHCHz}(\text{S})$. Plusieurs voies de consommation de ces deux espèces de surface ont été envisagées. Après une réaction de métathèse ou d'amorçage sur un site $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ (a), des réactions de dépôt d'acétylène (b) et d'éthylène (c) sur l'espèce intermédiaire $\text{CH.Bz}(\text{S})$ ont été prises en compte (figure 4-44).

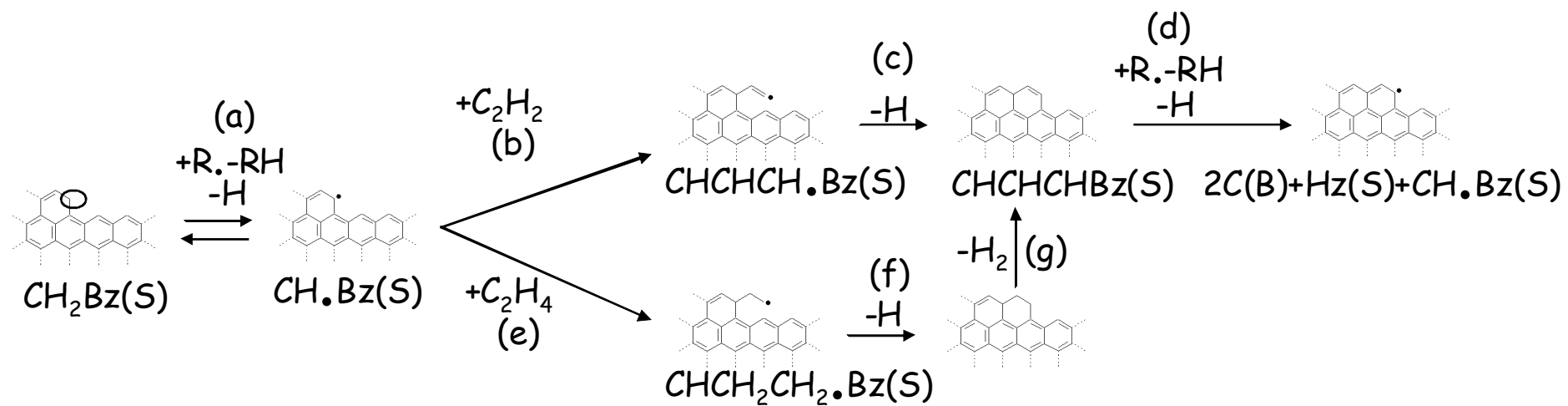


Figure 4-44°: Dépôt d'acétylène et d'éthylène sur sites $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$

Deux autres voies de consommation de l'espèce $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ ont été prises en compte, par dépôt d'un radical méthyle puis réaction avec un site voisin $\text{CHCHz}(\text{S})$ ou $\text{HC.z}(\text{S})$ (figure 4-45).

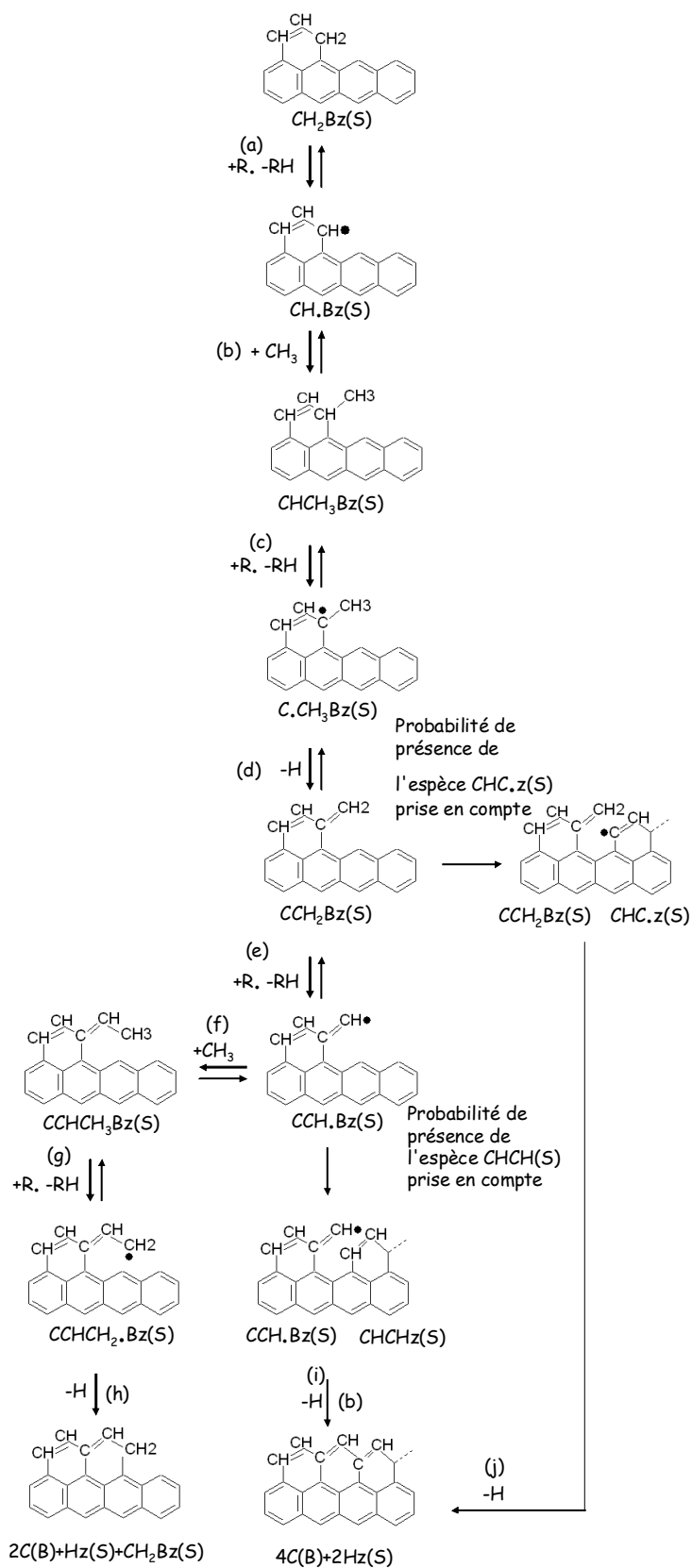


Figure 4-45°: Consommation des sites $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ par dépôt d'un radical méthyle

Enfin, les dépôts de deux radicaux méthyles, d'acétylène et d'éthylène à partir de sites $\text{CHCH}_2(\text{S})$ ont été pris en compte. Ces trois voies de formation de pyrocarbone sont identiques au cas de dépôt d'acétylène, d'éthylène et de radicaux méthyles sur sites bateaux présentées dans les figures 4-24, 4-27 et 4-39.

Au final, le mécanisme hétérogène ainsi écrit comprend 275 réactions élémentaires impliquant 66 espèces de surface. Ce modèle cinétique est couplé à un mécanisme homogène en phase gazeuse constitué de 608 réactions (pour la plupart réversibles) impliquant 193 espèces gazeuses.

La nomenclature correspondant aux différentes espèces de surface est présentée en annexe 3 et la totalité du mécanisme hétérogène est détaillé dans l'annexe 4.

Chapitre 5

-

Résultats expérimentaux et modélisation

Ce chapitre confronte les simulations avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse. En effet, pour être validé, le mécanisme cinétique hétéro-homogène doit permettre d'estimer simultanément la vitesse de dépôt de pyrocarbone et la composition de la phase gazeuse. Les simulations sont réalisées avec le logiciel Chemkin Surface [Coltrin, 1996]. L'analyse cinétique du mécanisme est ensuite présentée. Cette analyse permet de mettre en évidence les principales voies réactionnelles et d'identifier les réactions sensibles lors de la formation du dépôt de pyrocarbone.

Pour valider le mécanisme cinétique hétéro-homogène, il faut que les simulations soient réalisées avec des paramètres d'entrée correspondant aux expérimentations. Etant donné que le réacteur que nous utilisons est parfaitement agité dans nos conditions opératoires (chapitre 3), nous utilisons le logiciel Chemkin Surface en spécifiant que les réactions gazeuses et de dépôt se produisent dans un « PSR » (Perfectly Stirred Reactor = réacteur parfaitement agité). Les autres paramètres d'entrée nécessaires à la réalisation de simulations sont la température (1173 - 1273 K), le volume du réacteur (87 cm³), le temps de passage (0,5 - 4 secondes), la pression dans le réacteur (2,63.10⁻² atm), l'aire de la préforme (1 500 - 14 000 cm²), les fractions molaires d'espèces gazeuses en entrée de réacteur (C₃H₈ / N₂ = 10 / 90 par exemple) et l'estimation de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur (valeur initiale pour le calcul itératif). La seule donnée nécessaire à la réalisation de simulation qui n'est pas mesurable expérimentalement est la densité de sites de surface de type bateau ou zig-zag, sur lesquels se produisent les réactions de dépôt de pyrocarbone par croissance latérale des Unités Structurales de Base (USB) ainsi que l'estimation des fractions molaires des différentes espèces de surface.

1 / Estimation de la densité de sites

Nous avons représenté sur un plan de graphène de superficie 1,14×10⁻¹³ cm² un exemple de la croissance latérale de 7 USB contenant de 2 à 22 cycles aromatiques (figure 5-1). Le nombre d'atomes de carbone situés aux « bords » de ces structures aromatiques correspond au nombre de sites de surface.

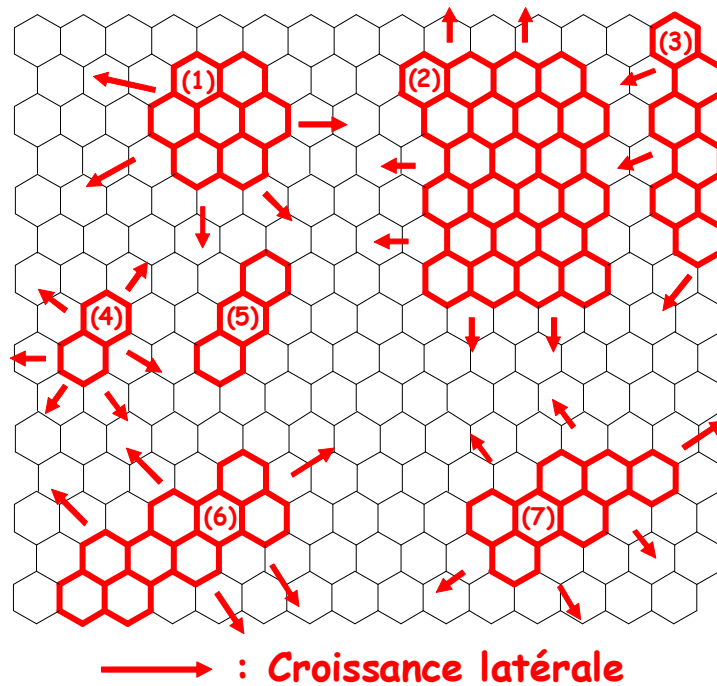


Figure 5-1°: Dépôt de pyrocarbone par croissance latérale d'unités structurales de base

On peut ainsi estimer le nombre de sites par :

$$n(\text{sites de surface}) = 12 (1) + 22 (2) + 16 (3) + 8 (4) + 10 (5) + 17 (6) + 15 (7) = 100 \quad [\text{Eq. 5-1}]$$

La densité de sites de surface est donc égale à $\frac{100}{1,14 \cdot 10^{-13}} = 8,7 \cdot 10^{14} \text{ sites.cm}^{-2}$ [Eq. 5-2]

Cette valeur n'est qu'une approximation, elle constitue cependant un ordre de grandeur qui nous semble acceptable.

La valeur de la densité de sites de surface estimée par Frenklach et al [Frenklach, 1991] dans le cadre de la modélisation des dépôts de diamant par CVD a été estimée à $10^{15} \text{ sites.cm}^{-2}$, soit une valeur très proche de la nôtre. Cette valeur de la densité de sites de surface est également fréquemment utilisée dans la description de surface présentant une structure cristalline.

On peut par exemple assimiler la surface de pyrocarbone à une USB de forme carrée de dimensions $L \times L$. Les atomes situés aux « bords » constituent des sites de surface, le carbone situé au cœur étant de type « bulk » (pyrocarbone). La figure 5-2 présente une cristallite de dimension $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ que l'on suppose représentative de la surface sur laquelle se produisent les réactions de dépôt [Ziegler, 2004].

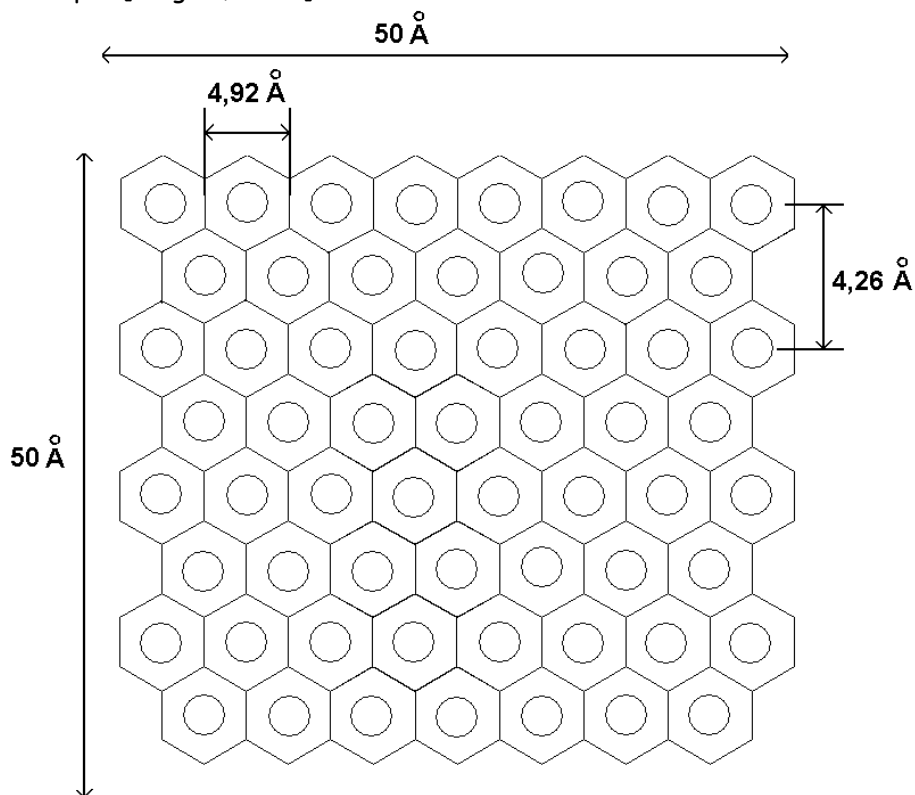


Figure 5-2°: USB de forme carrée

Compte tenu des distances interatomiques, le nombre de sites de surface est :

$$n = 2 \times 2 \times \left(\frac{50}{4,92} + \frac{50}{4,26} \right) = 88 \text{ sites} \quad [\text{Eq. 5-3}]$$

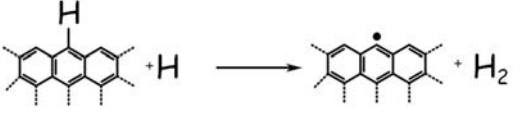
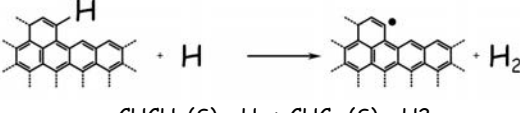
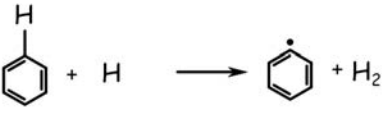
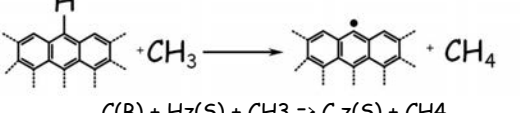
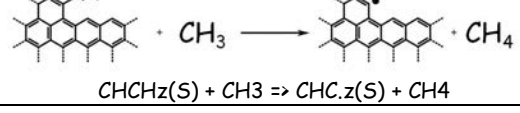
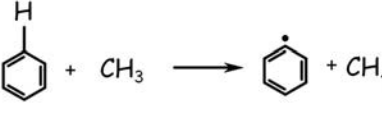
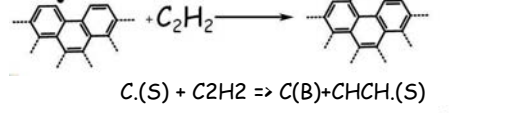
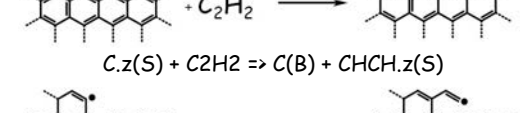
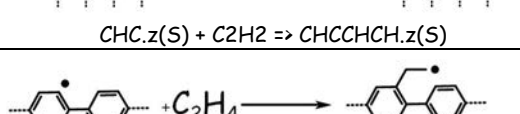
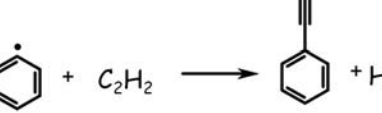
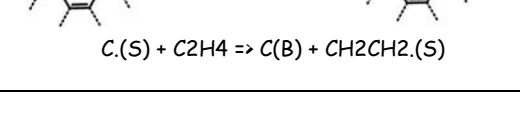
D'où une densité de $\frac{88}{2,50 \cdot 10^{-13}} = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ sites.cm}^{-2}$ [Eq. 5-4]

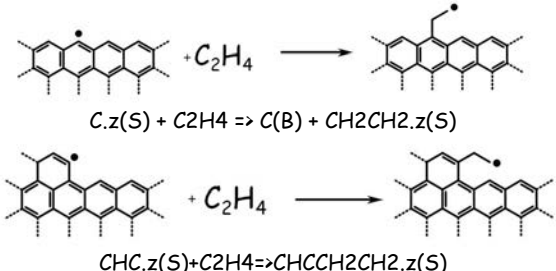
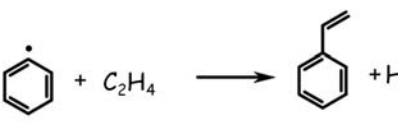
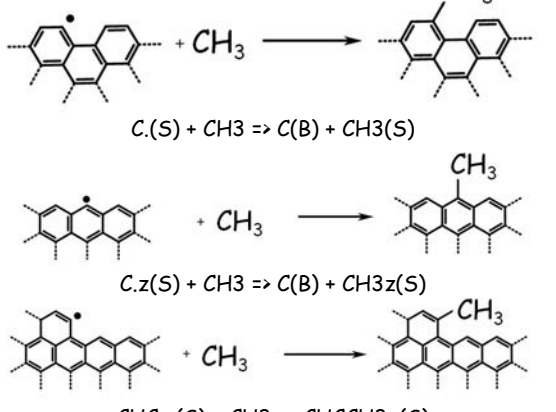
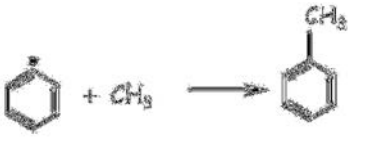
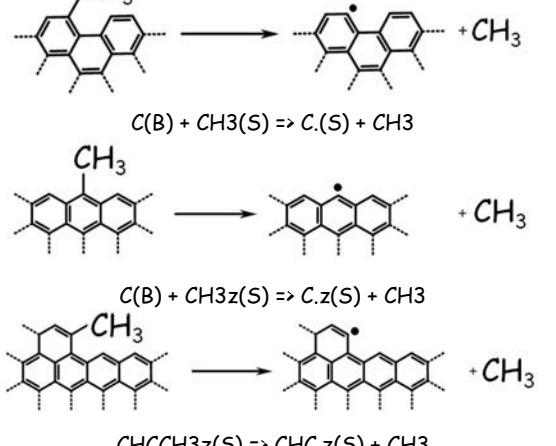
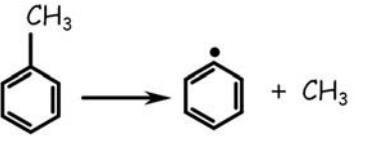
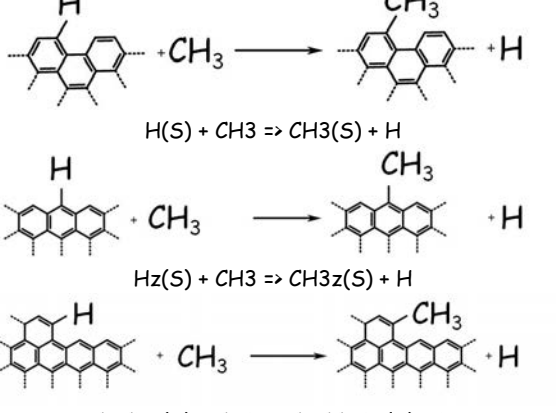
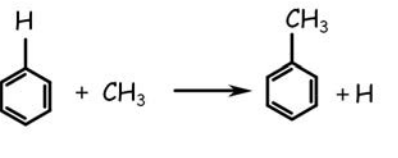
Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur estimée en considérant la croissance simultanée de plusieurs unités structurales de base sur une portion d'un plan de graphène (figure 5-1).

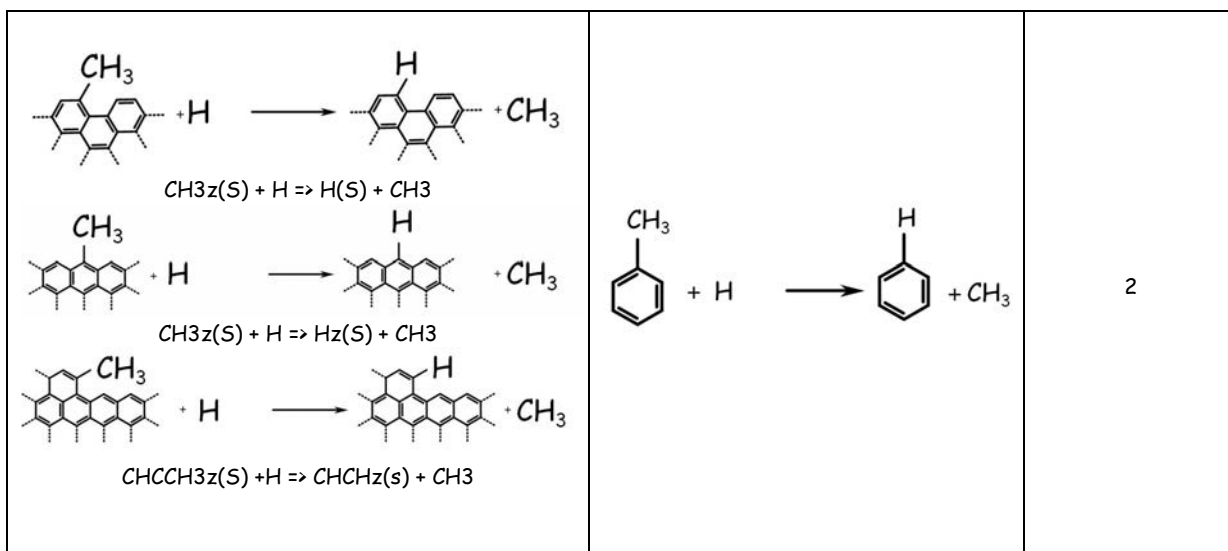
2 / Ajustement de certaines constantes de vitesse

Le mécanisme hétérogène actuel est constitué de 275 réactions élémentaires impliquant 66 espèces de surface. Les paramètres cinétiques d'un petit nombre de réactions sensibles ont été ajustés par un facteur inférieur ou égal à 3. Ce facteur correctif est sensiblement inférieur à l'incertitude sur la valeur des constantes de vitesse (facteur voisin de 10). L'ensemble des réactions de surface dont les facteurs pré-exponentiels ont été ajustés sont présentés dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Ajustement des facteurs pré-exponentiels de quelques réactions clés.

Réaction de surface	Réaction prototype	Ajustement
 $C(B) + H(S) + H \Rightarrow C.(S) + H_2$  $C(B) + H_z(S) + H \Rightarrow C.z(S) + H_2$  $CHCH_z(S) + H \Rightarrow CHC.z(S) + H_2$	 $C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2$	$\frac{1}{2}$
 $C(B) + H(S) + CH_3 \Rightarrow C.(S) + CH_4$  $C(B) + H_z(S) + CH_3 \Rightarrow C.z(S) + CH_4$  $CHCH_z(S) + CH_3 \Rightarrow CHC.z(S) + CH_4$	 $C_6H_6 + CH_3 \rightarrow C_6H_5 + CH_4$	3
 $C.(S) + C_2H_2 \Rightarrow C(B) + CHCH.(S)$  $C.z(S) + C_2H_2 \Rightarrow C(B) + CHCH.z(S)$  $CHC.z(S) + C_2H_2 \Rightarrow CHCCHCH.z(S)$	 $C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5C \equiv CH + H$	$\frac{1}{2}$
 $C.(S) + C_2H_4 \Rightarrow C(B) + CH_2CH_2.(S)$	 $C_6H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + H$	$\frac{1}{2}$

 $C.z(S) + C_2H_4 \Rightarrow C(B) + CH_2CH_2.z(S)$ $CHC.z(S) + C_2H_4 \Rightarrow CHCCH_2CH_2.z(S)$	 $\text{Phenyl radical} + C_2H_4 \rightarrow \text{Styrene} + H$	$\frac{1}{2}$
 $C.(S) + CH_3 \Rightarrow C(B) + CH_3(S)$ $C.z(S) + CH_3 \Rightarrow C(B) + CH_3z(S)$ $CHC.z(S) + CH_3 \Rightarrow CHCCH_3z(S)$	 $\text{Phenyl radical} + CH_3 \rightarrow \text{Toluene}$	3
 $C(B) + CH_3(S) \Rightarrow C.(S) + CH_3$ $C(B) + CH_3z(S) \Rightarrow C.z(S) + CH_3$ $CHCCH_3z(S) \Rightarrow CHC.z(S) + CH_3$	 $\text{Toluene} \rightarrow \text{Phenyl radical} + CH_3$	$\frac{3}{2}$
 $H(S) + CH_3 \Rightarrow CH_3(S) + H$ $H.z(S) + CH_3 \Rightarrow CH_3z(S) + H$ $CHCHz(S) + CH_3 \Rightarrow CHCCH_3z(S) + H$	 $\text{Phenyl radical} + CH_3 \rightarrow \text{Toluene} + H$	2



3 / Validation du mécanisme

La validation du mécanisme est effectuée par confrontations des simulations aux résultats expérimentaux. Dans un premier temps, on s'intéresse à la vitesse de dépôt de pyrocarbone en fonction de l'ensemble des paramètres opératoires étudiés dans le cadre de cette thèse (température, temps de passage, ratio S/V, ajout de benzène, acétylène et hydrogène dans l'alimentation). Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux principales espèces aliphatiques et aromatiques de la phase gazeuse. L'ensemble des paramètres opératoires étudiés dans le cadre de cette thèse est rappelé dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2: Récapitulatif des expérimentations réalisées au laboratoire

					Fractions molaires en entrée du réacteur (%)				
Fig.	Paramètre opératoire étudié	T (°C)	τ (s)	Masse initiale de la préforme (g)	N ₂	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	H ₂	C ₆ H ₆
(a)	Température	900-1050	1	1,3	90	10	0	0	0
(b)	Temps de passage	1000	0,5 - 4	1,3	90	10	0	0	0
(c)	Ratio S / V	1000	1	0,7 - 4,8	87	13	0	0	0
(d)	Température (ajout de benzène dans l'alimentation)	900-1050	1	1,3	89,73	10	0	0	0,27
(e)	Fraction molaire d'acétylène dans l'alimentation	1000	1	1,3	90-82	10	0 - 8	0	0
(f)	Fraction molaire d'hydrogène dans l'alimentation	1000	1	1,3	90-60	10	0	0-30	0

3.1 / Vitesse de dépôt de pyrocarbone

La figure 5-3 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude en fonction de la température. Les conditions opératoires correspondent à la ligne (a) du tableau 5-2.

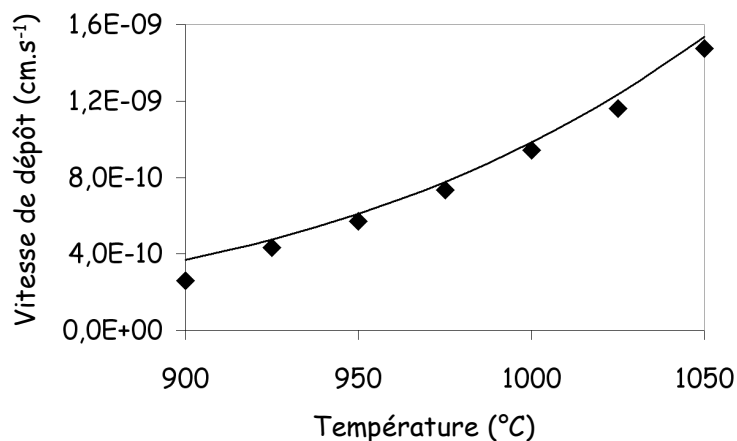


Figure 5-3°: Vitesses de dépôt en fonction de la température

On peut déterminer la « pseudo-énergie » d'activation des réactions de dépôt en traçant le logarithme de la vitesse de formation en fonction de $1/T$ (figure 5-4). On obtient alors une droite de pente $-E_A/R$.

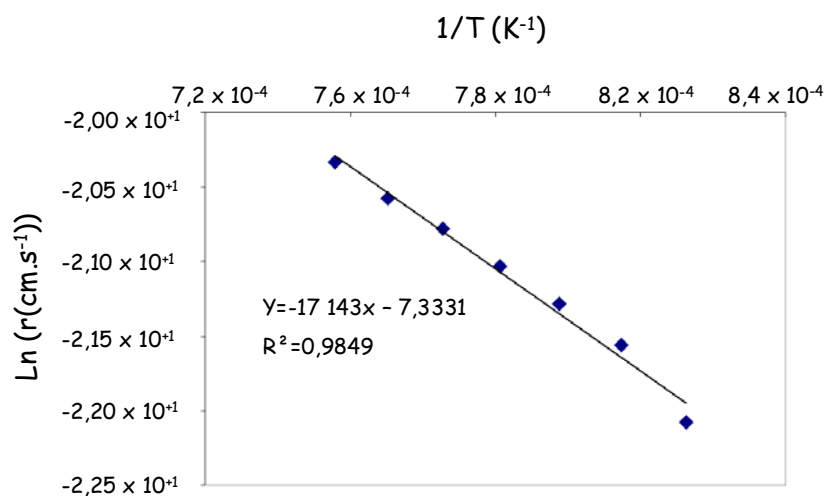


Figure 5-4°: Détermination de la pseudo-énergie d'activation de la réaction de dépôt

En utilisant les valeurs expérimentales obtenues dans le cadre de cette thèse, on obtient une énergie d'activation apparente de la réaction de dépôt égale à 142 kJ.mol^{-1} . Cette valeur n'est pas cohérente avec les valeurs proposées par Tesner [Tesner, 1984], qui obtient une énergie d'activation comprise entre 264 et 272 kJ.mol^{-1} dans le cas de la pyrolyse d'un hydrocarbure linéaire insaturé. La valeur obtenue dans le cadre de cette thèse est beaucoup plus proche de l'intervalle proposé par Tesner pour le dépôt de pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures insaturés ($135 - 155 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Le modèle rend compte de manière quantitative de la vitesse de dépôt en fonction de la température. L'augmentation du flux de formation de pyrocarbone par un facteur 5 entre 900 et 1050 °C est très bien reproduite par le modèle (figure 5-3).

La figure 5-5 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude en fonction du temps de passage. Les conditions opératoires correspondent à la ligne (b) du tableau 5-2.

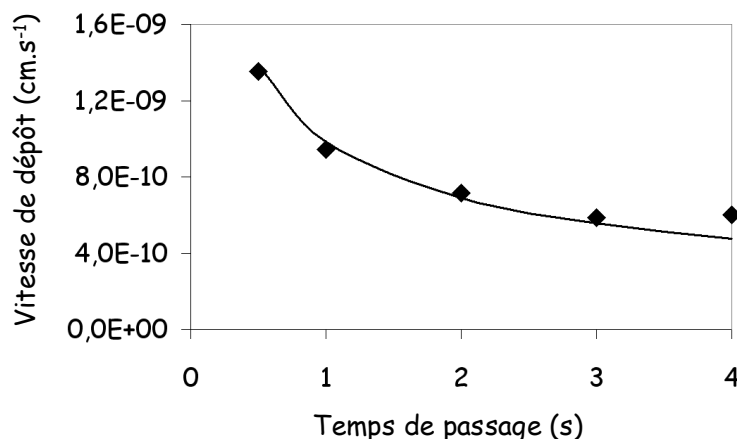


Figure 5-5°: Vitesses de dépôt en fonction du temps de passage

On rappelle que le temps de passage est défini dans le cas d'un réacteur parfaitement agité comme le rapport du volume du réacteur divisé par le débit volumique en entrée. Une augmentation du temps de passage correspond donc à une diminution du flux de carbone en entrée de réacteur. On constate sur la figure 5-5 que la vitesse de dépôt est d'autant plus grande que le débit d'entrée est élevé.

Le modèle rend compte de manière quantitative de la vitesse de dépôt en fonction du temps de passage, particulièrement dans l'intervalle [0,5 - 3s]. La diminution du flux de formation de pyrocarbone par un facteur 2 entre 0,5 et 3 s est très bien reproduite par le modèle.

La figure 5-6 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude en fonction du ratio Surface / Volume. Les conditions opératoires correspondent à la ligne (b) du tableau 5-2.

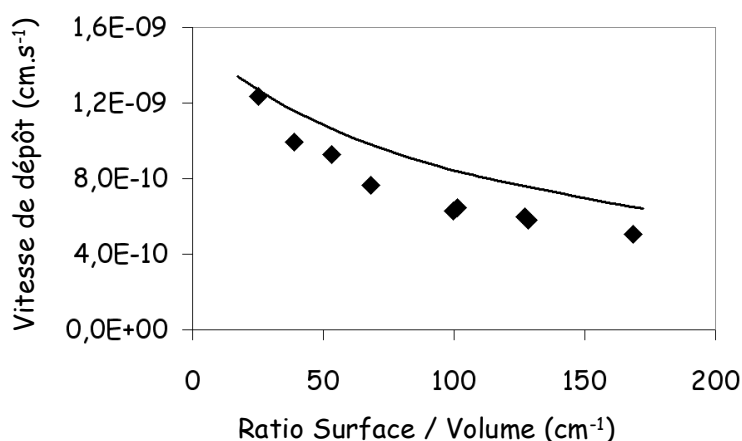


Figure 5-6°: Vitesses de dépôt en fonction du ratio Surface / Volume

Ce travail expérimental réalisé par Ziegler [Ziegler, 2004] confirme les observations expérimentales mentionnées par Antes et al [Antes, 1999] et Hu et al [Hu, 2003].

Le modèle reproduit avec un bon accord qualitatif l'influence du ratio surface/volume. Ainsi, la vitesse expérimentale de dépôt pour un ratio S/V de 170 cm^{-1} est inférieure de 45% à la vitesse expérimentale de dépôt en conditions « standard » ($S/V = 45 \text{ cm}^{-1}$). Par simulation, la diminution de la vitesse relative de dépôt est de 42 % (valeurs très proches). Les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées de vitesse de dépôt sont inférieurs à 20 % dans l'intervalle étudié.

La figure 5-7 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude en fonction de la température, avec une alimentation du réacteur de composition $C_3H_8/C_6H_6/N_2 = 10/0,27/89,73$ (ligne d du tableau 5-2).

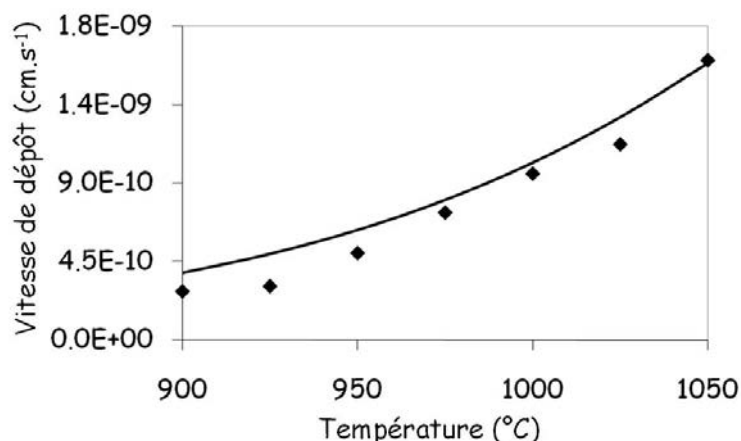


Figure 5-7°: Vitesses de dépôt en fonction de la température (avec ajout de benzène)

On constate tout d'abord que, dans nos conditions, l'ajout de benzène dans l'alimentation a une faible influence sur la vitesse de dépôt par rapport à une alimentation constituée uniquement de propane dilué dans de l'azote. Les figures 5-3 et 5-7 sont en effet très proches. Par simulation, l'ajout de benzène a également une faible influence sur la vitesse de dépôt. Le modèle rend compte de manière quantitative de l'influence de la température sur la vitesse de dépôt pour une alimentation $C_3H_8/C_6H_6/N_2 = 10/0,27/89,73$.

Les modèles globaux de formation de pyrocarbone proposés dans la littérature sont basés sur un dépôt simultané d'espèces légères et de HAP. Vignoles et al considèrent par exemple un dépôt d'acétylène et de benzène, avec des constantes de vitesses des réactions de dépôt sensiblement égales pour les deux espèces considérées [Vignoles, 2004]

En ajoutant du benzène dans l'alimentation et en réalisant une étude entre 900 et 1 050°C, les fractions molaires en espèces légères ne varient pas, tandis que la quantité totale de HAP augmente d'un facteur voisin de 2 dans nos conditions opératoires ($C_3H_8/C_6H_6/N_2 = 10/0,27/89,73$ et $C_3H_8/N_2=10/90$).

Dans tous les cas (avec et sans benzène dans l'alimentation), la quantité de HAP en phase homogène est très inférieure à la quantité d'espèces légères. Nos résultats expérimentaux sont donc cohérents avec le modèle proposé par Vignoles et al [Vignoles, 2004]. Une augmentation, même importante de la quantité de HAP en phase gaz n'a pas d'impact sur la vitesse de dépôt lorsque la phase gazeuse est constituée très majoritairement d'espèces légères.

La figure 5-8 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude avec ajout d'acétylène dans l'alimentation (ligne e du tableau 5-2).

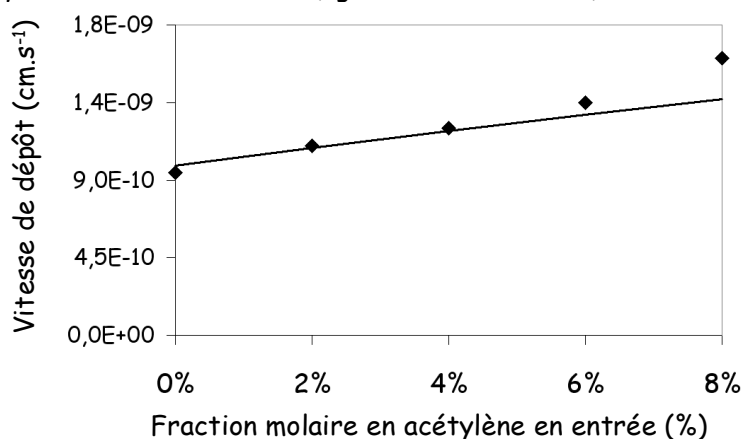


Figure 5-8°: Vitesses de dépôt en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

L'acétylène étant souvent cité dans la littérature comme un précurseur important du pyrocarbone, l'ajout de cette molécule dans l'alimentation du réacteur augmente la vitesse de dépôt. Cette influence est prise en compte de manière quantitative pour des fractions molaires en C_2H_2 en entrée de réacteur comprise entre 0 et 6 %. Pour une fraction molaire en acétylène dans l'alimentation égale à 8 %, on observe un bon accord qualitatif entre les vitesses de dépôts expérimentales et simulées, avec un faible écart relatif entre les valeurs (environ 20%).

La figure 5-9 confronte la vitesse de dépôt de pyrocarbone expérimentale pour une étude avec ajout d'hydrogène dans l'alimentation (ligne f du tableau 5-2).

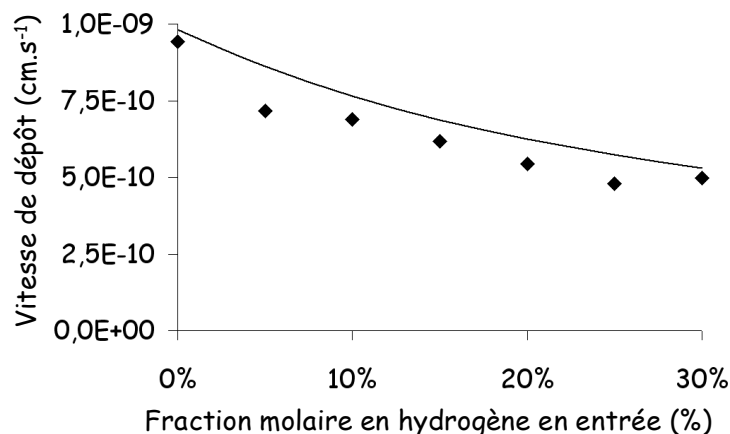


Figure 5-9°: Vitesses de dépôt en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

On observe un effet inhibiteur de l'hydrogène sur la vitesse de dépôt. Ces observations expérimentales sont cohérentes avec les données disponibles dans la littérature. Ainsi, Li et al [Li, 2008] proposent un modèle de dépôt à partir de trois espèces avec prise en compte d'une fonction « inhibition hydrogène » pour chacun des précurseurs considérés.

La diminution du flux de formation de pyrocarbone lorsque l'on augmente la fraction de cette espèce inhibitrice dans l'alimentation du réacteur est prise en compte de manière tout à fait satisfaisante par le modèle.

En conclusion, le mécanisme cinétique hétéro-homogène reproduit de manière quantitative la vitesse de dépôt de pyrocarbone pour un grand nombre de paramètres expérimentaux (température, temps de passage, ratio S/V, ajout de benzène, acétylène et hydrogène dans l'alimentation).

Les résultats obtenus expérimentalement sont également cohérents avec les travaux de la littérature pour chaque paramètre opératoire étudié dans le cadre de ce travail.

3.2 / Composition de la phase gazeuse

3.2.1 / Fractions molaires en espèces légères

La phase gazeuse est constituée principalement d'espèces légères telles que l'hydrogène et les hydrocarbures linéaires contenant de 1 à 3 atomes de carbone. En effet, la somme des flux massiques de ces espèces en sortie de réacteur constitue 93 % du flux massique total de sortie. Les figures 5-10 à 5-17 présentent l'évolution des fractions molaires en hydrogène, méthane, acétylène, éthylène, éthane, propyne, propène et propadiène pour l'ensemble des expérimentations réalisées au laboratoire.

Les différents symboles utilisés dans les figures 5-10 à 5-17 sont les suivants :

- △ Résultats expérimentaux sans préforme
- ◆ Résultats expérimentaux avec préforme
- Résultats de simulation sans préforme
- Résultats de simulation avec préforme

Fraction molaire en hydrogène

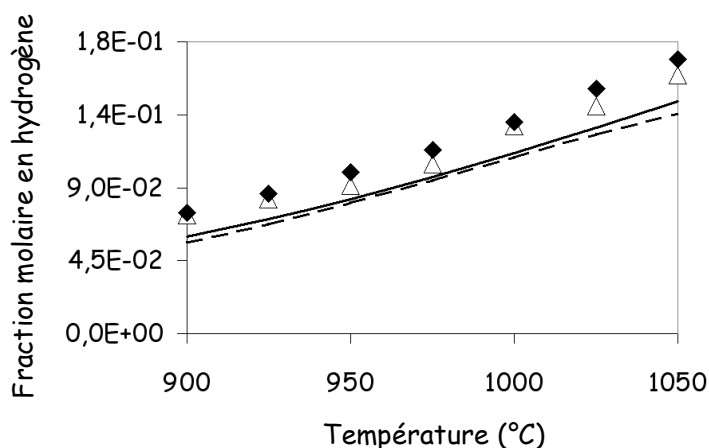


Figure 5-10a : Fraction molaire en hydrogène en fonction de la température

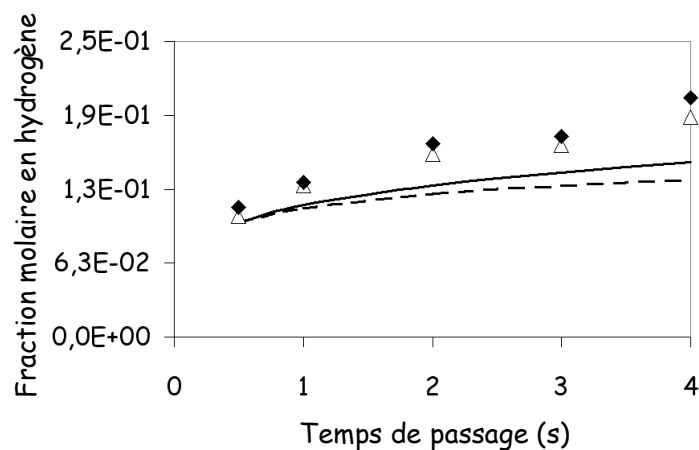


Figure 5-10b : Fraction molaire en hydrogène en fonction du temps de passage

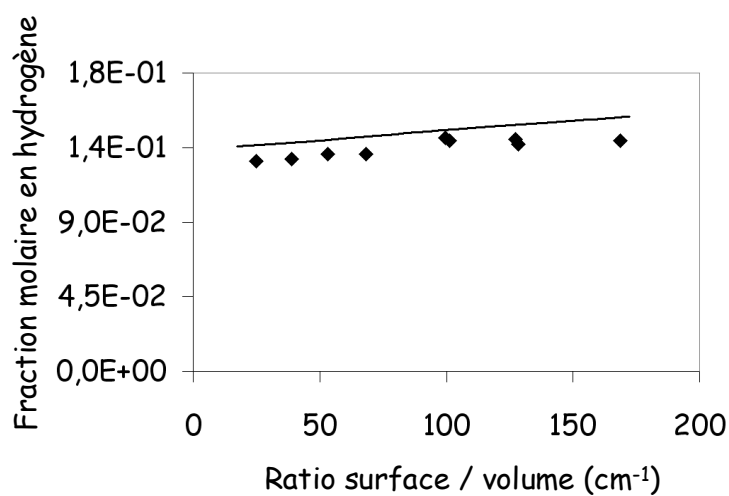


Figure 5-10c : Fraction molaire en hydrogène en fonction du ratio surface / volume

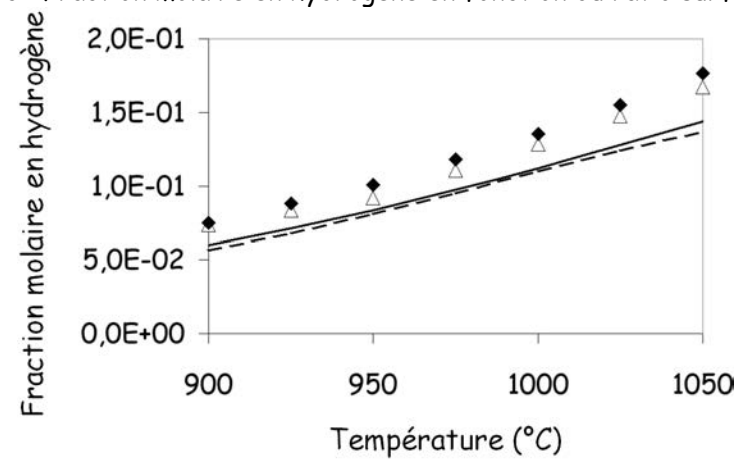


Figure 5-10d : Fraction molaire en hydrogène en fonction de la température (ajout de benzène)

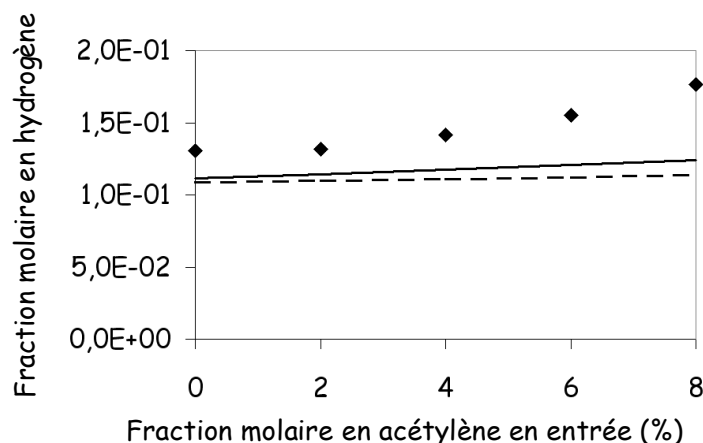


Figure 5-10e : Fraction molaire en hydrogène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

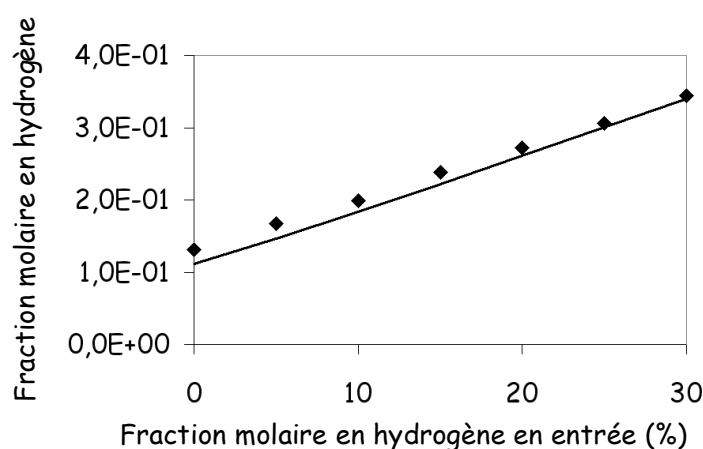


Figure 5-10f : Fraction molaire en hydrogène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Les fractions molaires en hydrogène sont reproduites de manière quantitative dans l'ensemble des conditions opératoires étudiées dans le cadre de cette thèse. L'augmentation de la température et du temps de passage conduit à une maturation plus importante de la phase gazeuse. Les espèces carbonées ont alors un ratio C/H qui tend à diminuer, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la fraction molaire en H_2 en phase homogène. L'influence (faible) du ratio surface/volume est liée aux réactions de métathèse en surface du pyrocarbone, qui permettent de créer des sites radicalaires réactifs à partir d'une espèce hydrogénée. La faible influence des ajouts d'acétylène et de benzène sur la fraction molaire en H_2 peut s'expliquer par le fait que l'ajout de ces précurseurs de pyrocarbone dans la phase gazeuse a peu d'influence sur les réactions de création (par β -scissions) et de consommation (métathèses) des radicaux H.

Enfin, le modèle permet de rendre compte de l'influence de la présence d'une préforme dans le réacteur sur la composition de la phase gazeuse. En effet, la fraction molaire en hydrogène augmente lorsque l'on introduit des fibres de carbone dans le réacteur par rapport à une expérimentation réalisée en conditions- purement homogène. Cette augmentation est due à des réactions de métathèse en surface impliquant des radicaux H et plus globalement au dépôt de pyrocarbone qui libère de l'hydrogène.

Fraction molaire en méthane

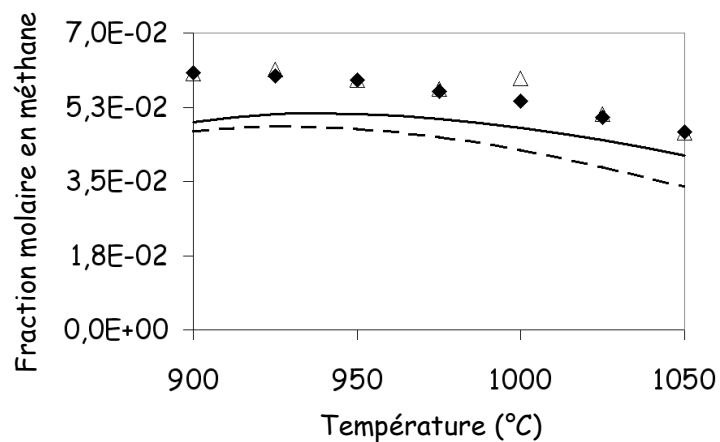


Figure 5-11a : Fraction molaire en méthane en fonction de la température

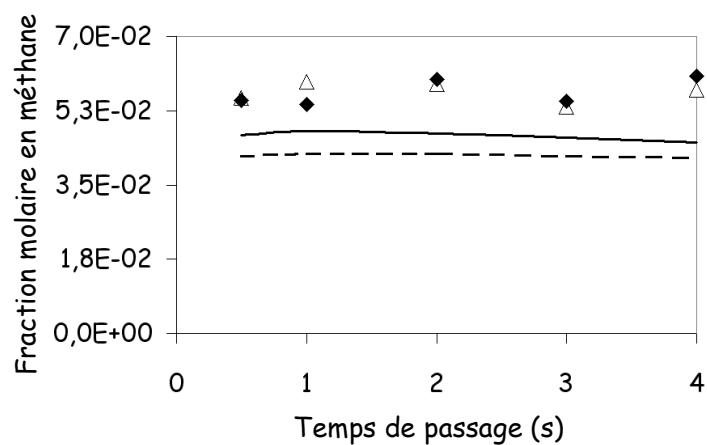


Figure 5-11b : Fraction molaire en méthane en fonction du temps de passage

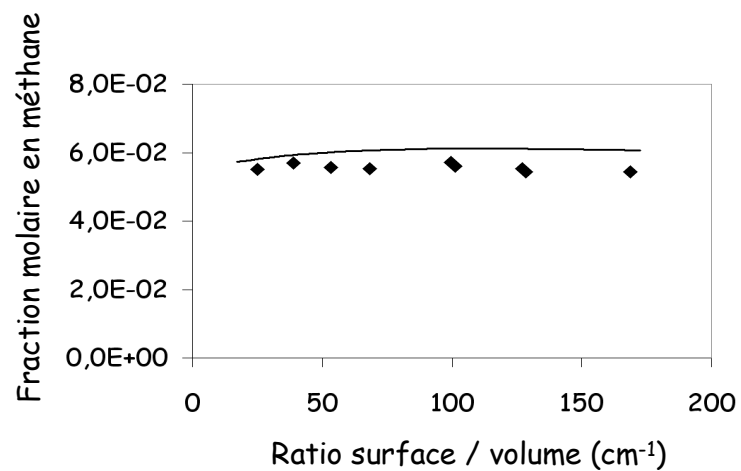


Figure 5-11c : Fraction molaire en méthane en fonction du ratio surface / volume

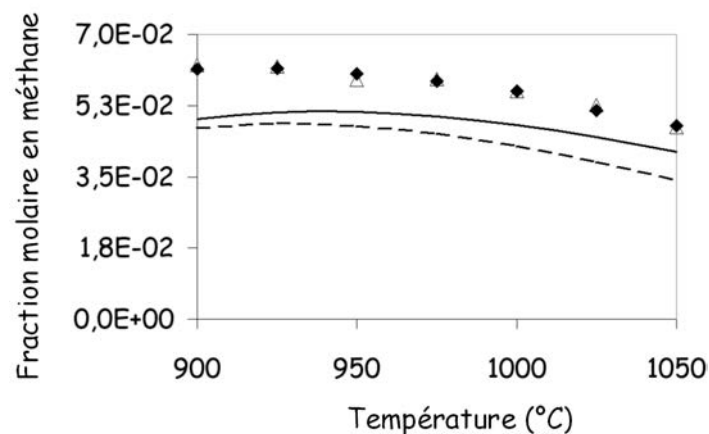


Figure 5-11d : Fraction molaire en méthane en fonction de la température (ajout de benzène)

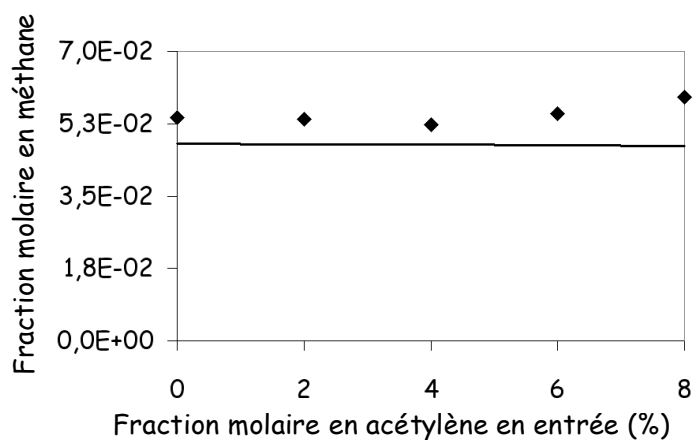


Figure 5-11e : Fraction molaire en méthane en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

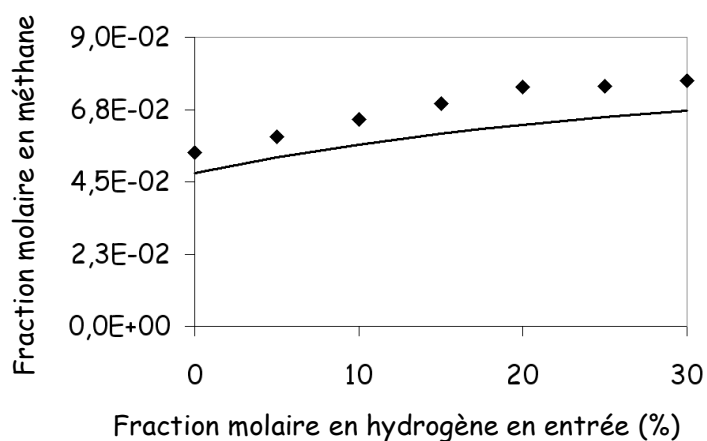


Figure 5-11f : Fraction molaire en méthane en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Dans nos conditions opératoires, la fraction molaire en méthane est liée aux vitesses de la réaction de métathèse entre un radical méthyle et une molécule d'hydrogène dans les sens direct et inverses. Globalement, l'augmentation du flux de la réaction $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}$ en fonction des conditions opératoires est compensée par la variation du flux de la réaction

$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$. Le flux de formation de méthane dépend donc peu des conditions opératoires, ce qui conduit à une fraction molaire en CH_4 méthane relativement constante lorsque l'on s'intéresse à l'influence de la température, du temps de passage, du ratio S/V ou des ajouts de benzène et d'acétylène. Lorsque l'on ajoute de l'hydrogène dans l'alimentation, on favorise en revanche la réaction entre un radical méthyle et une molécule de H_2 par rapport à la métathèse dans le sens inverse, ce qui se traduit par une augmentation de la fraction molaire en CH_4 .

Le modèle reproduit de manière quantitative la variation de la fraction molaire en méthane dans l'ensemble des conditions opératoires. On constate cependant par simulation une diminution de la fraction en CH_4 en présence de préforme (par rapport aux conditions purement homogènes) légèrement surestimée par rapport aux résultats expérimentaux.

Fraction molaire en éthylène

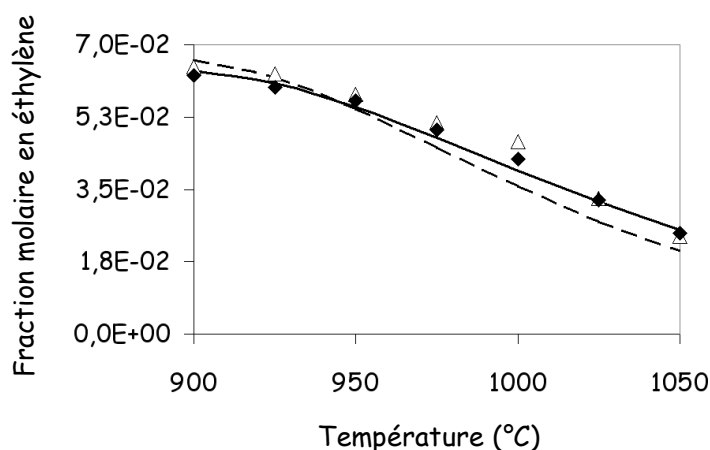


Figure 5-12a : Fraction molaire en éthylène en fonction de la température

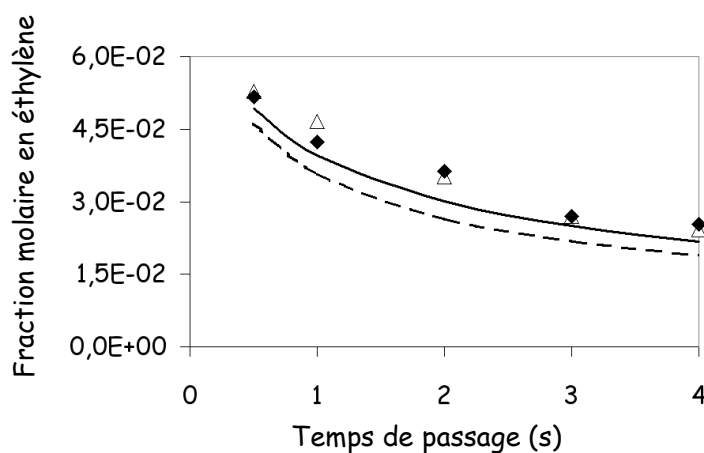


Figure 5-12b : Fraction molaire en éthylène en fonction du temps de passage

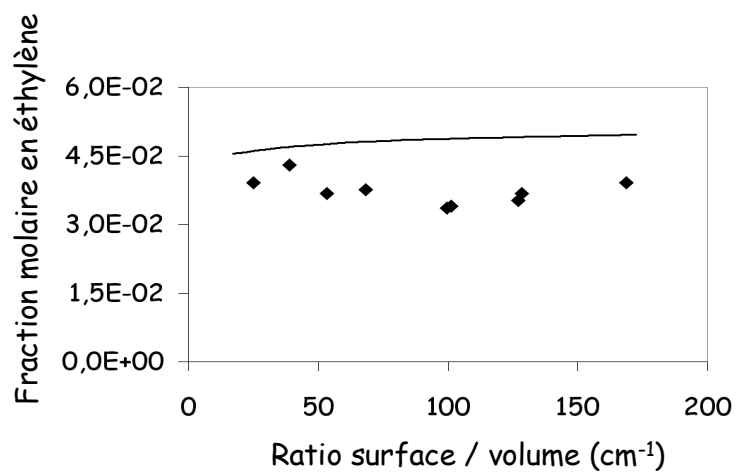


Figure 5-12c : Fraction molaire en éthylène en fonction du ratio surface / volume

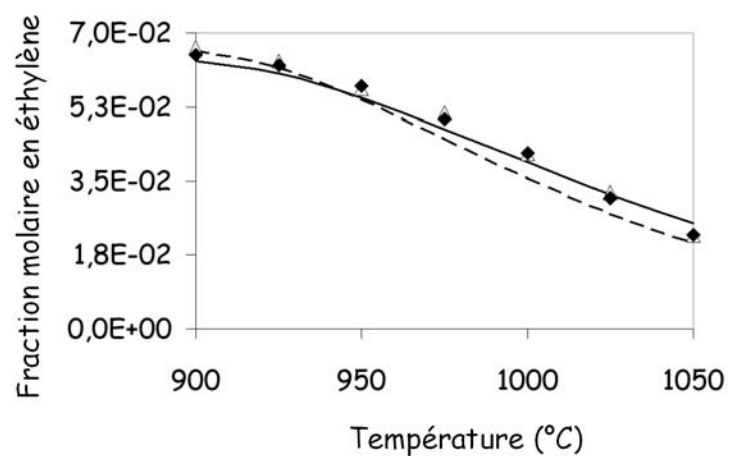


Figure 5-12d : Fraction molaire en éthylène en fonction de la température (ajout de benzène)

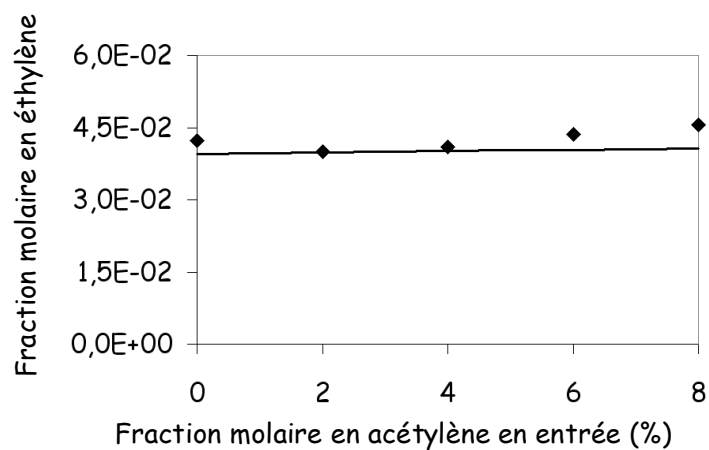


Figure 5-12e : Fraction molaire en éthylène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

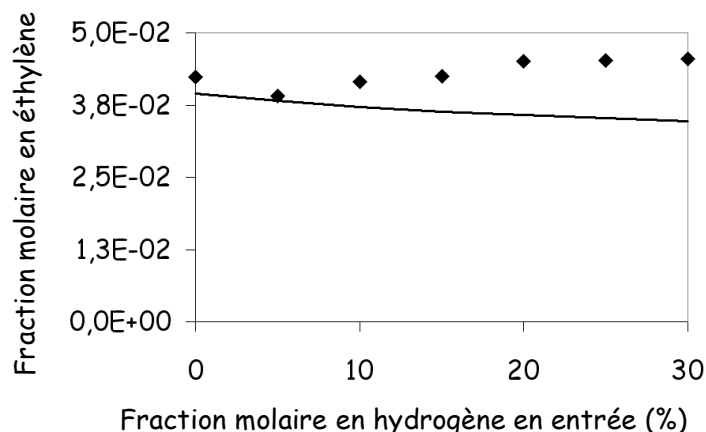


Figure 5-12f : Fraction molaire en éthylène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

L'éthylène est formé par β -scission à partir d'un radical C_2H_5 (issu de la réaction d'amorçage du propane) ou d'un radical nC_3H_7 (issu d'une réaction de métathèse sur C_3H_8 par un radical hydrogène ou méthyle). Etant donné que le propane est entièrement consommé dans nos conditions opératoires, le flux de formation d'éthylène ne dépend ainsi quasiment pas des conditions opératoires. En revanche, les flux des réactions de consommation de cette molécule par métathèse (formant un radical C_2H_3) sont d'autant plus importants que la température ou le temps de passage sont élevés. Les diminutions de la fraction molaire en éthylène entre 900 et 1050 °C et entre 0,5 et 4 secondes sont prises en compte de manière quantitative par le modèle. La fraction molaire en C_2H_4 varie en revanche peu lorsque l'on ajoute de l'acétylène ou de l'hydrogène dans l'alimentation, étant donné la faible influence de ces deux molécules sur les flux de consommation d'éthylène.

Fraction molaire en acétylène

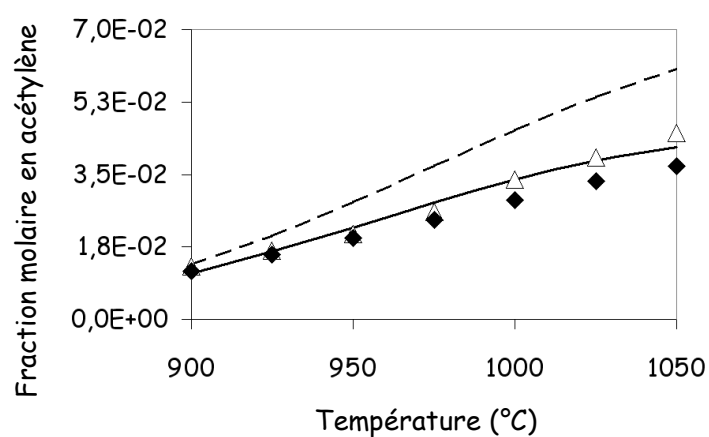


Figure 5-13a : Fraction molaire en acétylène en fonction de la température

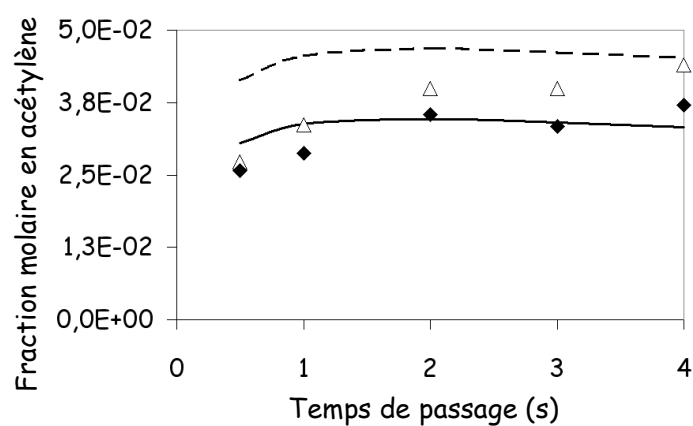


Figure 5-13b : Fraction molaire en acétylène en fonction du temps de passage

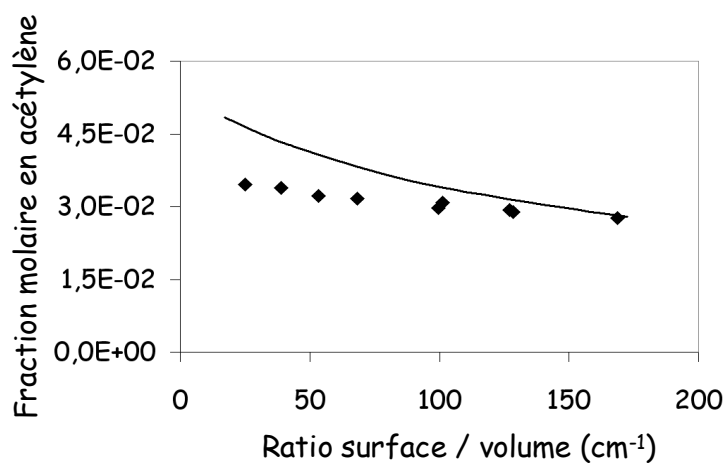


Figure 5-13c : Fraction molaire en acétylène en fonction du ratio surface / volume

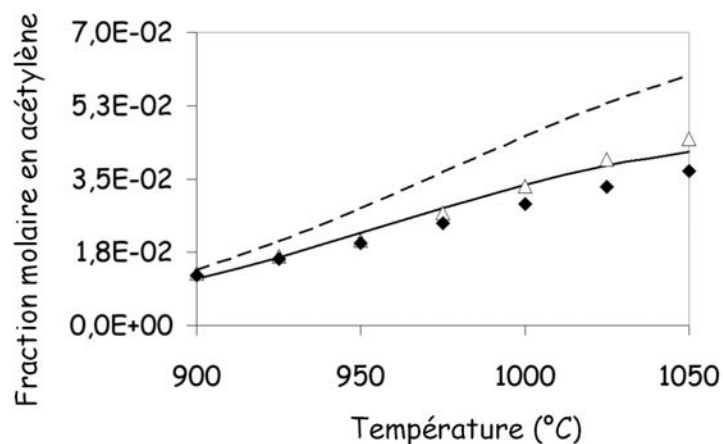


Figure 5-13d : Fraction molaire en acétylène en fonction de la température (ajout de benzène)

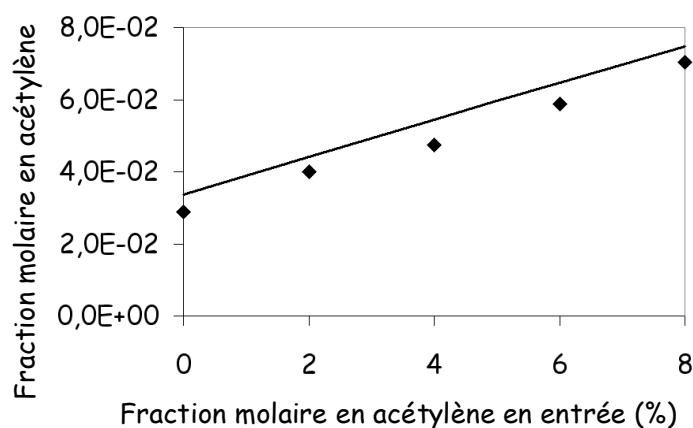


Figure 5-13e : Fraction molaire en acétylène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

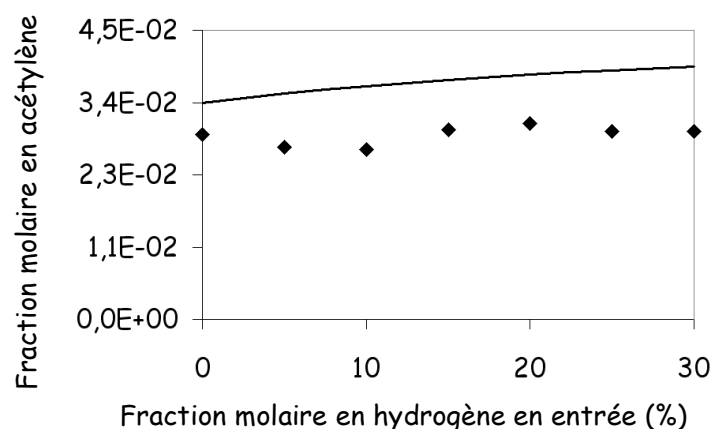


Figure 5-13f : Fraction molaire en acétylène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

L'acétylène est une molécule relativement peu réactive. En effet, le flux total de consommation de C_2H_2 est environ égal au tiers du flux de formation de cette espèce pour une température de $1050^{\circ}C$. Par conséquent, la somme des fractions molaires des deux espèces insaturées en C_2 (acétylène et éthylène) dépend peu des conditions opératoires. L'augmentation

de la température et du temps de passage conduisent à une augmentation de la fraction molaire en C_2H_2 , soit une tendance inverse par rapport à la fraction molaire en éthylène en fonction de ces deux paramètres opératoires, ce qui est logique puisque C_2H_2 est formé à partir de C_2H_4 .

Fraction molaire en éthane

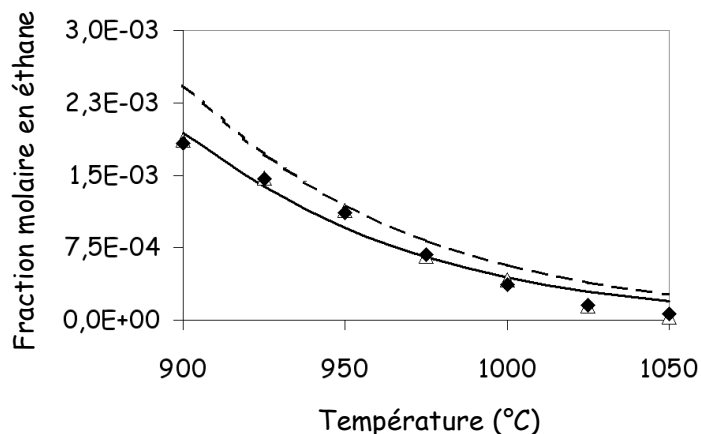


Figure 5-14a : Fraction molaire en éthane en fonction de la température

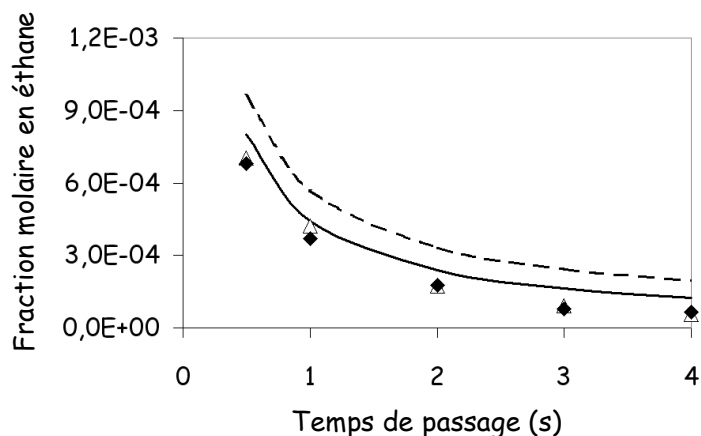


Figure 5-14b : Fraction molaire en éthane en fonction du temps de passage

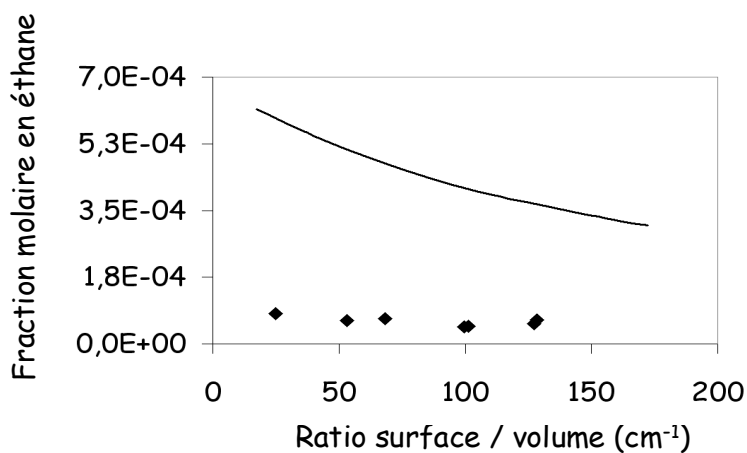


Figure 5-14c : Fraction molaire en éthane en fonction du ratio surface / volume

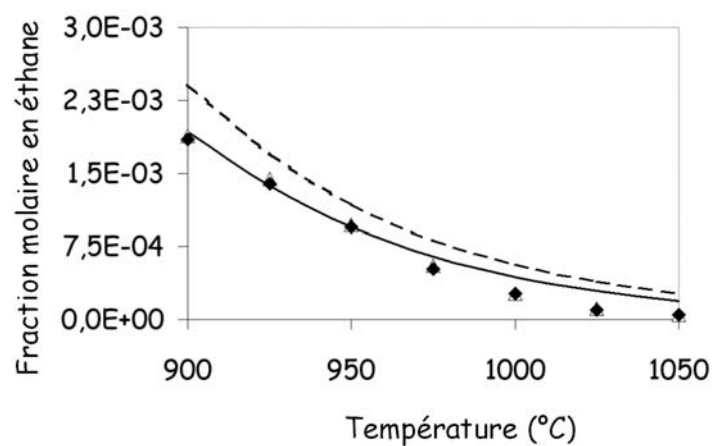


Figure 5-14d : Fraction molaire en éthane en fonction de la température (ajout de benzène)

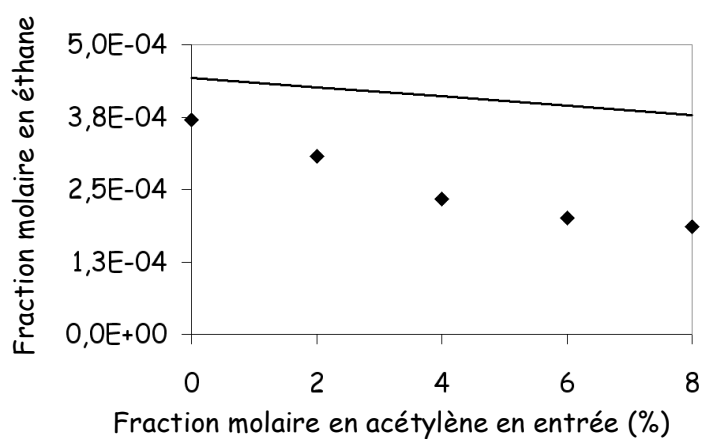


Figure 5-14e : Fraction molaire en éthane en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

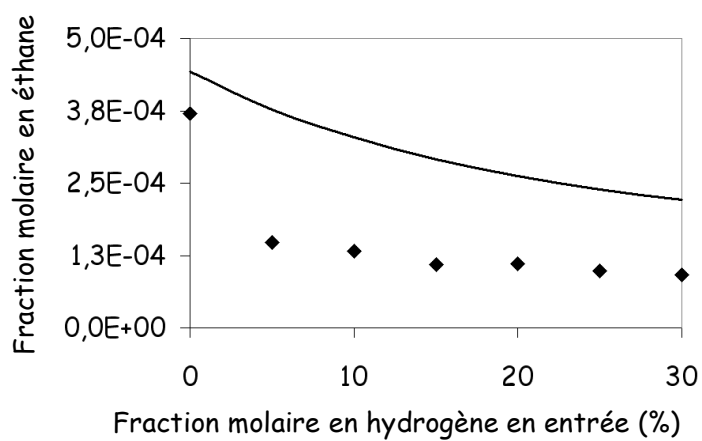


Figure 5-14f : Fraction molaire en éthane en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

L'éthane est une molécule formée par réaction de terminaison entre deux radicaux méthyles. Lorsque l'on augmente la température et le temps de passage, on favorise la consommation de cette espèce par des réactions de métathèse, qui forment un radical C_2H_5 se décomposant en éthylène par β -scission. La diminution de la fraction molaire en éthane lorsque l'on augmente ces deux paramètres (900 à 1 050°C et 0,5 à 4 s) est prise en compte de manière quantitative par le modèle. L'influence du ratio S/V et des ajouts d'acétylène et d'hydrogène sont pris en compte par la mécanique cinétique de manière qualitative uniquement.

Fraction molaire en propène

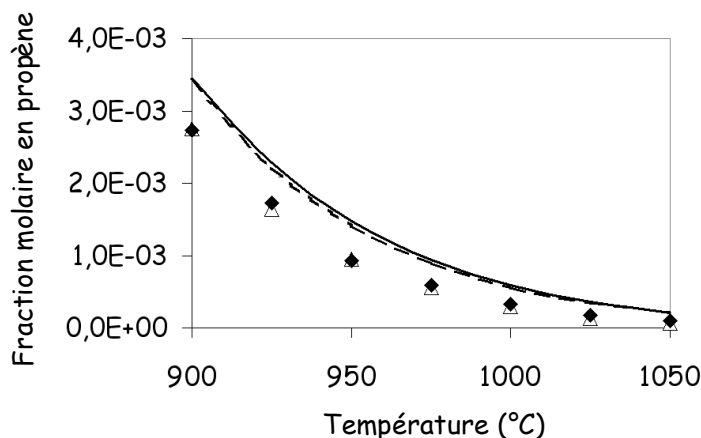


Figure 5-15a : Fraction molaire en propène en fonction de la température

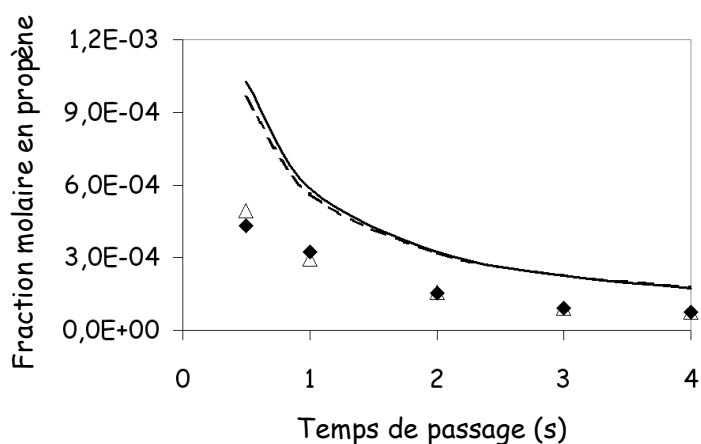


Figure 5-15b : Fraction molaire en propène en fonction du temps de passage

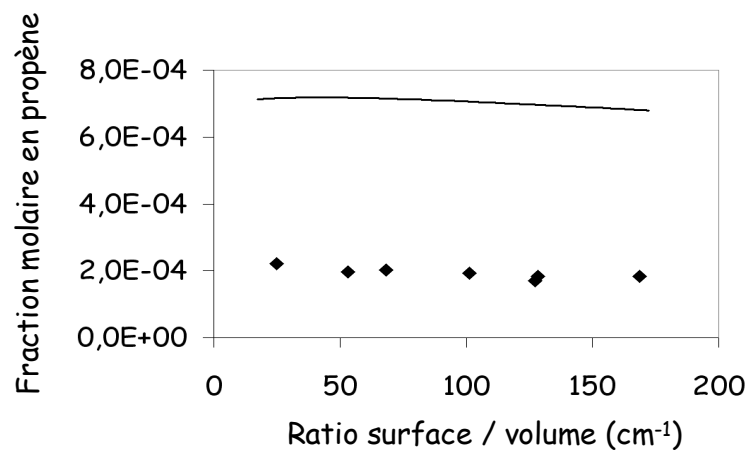


Figure 5-15c : Fraction molaire en propène en fonction du ratio surface / volume

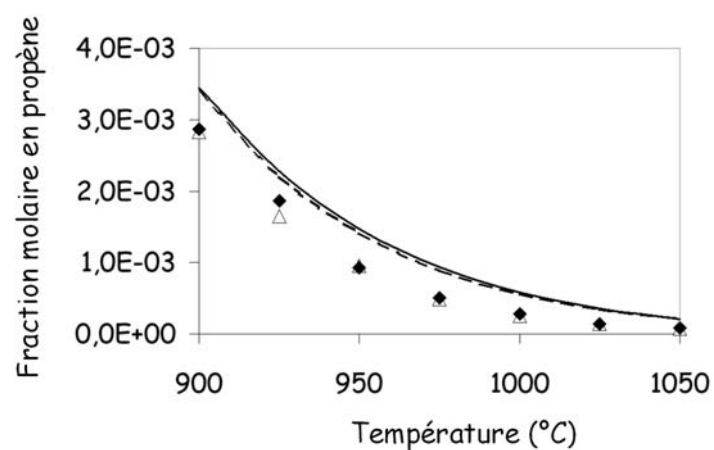


Figure 5-15d : Fraction molaire en propène en fonction de la température (ajout de benzène)

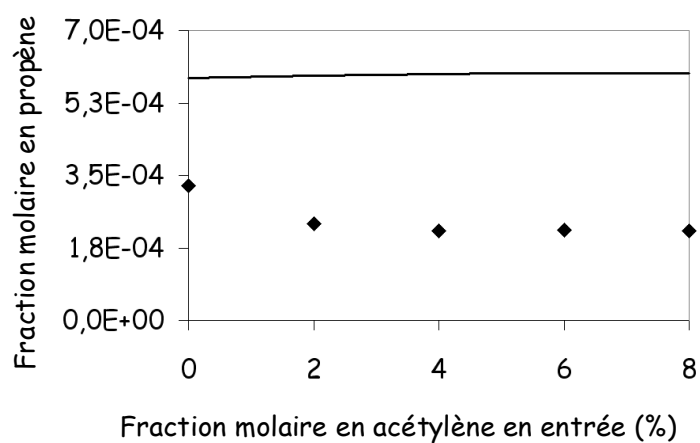


Figure 5-15e : Fraction molaire en propène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

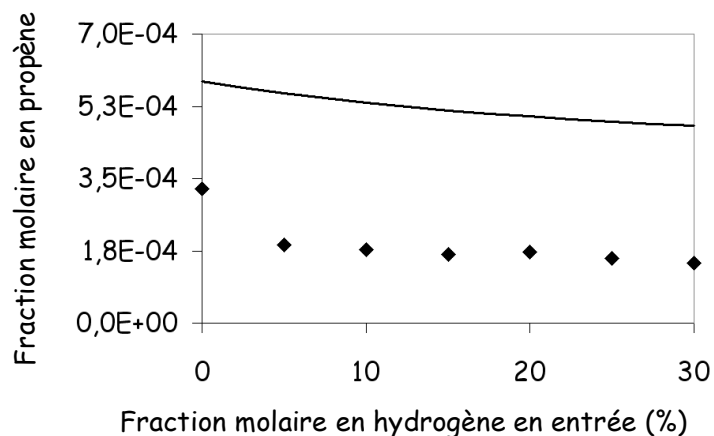


Figure 5-15f : Fraction molaire en propène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

La fraction molaire de propène est reproduite de manière semi quantitative pour l'ensemble des paramètres opératoires étudiés dans le cadre de cette thèse. Les paramètres ayant la plus grande influence sur les fractions molaires en propyne sont la température et le temps de passage. Le propène est formé par réaction de β -scission à partir d'un radical nC_3H_7 , lui-même produit par une réaction de métathèse impliquant le propane. En augmentant la température ou le temps de passage, on favorise fortement la consommation de C_3H_8 par amorçage plutôt que par métathèse. Le flux de formation de radicaux nC_3H_7 décroît donc entre 900 et 1 050°C et entre 0,5 et 4 secondes, ce qui conduit à une diminution de la fraction molaire en propène. Les ajouts d'acétylène et d'hydrogène n'ont en revanche que peu d'influence sur les flux de formation et de consommation de propène.

Fraction molaire en propyne

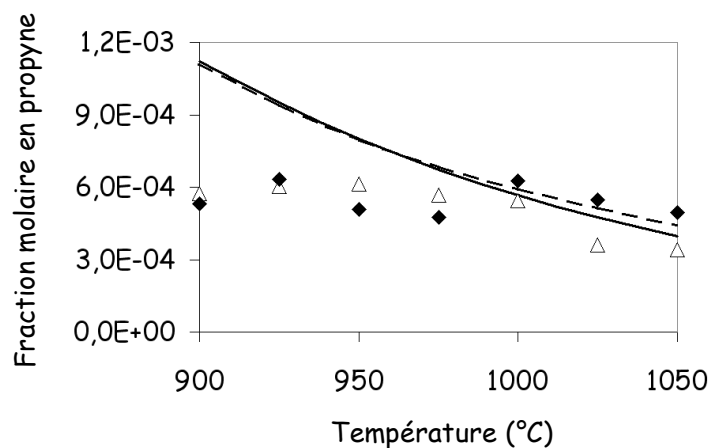


Figure 5-16a : Fraction molaire en propyne en fonction de la température

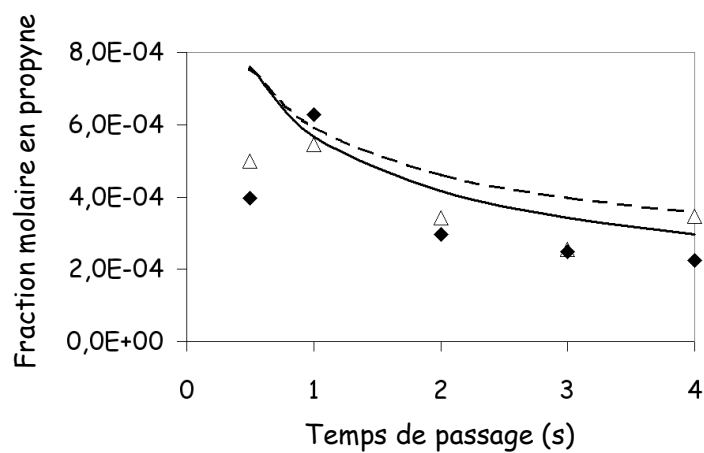


Figure 5-16b : Fraction molaire en propyne en fonction du temps de passage

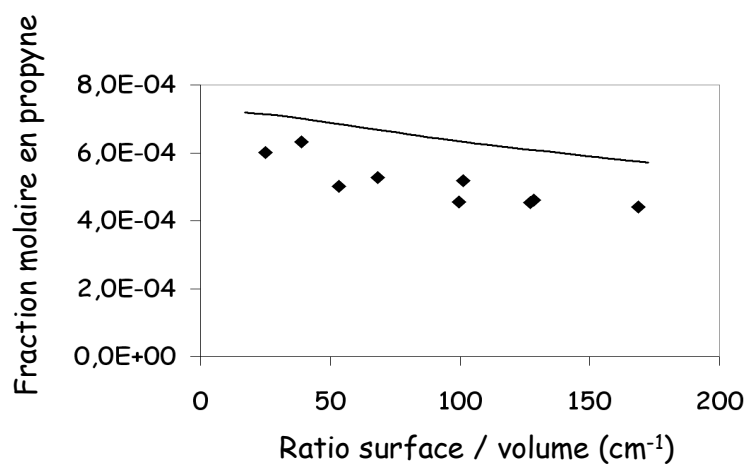


Figure 5-16c : Fraction molaire en propyne en fonction du ratio surface / volume

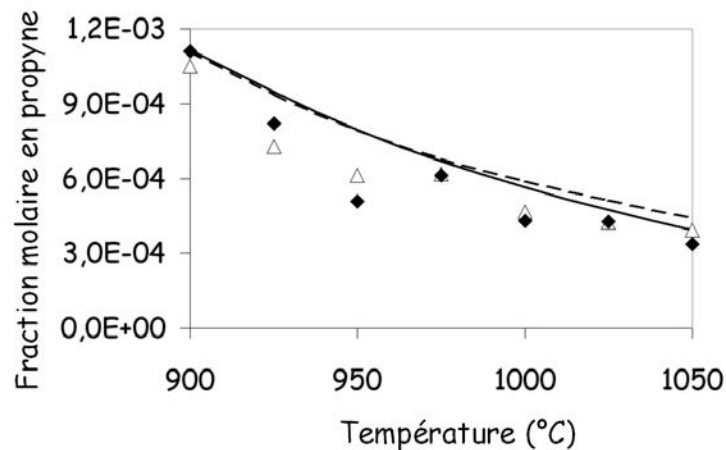


Figure 5-16d : Fraction molaire en propyne en fonction de la température (ajout de benzène)

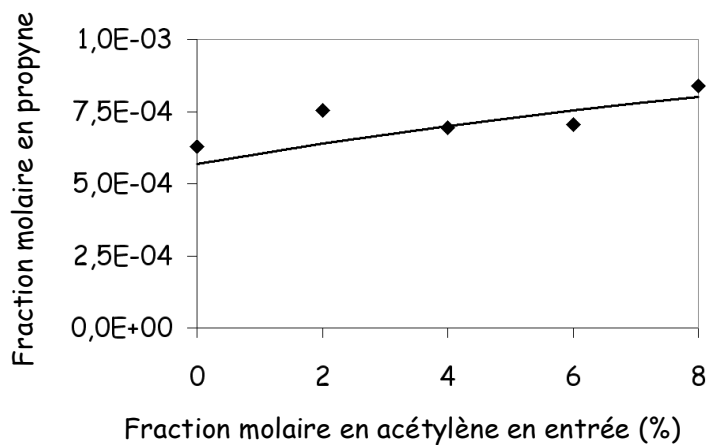


Figure 5-16e : Fraction molaire en propyne en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

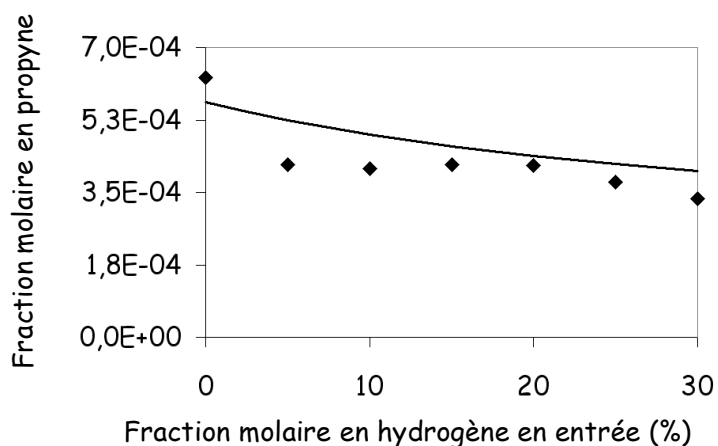


Figure 5-16f : Fraction molaire en propyne en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Les fractions molaires en propyne sont reproduites de manière semi-quantitative. Comme pour le propène, les deux paramètres ayant la plus forte influence sur la quantité de propyne en phase gazeuse sont la température et le temps de passage.

Fraction molaire en propadiène

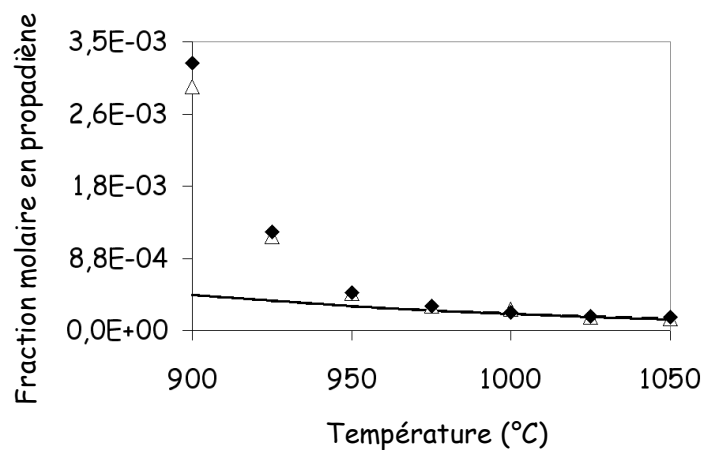


Figure 5-17a : Fraction molaire en propadiène en fonction de la température

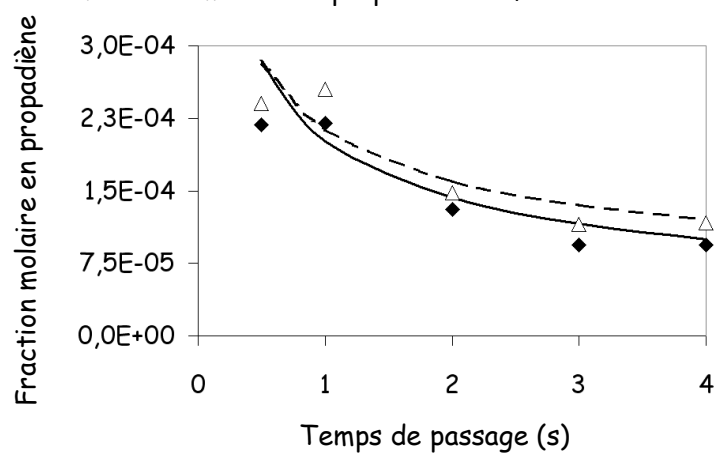


Figure 5-17b : Fraction molaire en propadiène en fonction du temps de passage

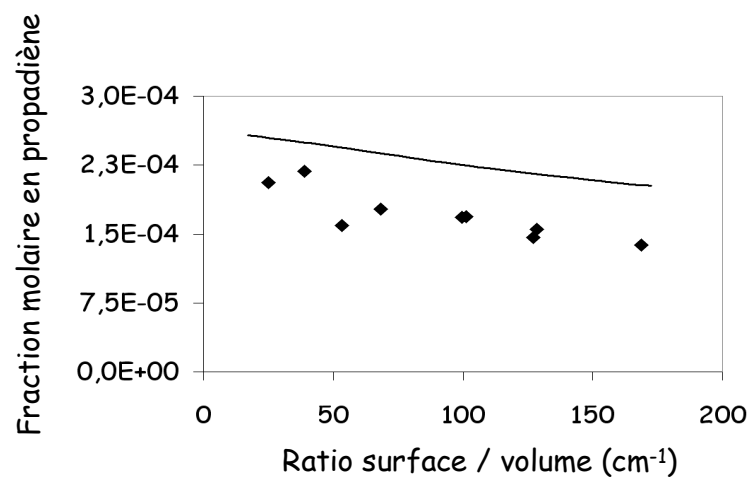


Figure 5-17c : Fraction molaire en propadiène en fonction du ratio surface / volume

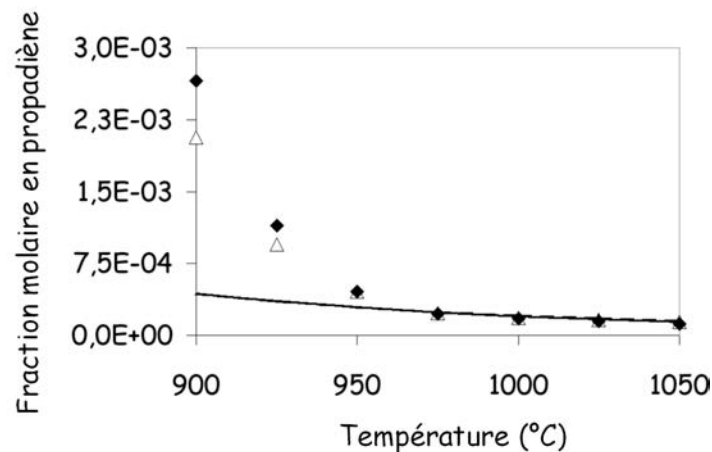


Figure 5-17d : Fraction molaire en propadiène en fonction de la température (ajout de benzène)

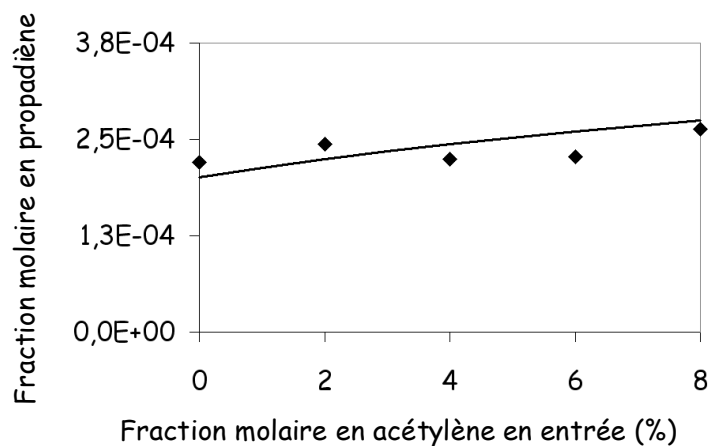


Figure 5-17e : Fraction molaire en propadiène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

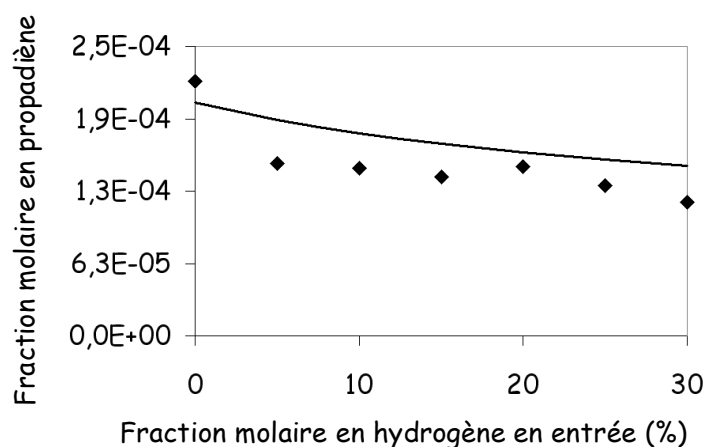


Figure 5-17f : Fraction molaire en propadiène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Le propadiène est, comme le propyne, une molécule formée à partir de propène par une réaction de métathèse suivie d'une β -scission. Les deux paramètres les plus influents sur la fraction molaire en propadiène sont donc, comme dans les deux cas précédents, la température

et le temps de passage (décroissance de la fraction molaire quand un de ces deux paramètres augmente).

En conclusion, le modèle cinétique hétéro-homogène permet de rendre compte quantitativement des fractions molaires des principales espèces aliphatiques de la phase gazeuse pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées au laboratoire.

On observe, en particulier, un très bon accord pour les fractions molaires en hydrogène, méthane, acétylène et éthylène dans l'ensemble des conditions opératoires. La somme des flux massique en sortie du réacteur pour ces quatre espèces correspond à 90 % du flux massique total en sortie.

Pour le propyne et le propadiène, on a un très bon accord quantitatif pour des températures supérieures ou égales à 950 °C. Pour l'éthane, on a un bon accord quantitatif pour l'ensemble des conditions opératoires à l'exception de l'étude relative à l'influence du ratio surface / volume (figure 5-14c, accord qualitatif seulement). La fraction molaire en propène est également qualitativement bien estimée. Pour certaines expériences, il y a un écart relativement important entre les résultats expérimentaux et la modélisation, en particulier pour l'étude de l'influence du ratio S / V et de l'ajout d'hydrogène dans l'alimentation. Toutefois, les tendances sont bien respectées.

Le modèle cinétique représente correctement l'influence de la présence d'une préforme dans le réacteur sur la composition de la phase gazeuse pour l'ensemble des espèces présentées dans les figures 5-10 à 5-17. L'augmentation de la fraction molaire en hydrogène en présence de préforme par rapport à une expérimentation réalisée sans fibres de carbone dans le réacteur est correctement estimée par le modèle. La diminution de la fraction molaire en propène en présence de préforme est également quantitativement bien représentée. Pour les autres espèces (méthane, éthane, propyne, propadiène, propène), la présence d'une préforme dans le réacteur a une faible influence sur les fractions molaires en phase gazeuse.

3.2.2 / Fractions molaires en espèces lourdes

Les figures 5-18 à 5-23 présentent les fractions molaires des 6 principales espèces aromatiques et polyaromatiques en phase gazeuse pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées au laboratoire. Les différentes figures (a à g) correspondent aux conditions opératoires décrites dans le tableau 5-2.

Fraction molaire en benzène

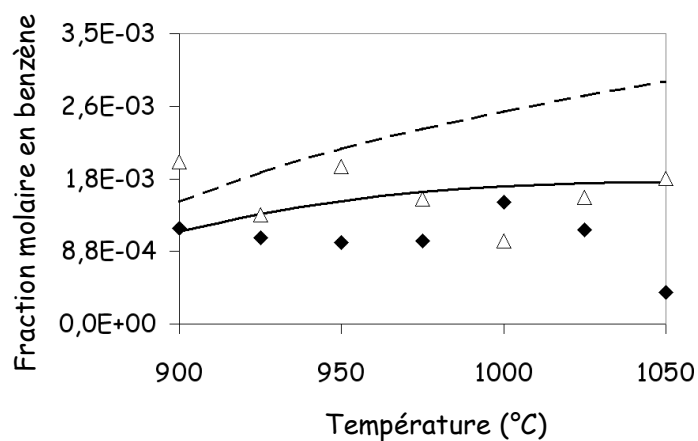


Figure 5-18a : Fraction molaire en benzène en fonction de la température

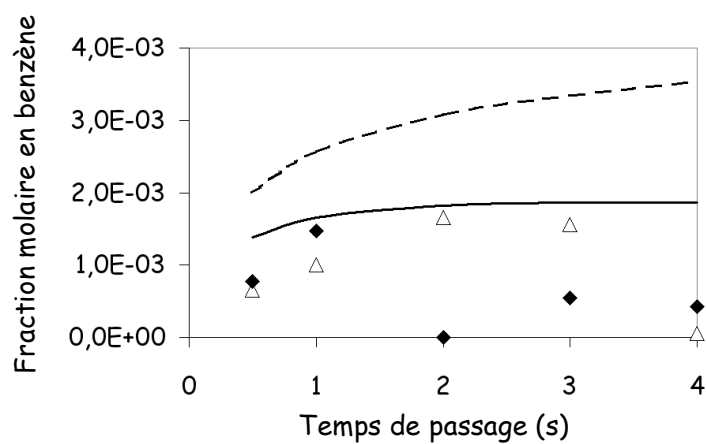


Figure 5-18b : Fraction molaire en benzène en fonction du temps de passage

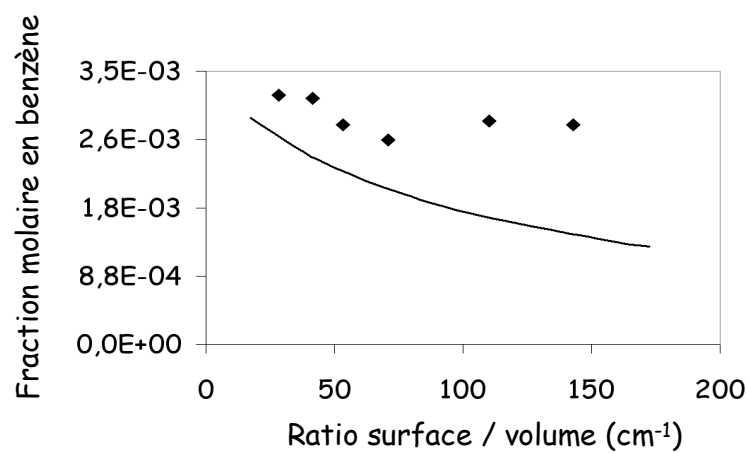


Figure 5-18c : Fraction molaire en benzène en fonction du ratio surface / volume

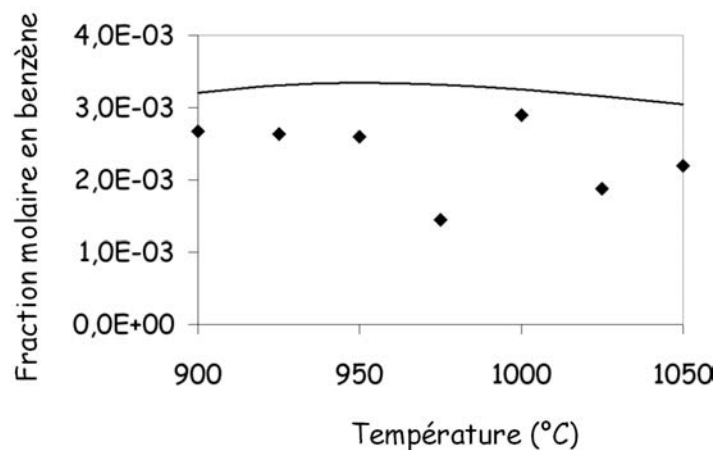


Figure 5-18d : Fraction molaire en benzène en fonction de la température (ajout de benzène)

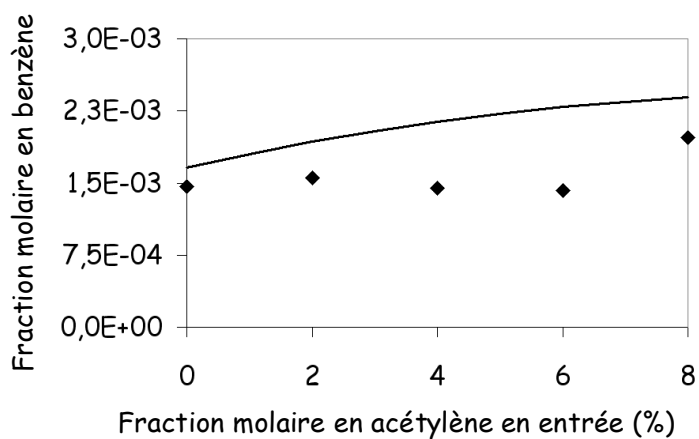


Figure 5-18e: Fraction molaire en benzène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

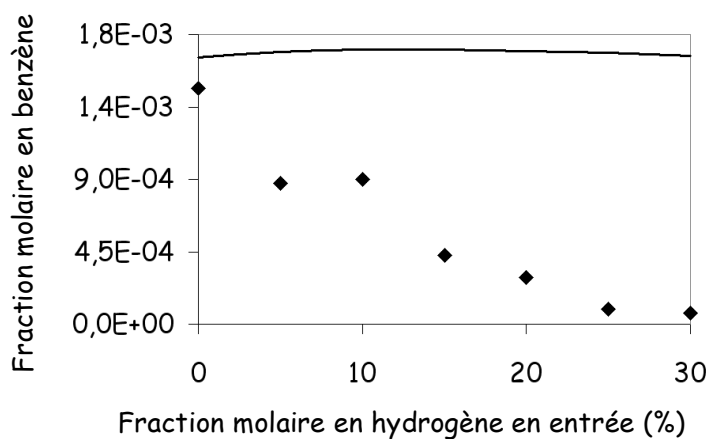


Figure 5-18f : Fraction molaire en benzène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Globalement, le modèle rend compte de manière qualitative de la fraction molaire en benzène dans l'ensemble des conditions opératoires. Les valeurs simulées et expérimentales sont en effet du même ordre de grandeur. Les tendances sont globalement respectées, à l'exception

des expérimentations réalisées avec ajout d'hydrogène dans l'alimentation. L'effet fortement inhibiteur de H_2 sur la formation de benzène n'est pas prise en compte dans le modèle. L'écriture de nouvelles voies réactionnelles ainsi qu'une meilleure estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques permettraient sans doute une meilleure estimation de la fraction molaire en C_6H_6 .

Fraction molaire en phénylacétylène

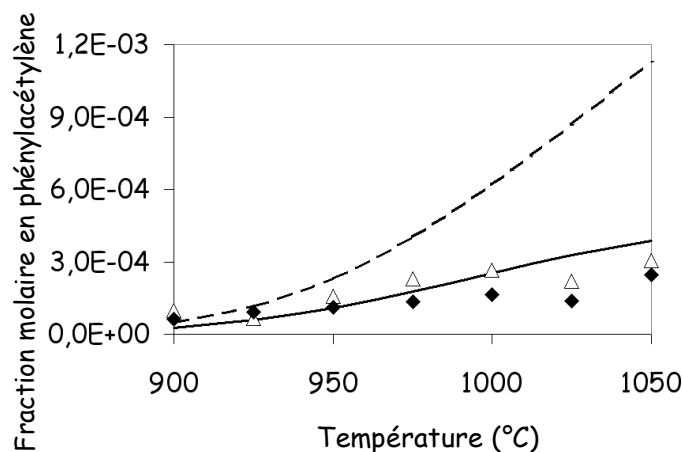


Figure 5-19a : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction de la température

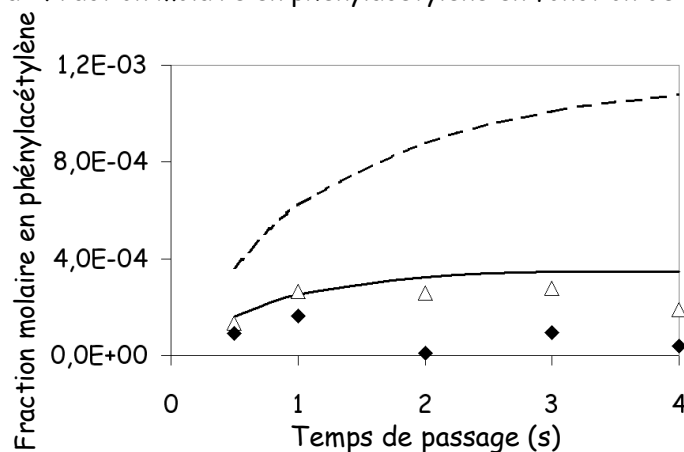


Figure 5-19b : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction du temps de passage

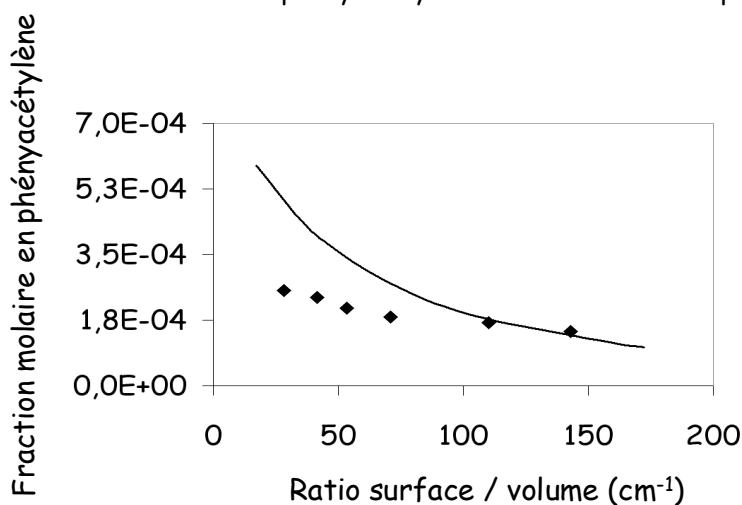


Figure 5-19c : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction du ratio surface / volume

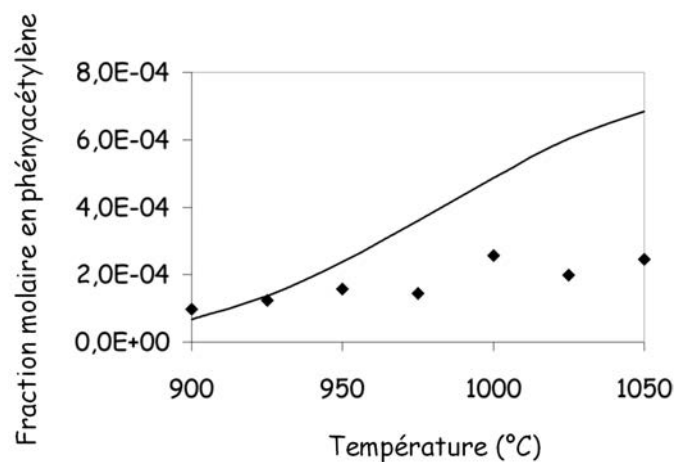


Figure 5-19d : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction de la température (ajout de benzène)

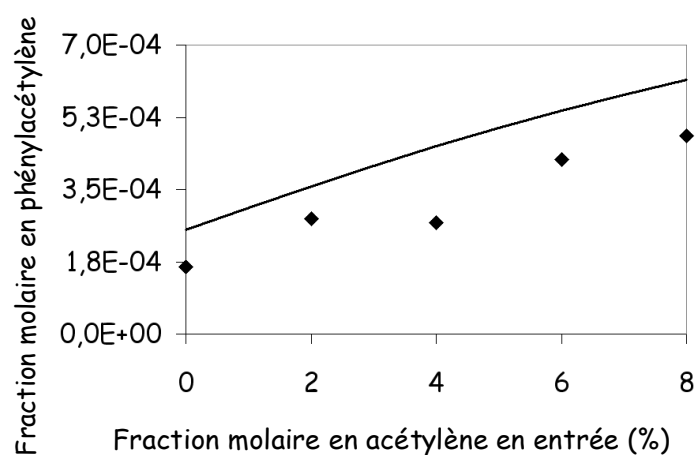


Figure 5-19e : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

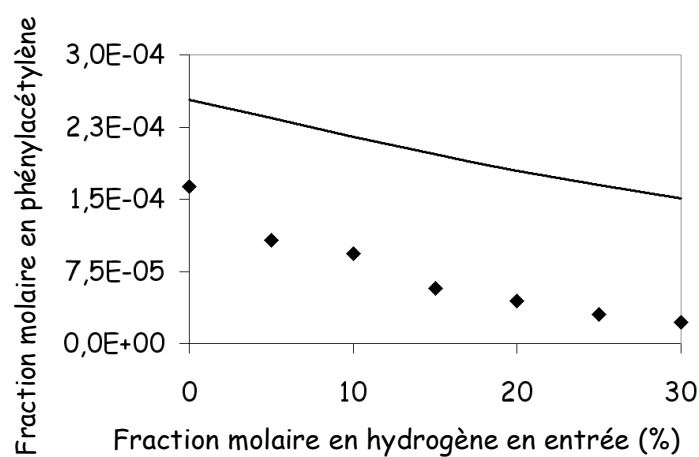


Figure 5-19f : Fraction molaire en phénylacétylène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Comme pour le benzène, la fraction molaire en phénylacétylène est reproduite de manière qualitative par le modèle. L'effet inhibiteur de H_2 est également mieux pris en compte. L'augmentation de la fraction molaire lorsque l'on ajoute de l'acétylène dans l'alimentation est particulièrement bien représentée par le modèle cinétique, qui contient les réactions de formation de phénylacétylène par addition d'une molécule de C_2H_2 sur un radical phényl.

Fraction molaire en phényléthylène

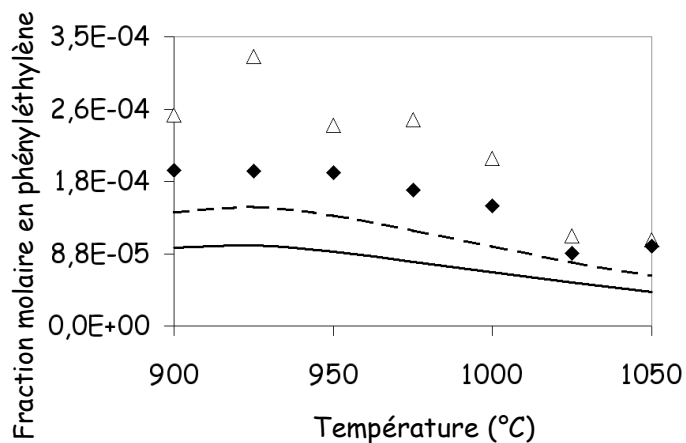


Figure 5-20a : Fraction molaire en phényléthylène en fonction de la température

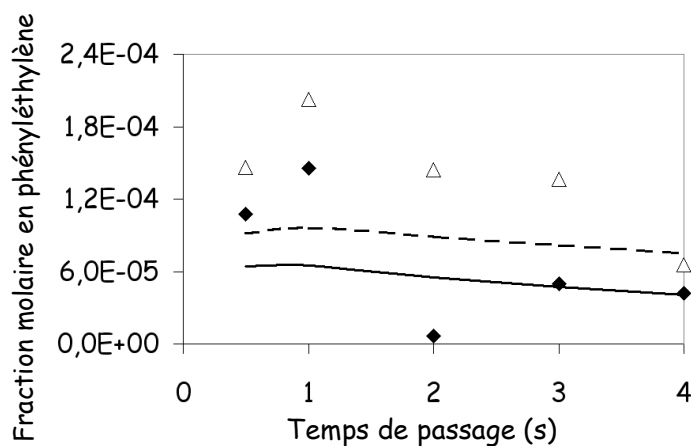


Figure 5-20b : Fraction molaire en phényléthylène en fonction du temps de passage

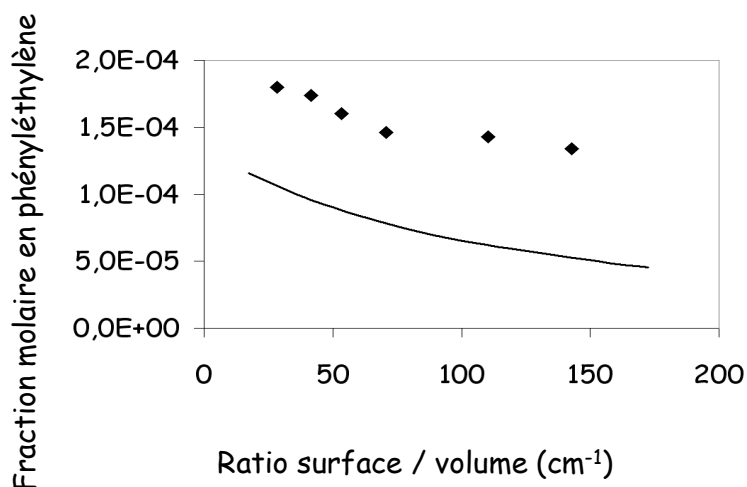


Figure 5-20c : Fraction molaire en phényléthylène en fonction du ratio surface / volume

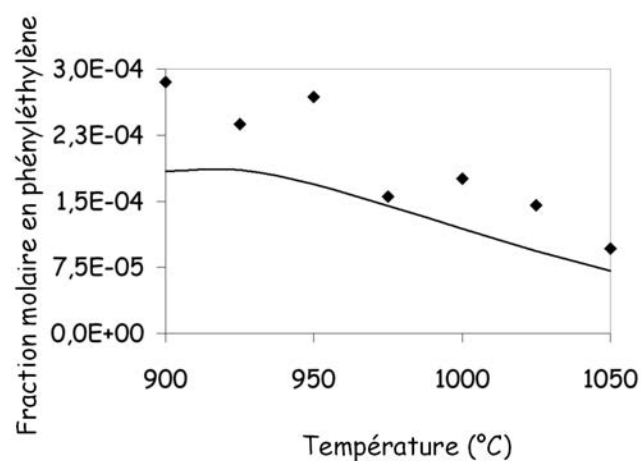


Figure 5-20d : Fraction molaire en phényléthylène en fonction de la température (ajout de benzène)

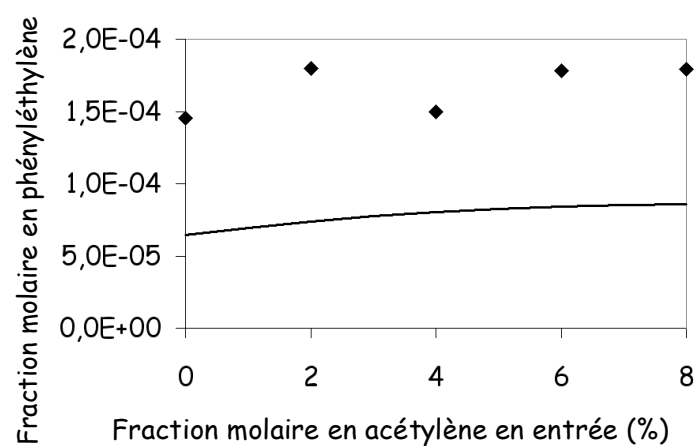


Figure 5-20e : Fraction molaire en phényléthylène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

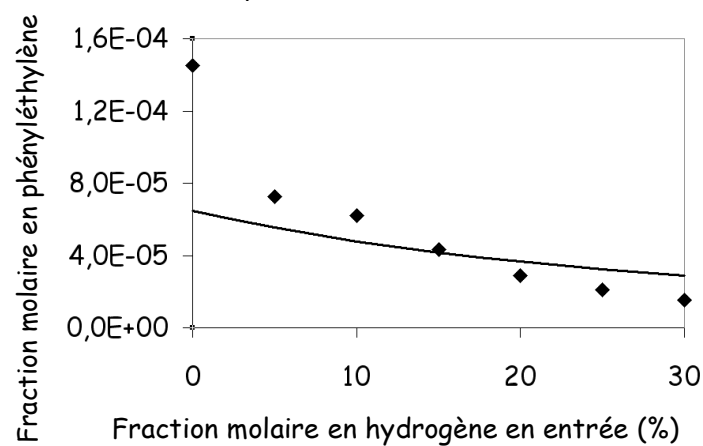


Figure 5-20f : Fraction molaire en phényléthylène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Le modèle rend compte de l'évolution des fractions molaires en phényléthylène de manière qualitative. Les tendances sont notamment reproduites pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées dans le cadre de cette thèse. La fraction molaire de l'espèce décroît lorsque l'on augmente la température (avec et sans ajout de benzène), le temps de passage, le rapport S/V ainsi que la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation. L'ajout d'acétylène n'a en revanche que peu d'influence sur la fraction molaire en phényléthylène.

Fraction molaire en indène

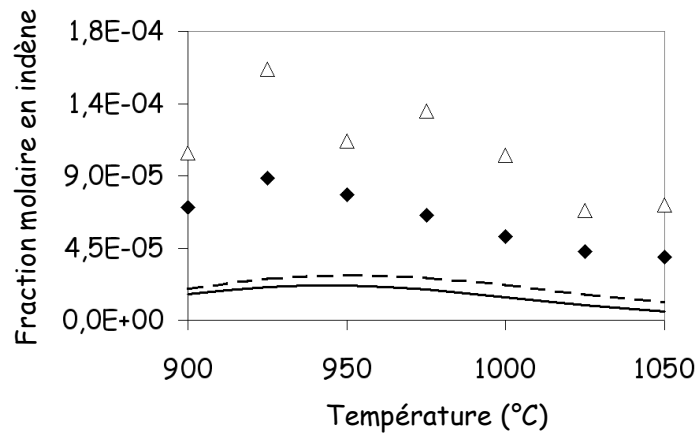


Figure 5-21a : Fraction molaire en indène en fonction de la température

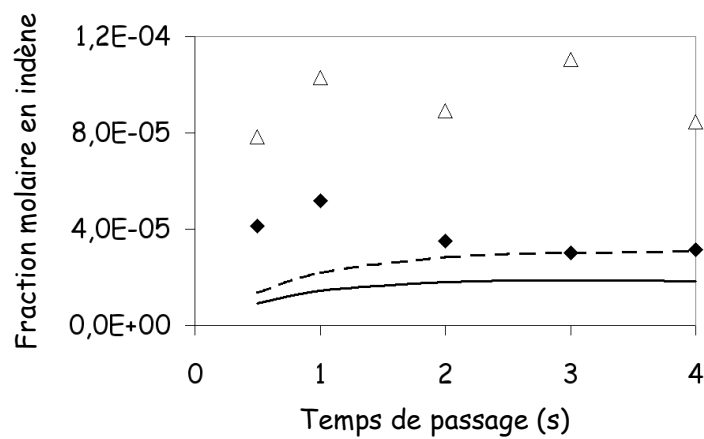


Figure 5-21b : Fraction molaire en indène en fonction du temps de passage

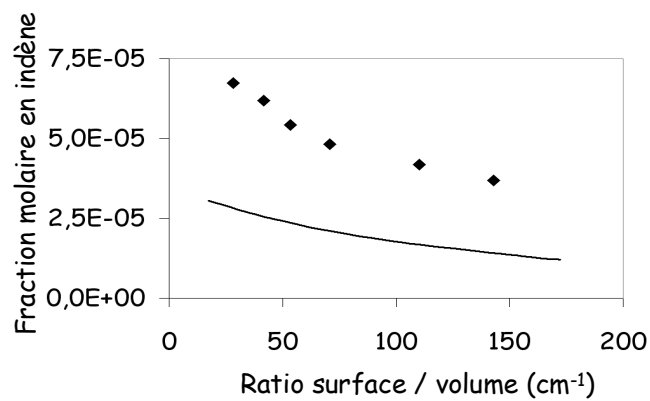


Figure 5-21c : Fraction molaire en indène en fonction du ratio surface / volume

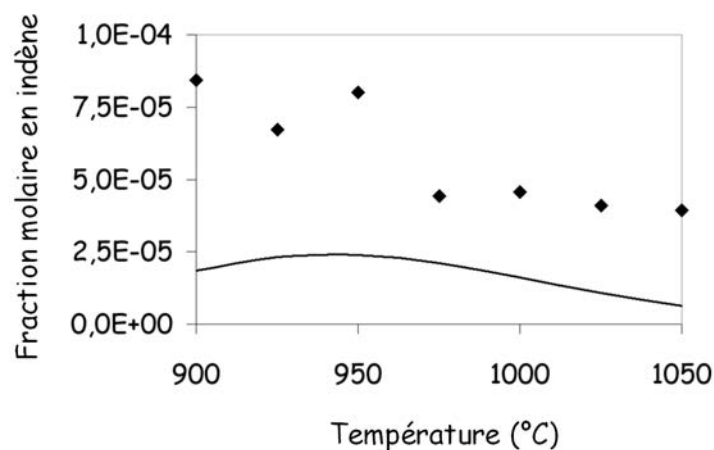


Figure 5-21d : Fraction molaire en indène en fonction de la température (ajout de benzène)

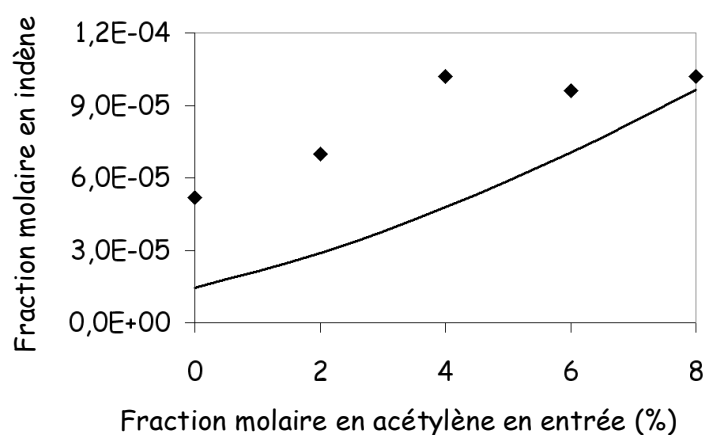


Figure 5-21e : Fraction molaire en indène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

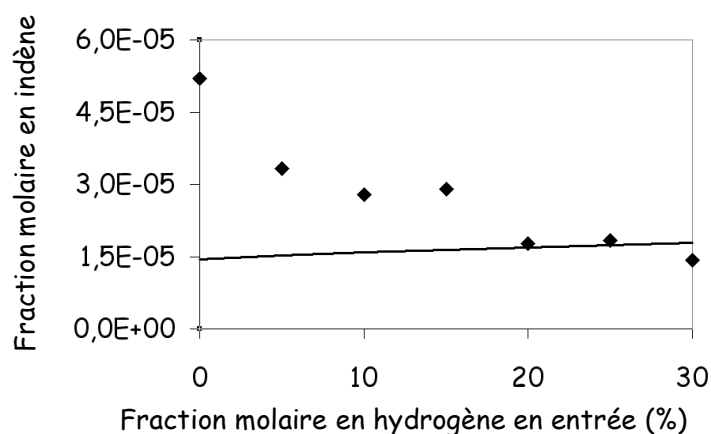


Figure 5-21f : Fraction molaire en indène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

Les fractions molaires en indène calculées par simulation sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. L'influence des paramètres opératoires étudiés est bien représentée, à l'exception du caractère inhibiteur de l'hydrogène.

Fraction molaire en naphthalène

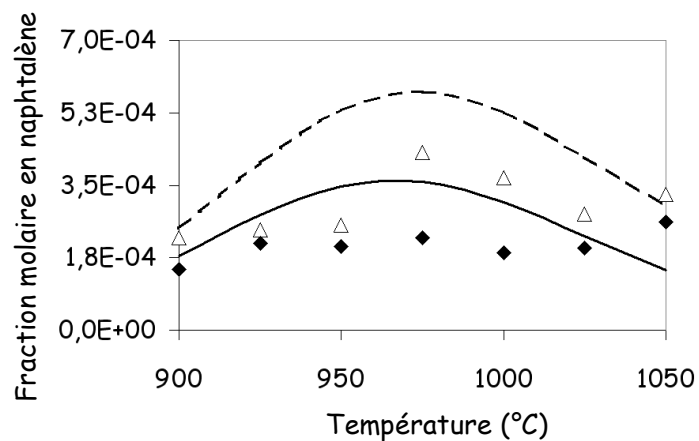


Figure 5-22a : Fraction molaire en naphthalène en fonction de la température

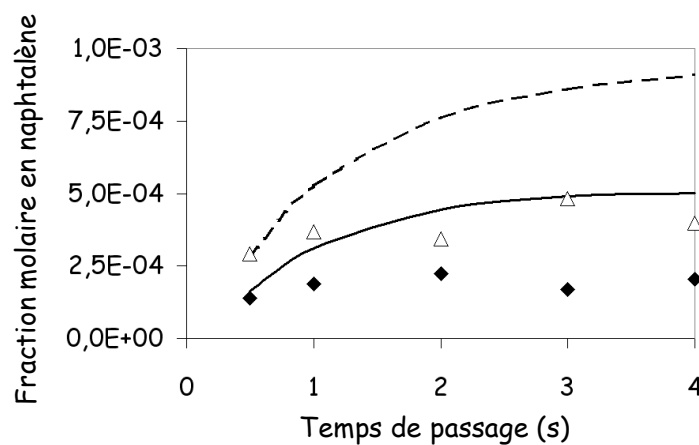


Figure 5-22b : Fraction molaire en naphthalène en fonction du temps de passage

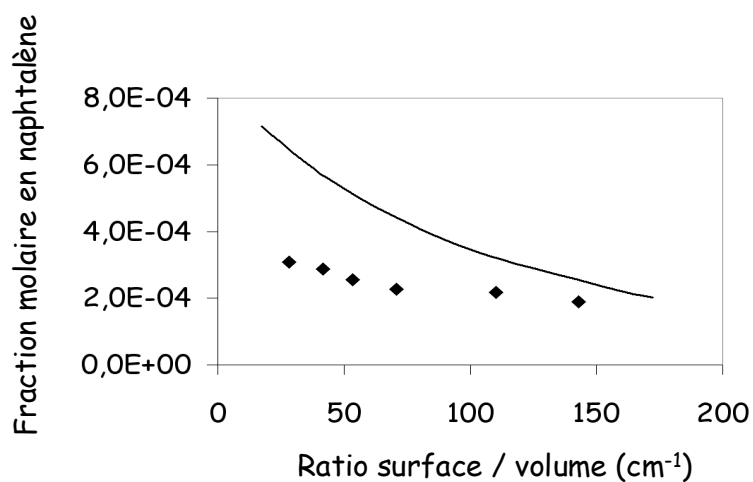


Figure 5-22c : Fraction molaire en naphthalène en fonction du ratio surface / volume

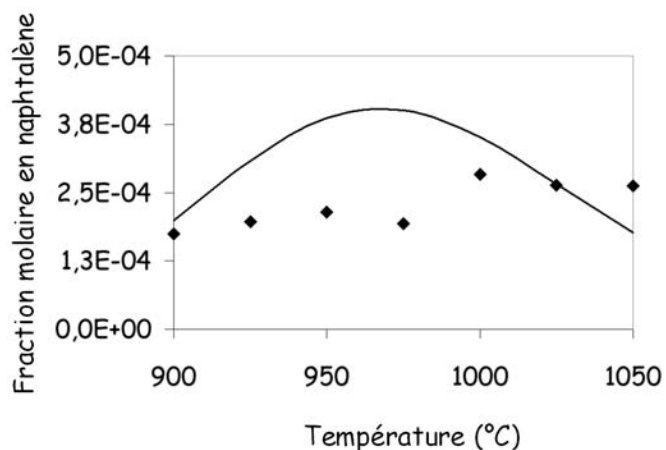


Figure 5-22d : Fraction molaire en naphthalène en fonction de la température (ajout de benzène)

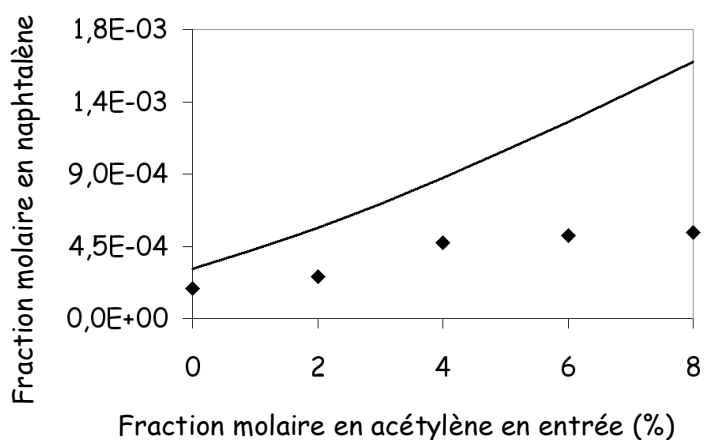


Figure 5-22e : Fraction molaire en naphthalène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

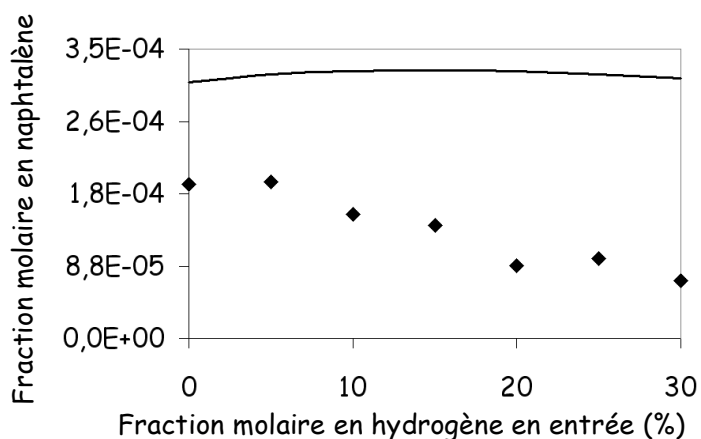


Figure 5-22f : Fraction molaire en naphthalène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

La quantité de naphthalène est reproduite de manière qualitative par le modèle cinétique. Le modèle prédit cependant une diminution de la fraction molaire de cette espèce pour des températures comprises entre 975 et 1 050°C, ce qui n'est pas reproduit dans les simulations. L'effet inhibiteur de l'hydrogène est également largement sous-estimé.

Fraction molaire en acénaphthylène

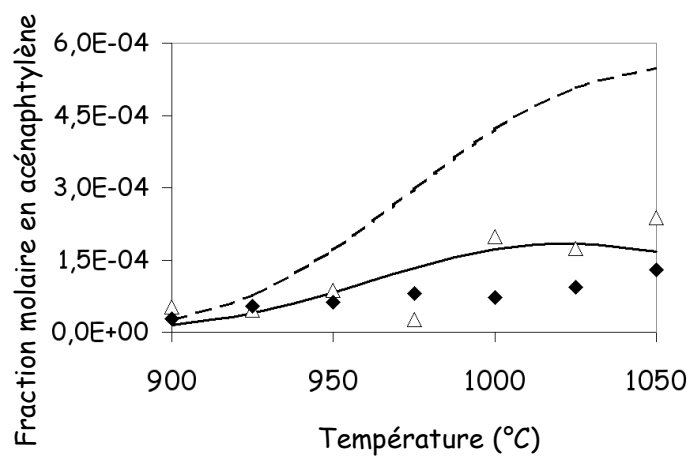


Figure 5-23a : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction de la température

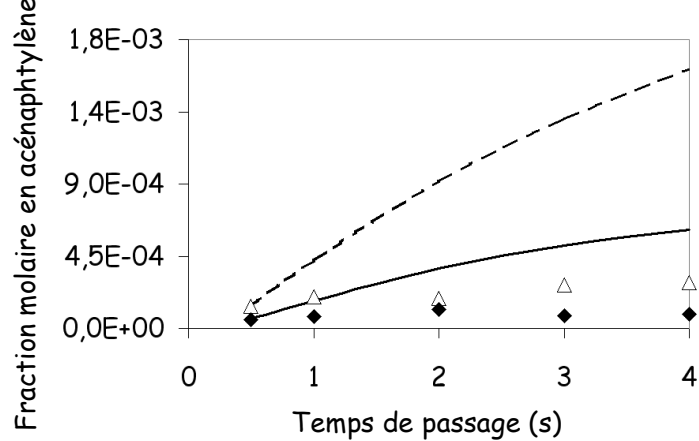


Figure 5-23b : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction du temps de passage

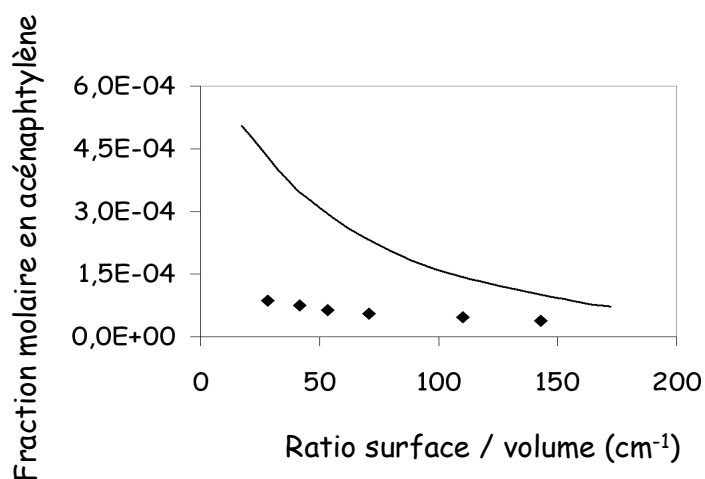


Figure 5-23c : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction du ratio surface / volume

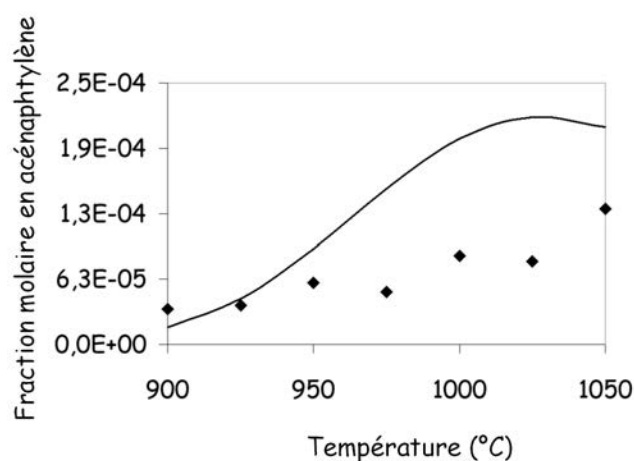


Figure 5-23d : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction de la température (ajout de benzène)

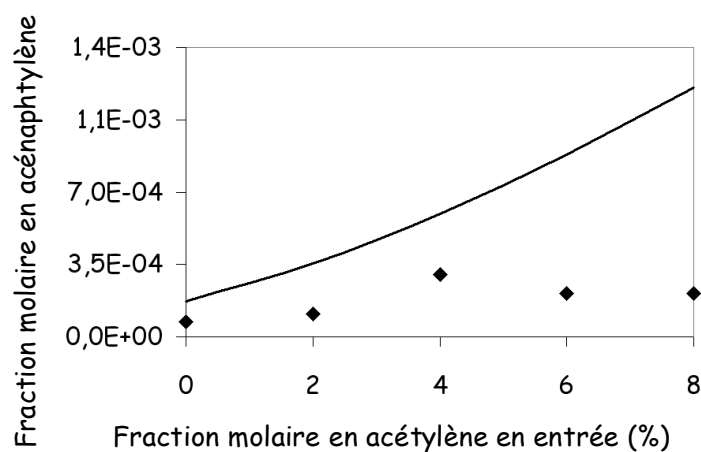


Figure 5-23e : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction de la fraction molaire en acétylène dans l'alimentation

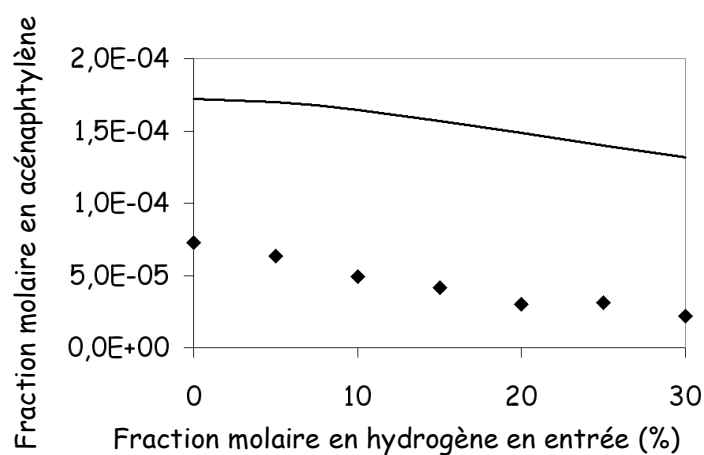


Figure 5-23f : Fraction molaire en acénaphthylène en fonction de la fraction molaire en hydrogène dans l'alimentation

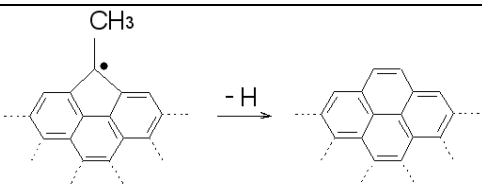
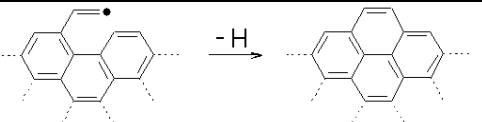
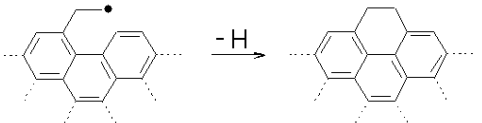
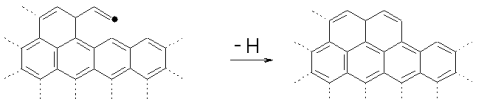
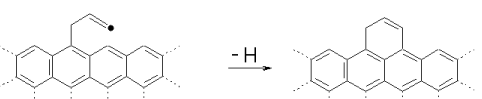
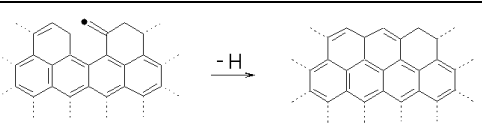
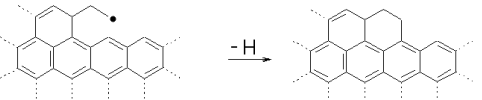
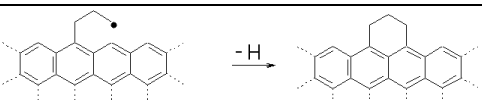
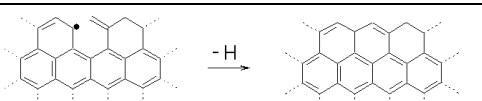
Comme pour les autres espèces aromatiques et polyaromatiques, la quantité d'acenaphthylène est reproduite de manière qualitative. L'influence des paramètres opératoires est bien estimée pour l'ensemble des expérimentations réalisées dans le cadre de ce travail.

En conclusion, le modèle cinétique permet de rendre compte qualitativement dans la plupart des cas des évolutions des fractions molaires en espèces aromatiques et polyaromatiques dans la phase gazeuse. Les résultats de simulation sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux dans l'ensemble des conditions opératoires étudiées. Le modèle permet de rendre compte de la quasi-totalité des résultats observés expérimentalement, même si par exemple la diminution de la fraction molaire en benzène lorsque l'on ajoute de l'hydrogène dans l'alimentation (figure 5-18f) n'est pas correctement prise en compte par le modèle cinétique hétéro-homogène.

4 / Identification des principaux précurseurs du pyrocarbone

Une analyse de flux sur l'ensemble des voies de dépôt a été réalisée afin d'identifier les principaux précurseurs du pyrocarbone. Les flux molaires des principales voies de dépôt de pyrocarbone (90%) pour nos conditions standard (1000°C, 1s, 20 torr, $C_3H_8/N_2=10/90$, $m=1,3g$) sont présentés dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Identification des principaux flux de dépôt de pyrocarbone en conditions standard

Ri	Réactions de surface	Précurseur du PyC	Flux de la réaction (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	Nombre d'atomes de carbone déposé	Flux de dépôt de PyC (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	Fraction du flux total de PyC déposé
R1		CH ₃	2,75E-11	2	5,49E-11	33 %
R2		C ₂ H ₂	1,60E-11	2	3,20E-11	20 %
R3		C ₂ H ₄	1,02E-11	2	2,03E-11	12 %
R4		C ₂ H ₂	7,98E-12	2	1,60E-11	10 %
R5		CH ₃ C ₂ H ₂	3,65E-12	3	1,09E-11	7 %
R6		CH ₃	4,00E-12	1	4,00E-12	2 %
R7		C ₂ H ₄	1,92E-12	2	3,84E-12	2 %
R8		CH ₃ C ₂ H ₄	8,83E-13	3	2,65E-12	2 %
R9		CH ₃	1,37E-12	1	1,37E-12	1 %

Dans nos conditions opératoires, le pyrocarbone est principalement formé par dépôt de radicaux méthyles et d'espèces insaturées en C_2 (acétylène et éthylène). La somme des flux de dépôt de ces trois espèces (tableau 5-3) constitue en effet 90 % du flux de pyrocarbone déposé pour une expérimentation réalisée en conditions « standard ». Les flux de dépôt des autres espèces (radicaux C_2H , C_2H_3 , C_6H_5 , molécules insaturées en C_3 , C_4 , espèces aromatiques et polyaromatiques) ne constituent qu'une faible fraction du pyrocarbone déposé.

Les flux de dépôt d'espèces insaturées en C_2 (acétylène, d'éthylène) et de radicaux méthyles sur sites bateaux constituent environ 65 % du flux de pyrocarbone déposé pour une simulation réalisée en conditions « standard » contre 25 % pour les sites zig-zag.

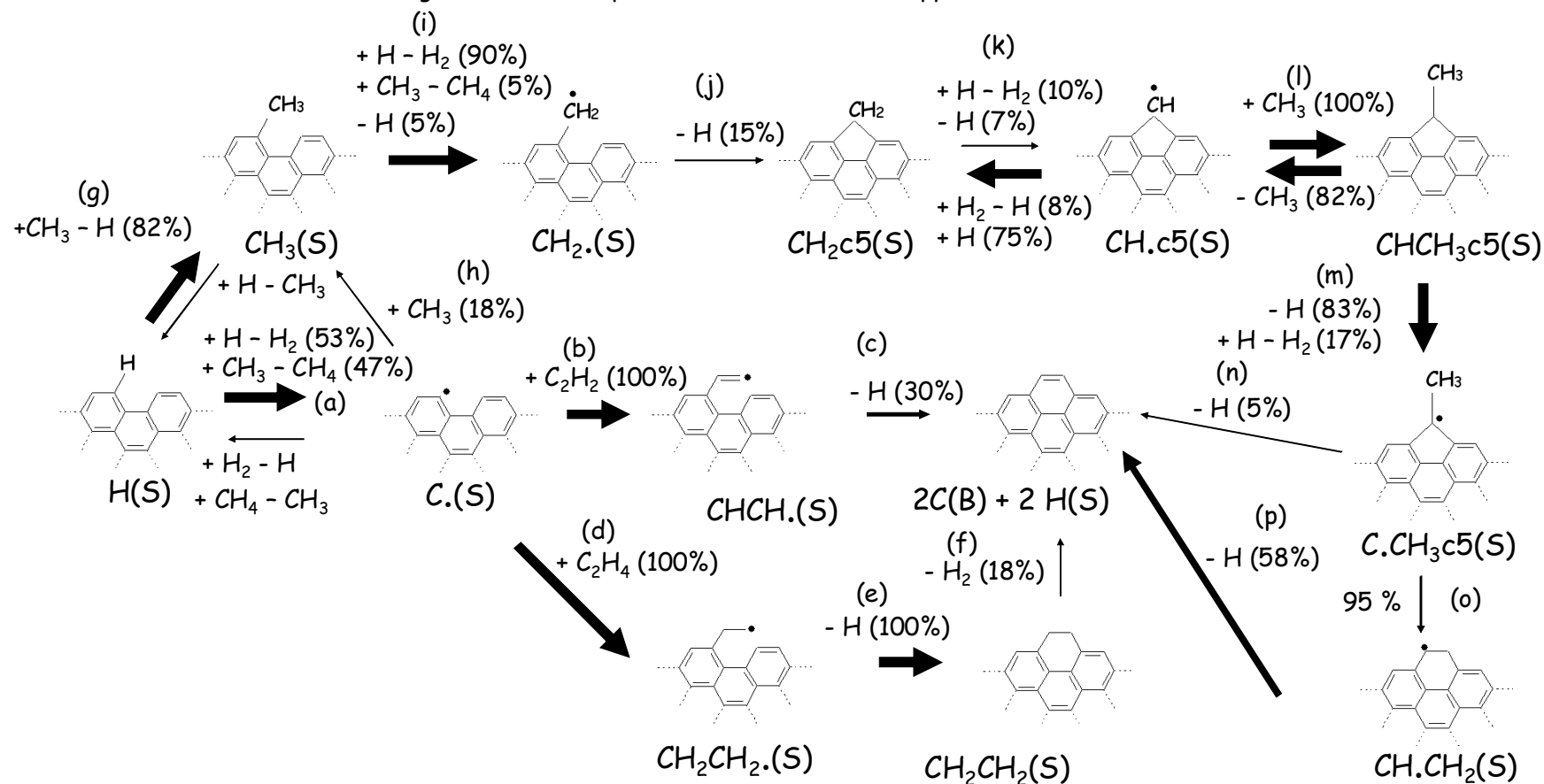
Une analyse par microscopie optique en lumière polarisée réalisée sur des dépôts de pyrocarbone réalisés par Ziegler [Ziegler, 2004], dans des conditions opératoires similaires au travail réalisé dans cette thèse ($1000^\circ C$, 1s, $S \approx 4000 cm^2$, $C_3H_8/N_2=13/87$), a montré que le pyrocarbone formé était de type « laminaire lisse », avec un angle d'extinction voisin de 12° .

Les résultats de modélisation sont donc en accords avec le fait que le pyrocarbone « LL » est formé par de dépôt d'espèces légères principalement [Descamps, 1999 ; Reuge, 2002 ; Le Poche, 2003].

4.1 / Analyse de flux sur les voies de dépôt de pyrocarbone sur sites bateaux

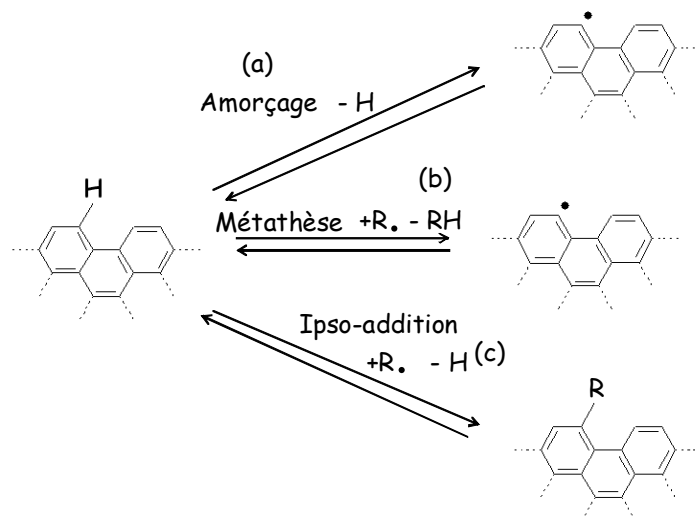
La figure 5-24 présente l'ensemble des processus élémentaires des trois principales voies de dépôt de pyrocarbone.

Figure 5-24 : Principales voies de formation de pyrocarbone sur sites bateaux



4.1.1 / Consommation des sites hydrogène de surface $H(S)$

La première étape de dépôt de pyrocarbone sur des sites de **type bateaux** est la consommation des sites de surface $H(S)$. Trois types de réactions ont été pris en compte : réaction de métathèse par un radical $R\cdot$ de la phase gazeuse, réaction d'amorçage par rupture de la liaison $C-H$ et réactions d'ipso-additions avec les radicaux CH_3 , C_2H et C_2H_3 (figure 5-25).

Figure 5-25 : Consommation des sites $H(S)$

Le tableau 5-4 présente l'importance relative des flux de consommation des sites H(S) par métathèse, amorçage et ipso-addition en conditions « standard ». La colonne « Φ_i » correspondant au flux relatif de consommation de H(S) par la réaction « i ».

Tableau 5-4 : Consommation des sites H(S)

Réactions de surface	Type de réaction	[R.] en mol.cm^{-3}	k (1000°C) $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou s^{-1}	Φ_i (%)
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{H}_2$	Métathèse	$3,12 \times 10^{-12}$	$2,53 \times 10^{10}$	34,73
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{CH}_4$	Métathèse	$3,99 \times 10^{-11}$	$1,77 \times 10^9$	31,05
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{C}_2\text{H}_4$	Métathèse	$1,79 \times 10^{-13}$	$5,86 \times 10^8$	0,05
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{C}_2\text{H}_6$	Métathèse	$2,29 \times 10^{-13}$	$2,66 \times 10^8$	0,03
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{iC}_4\text{H}_3 \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{C}_4\text{H}_2$	Métathèse	$1,01 \times 10^{-12}$	$3,87 \times 10^7$	0,02
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{aC}_3\text{H}_5 \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{C}_3\text{H}_6$	Métathèse	$7,17 \times 10^{-13}$	$3,87 \times 10^7$	0,01
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{benzyl} \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{toluène}$	Métathèse	$2,60 \times 10^{-12}$	$5,31 \times 10^7$	0,06
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{indényl} \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{indène}$	Métathèse	$4,26 \times 10^{-12}$	$3,06 \times 10^6$	0,01
$\text{C(B)} + \text{H(S)} \Rightarrow \text{C.(S)} + \text{H}$	Amorçage		$8,54 \times 10^{-4}$	0,00
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C(B)} + \text{CH}_3(\text{S}) + \text{H}$	Ipso-addition	$3,99 \times 10^{-11}$	$1,89\text{E}+09$	33,23
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{C}_2\text{H} \Rightarrow \text{C(B)} + \text{CCH(S)} + \text{H}$	Ipso-addition	$5,47 \times 10^{-16}$	$1,05\text{E}+10$	0,00
$\text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C(B)} + \text{CHCH}_2(\text{S}) + \text{H}$	Ipso-addition	$1,79 \times 10^{-13}$	$1,05\text{E}+10$	0,82

La colonne [R.] correspond pour les réactions de métathèse et d'ipso-addition à la concentration du réactif radicalaire gazeux dans la phase homogène. Ainsi, la valeur de $3,12 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-3}$ de la première ligne du tableau (création d'un site radicalaire de surface C.(S) par métathèse avec un radical H) correspond à la concentration en radicaux H dans la phase gazeuse.

La colonne k(1000°C) est égale à la valeur de la constante de vitesse de la réaction considérée, exprimée en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les réactions de métathèse et d'ipso-addition et en s^{-1} pour la réaction d'amorçage.

On constate que 99 % des sites H(S) sont consommés par des réactions de métathèse avec les radicaux H et CH_3 (étape a de la figure 5-24) et par ipso-addition avec les radicaux CH_3 (étape g). Ces trois voies de consommation sont d'importances équivalentes. Les réactions de métathèse impliquant d'autres radicaux, stabilisés ou non, jouent un rôle mineur compte tenu de leur faible quantité (fraction molaire) ou de la valeur de la constante de vitesse associée à la réaction de métathèse. L'énergie de liaison C(B)-H(S) étant relativement élevée ($112 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la réaction de formation d'un carbone radicalaire de surface par amorçage est négligeable. Les réactions d'ipso addition des radicaux C_2H et C_2H_3 sont également négligeables car ces radicaux sont présents en très faible quantité dans la phase gazeuse.

4.1.2 / Formation et consommation des carbones radicalaires de surface C.(S)

Les sites C.(S) créés par métathèse par des radicaux R. peuvent être consommés par les réactions de métathèse inverse (étape -a de la figure 5-24), par addition d'espèces insaturées (b ; d) ou par terminaison avec des espèces radicalaires de la phase gazeuse (h). Le tableau 5-5 présente les différents flux relatifs de consommation des sites C. (S) pour une simulation réalisée en conditions standard. La valeur de « Φ_i » pour la réaction $\text{C.(S)} + \text{RH} \Rightarrow \text{C(B)} + \text{H(S)} + \text{R.}$ est égale à la somme des flux relatifs des réactions de métathèse (avec $\text{RH} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6,$

C_4H_2 , C_3H_6 , toluène et indène). De même, la valeur de « Φ_i » pour les réactions d'addition $C.(S) + C_xH_y \Rightarrow C(B) + \text{produits}(S)$ est égale à la somme des flux relatifs des réactions d'addition d'espèces insaturées autres que les C_2 (C_3 , C_4 , benzène, naphthalène, phénylacétylène et phényléthylène). Enfin, la valeur de « Φ_i » pour les réactions de terminaison $C.(S) + X \Rightarrow C(B) + X(S)$ correspond aux réactions entre $C.(S)$ et les radicaux C_2H et C_2H_3 .

Tableau 5-5 : Consommation des sites $C.(S)$

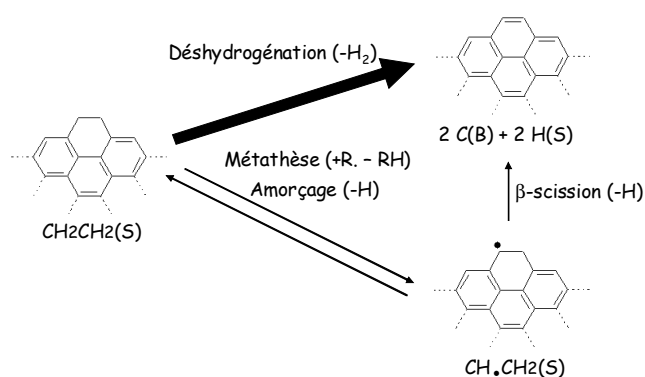
Réactions de surface	Type de réaction	Φ_i (%)
$C.(S) + H_2 \Rightarrow C(B) + H(S) + H$	Métathèse	46,28
$C.(S) + CH_4 \Rightarrow C(B) + H(S) + CH_3$	Métathèse	8,85
$C.(S) + RH \Rightarrow C(B) + H(S) + R.$	Métathèse	2,87
$C.(S) + C_2H_2 \Rightarrow C(B) + CHCH.(S)$	Addition	15,64
$C.(S) + C_2H_4 \Rightarrow C(B) + CH_2CH_2.(S)$	Addition	9,93
$C.(S) + C_xH_y \Rightarrow C(B) + C_xH_y.(S)$	Additions	2,38
$C.(S) + CH_3 \Rightarrow C(B) + CH_3(S)$	Terminaison	11,08
$C.(S) + X \Rightarrow C(B) + X(S)$	Terminaisons	2,90

Les sites $C.(S)$ sont principalement consommés par métathèse avec H_2 et CH_4 (étape -a de la figure 5-24), par addition d'espèces insaturées en C_2 (acétylène (b) et éthylène (d)) et par terminaison avec des radicaux méthyles (h). Ces cinq réactions constituent près de 92 % du flux total de consommation des sites $C.(S)$. Les réactions d'addition (b ; d) d'acétylène et d'éthylène sur des sites radicalaires de surface $C.(S)$ forment des espèces intermédiaires qui peuvent être ensuite consommées par β -scission (-b ; -d) ou par cyclisation avec un site $H(S)$ voisin (c ; e)

Par analyse de flux, les réactions de β -scission des sites $CHCH.(S)$ et $CH_2CH_2.(S)$ (-a ; -c) sont négligeables par rapport aux réactions de cyclisation.

Les sites $CH_2CH_2(S)$ sont facilement transformés en pyrocarbone par déshydrogénation moléculaire ($-H_2$), (étape f de la figure 5-24) la voie radicalaire (métathèse ou amorçage suivie d'une β -scission) étant négligeable.

En effet, 97 % des sites $CH_2CH_2(S)$ sont consommés par déshydrogénation, contre 3 % par la voie radicalaire (figure 5-26).

Figure 5-26 : Consommation des sites $CH_2CH_2(S)$

Les flux de dépôts d'acétylène et d'éthylène sur sites bateaux sont donc directement proportionnels aux fractions molaires de C_2H_2 , C_2H_4 et de carbones radicalaires de surface $C.(S)$.

4.1.3 / Formation et consommation des sites $CH_3(S)$

La première étape de la voie de dépôt de radicaux sur sites bateaux est la formation d'un site « méthyle de surface » $CH_3(S)$. Les réactions de formation de sites $CH_3(S)$ par ipso-addition avec $H(S)$ (étape g de la figure 5-24) ou par terminaison avec $C.(S)$ (h) constituent des fractions importantes des flux de consommation des sites $H(S)$ et $C.(S)$. Le tableau 5-6 présente les flux relatifs des réactions de formation (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) des sites de surface $CH_3(S)$. Le flux de la réaction $C.(S) + CH_3 \Rightarrow C(B) + CH_3(S)$ représente ainsi 17,92 % du flux total de formation de sites $CH_3(S)$, tandis que la réaction $CH_3(S) \Rightarrow CH_2.(S) + H$ représente 35,52 % du flux total de consommation de sites $CH_3(S)$.

Tableau 5-6 : Réactions de formation ($\Phi_i > 0$) et de consommation ($\Phi_i < 0$) des sites $CH_3(S)$

Réactions de surface	Type de réaction	Φ_i (%)
$H(S) + CH_3 \Rightarrow CH_3(S) + H$	Ipso-addition	82,08
$C.(S) + CH_3 \Rightarrow C(B) + CH_3(S)$	Terminaison	17,92
$CH_3(S) + H \Rightarrow H(S) + CH_3$	Ipso-addition	- 56,97
$CH_3(S) + H \Rightarrow CH_2.(S) + H_2$	Métathèse	- 35,52
$CH_3(S) + CH_3 \Rightarrow CH_2.(S) + CH_4$	Métathèse	- 2,13
$CH_3(S) \Rightarrow CH.(S) + H$	Amorçage	- 2,38

Les sites $CH_3(S)$ sont principalement formés par réaction d'ipso-addition entre un site $H(S)$ et un radical méthyle (étape g de la figure 5-24). Ils sont consommés principalement selon deux processus élémentaires : réaction d'ipso addition avec un radical H (formation de l'espèce $H(S)$, (-g)) et réaction de formation d'un site radicalaire de surface $CH_2.(S)$, par métathèse avec un radical H (i).

Plusieurs voies de consommation de l'espèce $CH_2.(S)$ ont été envisagées :

- métathèse avec des molécules de H_2 et CH_4 (-i)
- réaction de terminaison entre deux sites $CH_2.(S)$ voisins
- formation d'un cycle à 5 atomes de carbone par réaction de cyclisation sur un site $H(S)$ voisin (j).

D'après l'analyse de flux, 100 % des sites de surface $CH_2.(S)$ réagissent en formant un cycle à 5 atomes de carbone du fait notamment de la forte concentration en $H(S)$.

Les sites $CH_2c5(S)$ sont ensuite consommés principalement par métathèse avec un radical H (60 %) et par réaction d'amorçage (38 %) (étape k de la figure 5-24), produisant ainsi un site radicalaire de surface $CH.c5(S)$. Les sites $CH.c5(S)$ sont alors consommés par des réactions de terminaison avec des radicaux CH_3 (l, 85%) ou H (-k, 13%).

L'espèce $CHCH_3c5(S)$ de surface est ainsi formée par dépôt successifs de deux radicaux méthyles sur un site bateau. Une fraction importante de ces sites est consommée par amorçage, avec rupture de liaison $CH-CH_3$ (-l, 97%). La rupture de la liaison $C-H$ produisant un site $C.CH_3c5(S)$ (m) constitue 3 % du flux de consommation des sites de surface $CHCH_3c5(S)$.

Les sites $C.CH_3c5(S)$ conduisent à la formation de cycles aromatiques à 6 atomes de carbone par un processus élémentaire (n) ou une succession de deux réactions (o, p).

4.2 / Analyse de flux des principales voies de dépôt sur sites zig-zag

Contrairement aux réactions de dépôt de pyrocarbone sur sites bateaux, seul un petit nombre d'espèces a été pris en compte lors de l'écriture de processus élémentaires de formation de pyrocarbone sur sites zig-zag : radicaux méthyles, hydrocarbures insaturés en C_2 (acétylène et éthylène) et propyne. Nous avons en effet montré que les autres espèces, qu'elles soient radicalaires ou moléculaires, jouent un rôle mineur dans le flux de dépôt sur sites bateaux compte tenu de la faible quantité de ces espèces en phase homogène.

La première étape de formation de pyrocarbone sur sites zig-zag est la formation d'un nouveau cycle à six par dépôt de trois atomes de carbone. Quatre voies de dépôt ont été prises en compte : voie $C_1+C_1+C_1$, voie C_1+C_2 , voie C_2+C_1 et dépôt de propyne.

Par analyse de flux, le flux de dépôt de pyrocarbone sur sites zig-zag par la voie C_2+C_1 est négligeable.

La voie de dépôt $C_2H_2+CH_3$ sur sites zig-zag implique en effet la formation d'une espèce intermédiaire $CHCH.z(S)$, sur laquelle peut se produire une réaction de dépôt d'un radical méthyle par terminaison (figure 5-27)

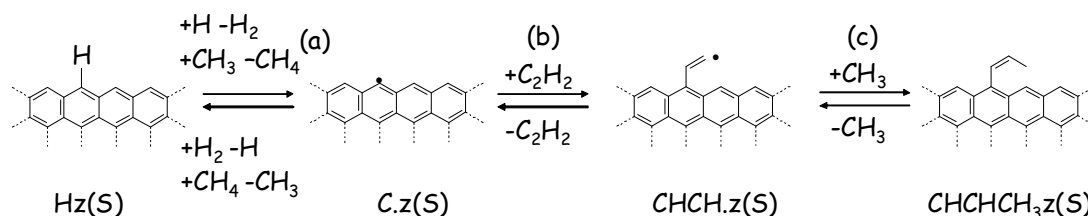


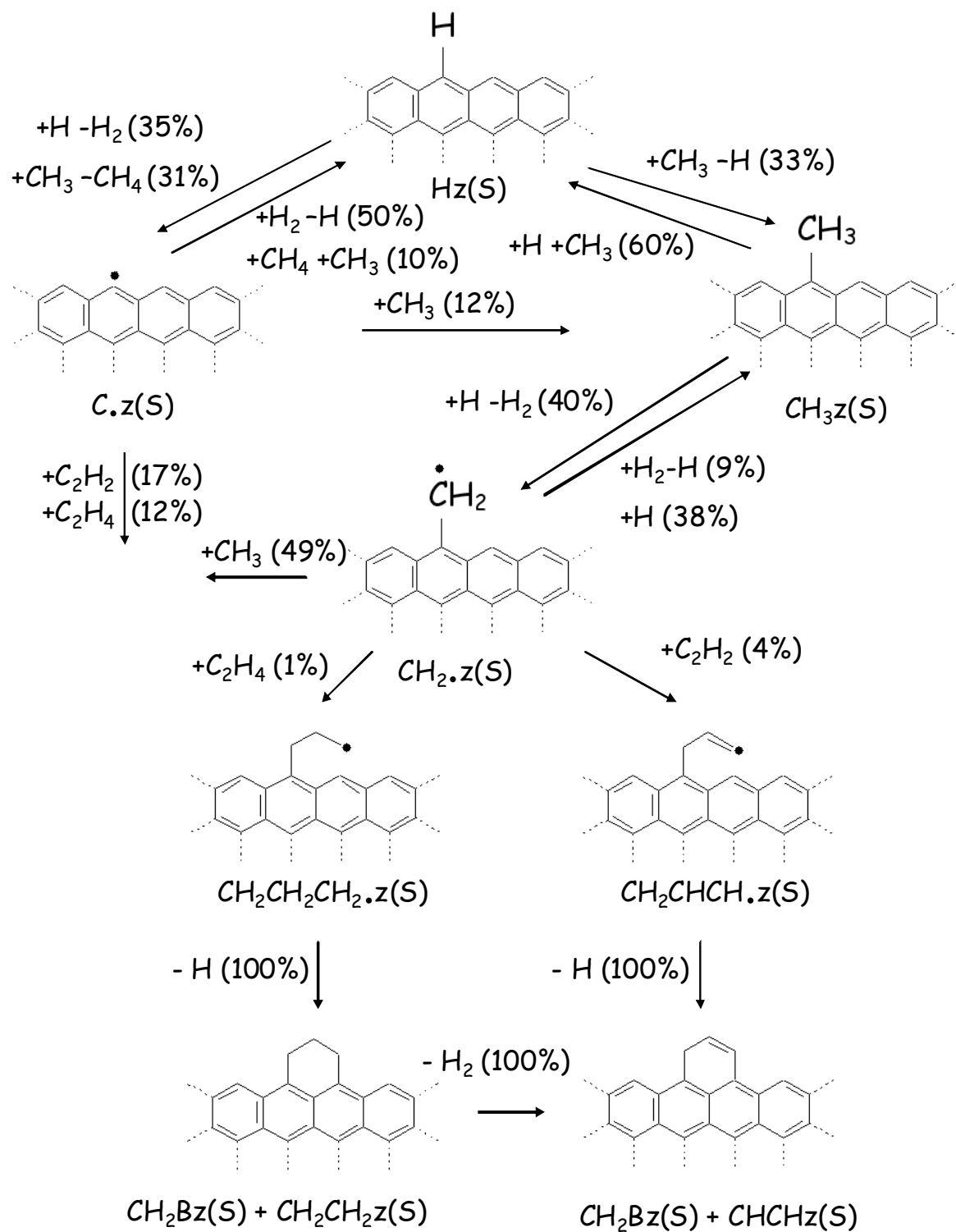
Figure 5-27 : Dépôt sur sites zig-zag par la voie $C_2H_2 + CH_3$

Par analyse de flux, 100% des sites $CHCH.z(S)$ sont consommés par une réaction de β -scission (étape -b). Le flux d'addition de radicaux méthyles sur cette espèce (étape c) est donc négligeable.

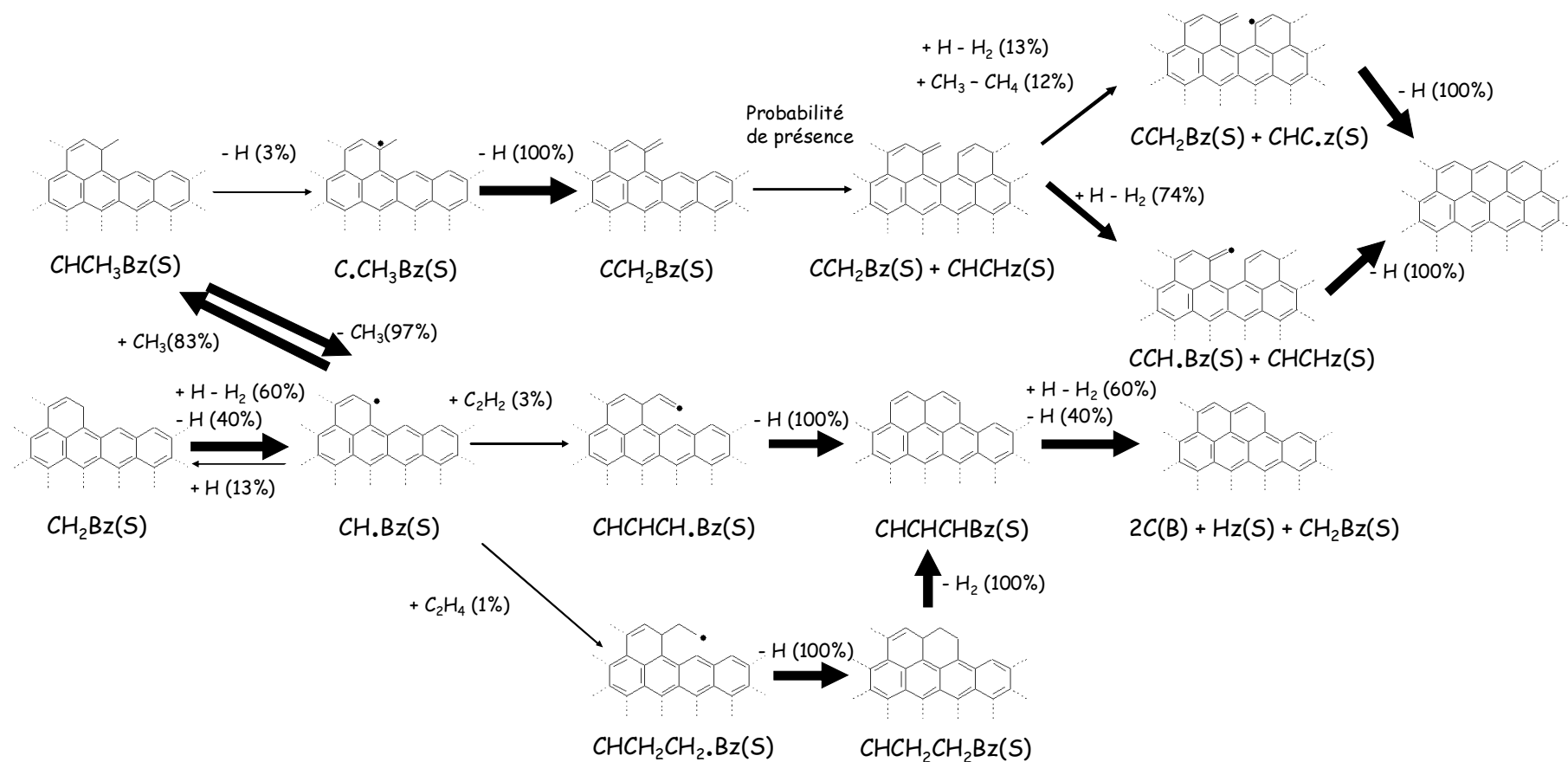
Les voies de dépôt $C_2H_4+CH_3$ et $CH_3+CH_3+CH_3$ impliquant également la formation de l'espèce intermédiaire $CHCH.z(S)$, les flux de dépôt de pyrocarbone par ces deux voies sont également négligeables.

Le flux de dépôt de propyne sur sites zig-zag est également négligeable, compte tenu de la faible quantité de cette espèce en phase gazeuse.

En revanche, le flux de formation de pyrocarbone par la voie C_1+C_2 (figure 5-28) est relativement important et constitue 9 % du flux total de dépôt pour une simulation réalisée en conditions standard (7 % pour la voie $C_1 + C_2H_2$ et 2% pour la voie $C_1 + C_2H_4$). En effet, les réactions d'addition d'acétylène et d'éthylène sur des sites radicalaires de surface $CH_2.z(S)$ stabilisés par mésomérie conduisent à la formation d'espèces intermédiaires qui peuvent facilement réagir par cyclisation avec un site $Hz(S)$ voisin. On forme alors deux sites de surface, notés $CH_2Bz(S)$ et $CHCHz(S)$ selon la nomenclature utilisée. Les processus élémentaires de la voie C_1+C_2 sont présentés dans la figure 5-28.


Figure 5-28 : Analyse de flux sur les voies de dépôt C_1+C_2

Les sites $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ sont facilement consommés par métathèse ou amorçage, formant des sites radicalaires stabilisés par mésomérie $\text{CH.Bz}(\text{S})$. Par analyse de flux, ces sites sont consommés par dépôt d'acétylène (10% du flux de dépôt), d'éthylène (2% du pyrocarbone formé) et par ajout d'un radical méthyle suivi d'une réaction avec une espèce voisine ($\text{CHCHz}(\text{S})$ ou $\text{CHC.z}(\text{S})$). La figure 5-29 présente les principales réactions impliquant les sites de surface $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$.


Figure 5-29 : Réactions de $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$ en terme de consommation de sites de surface

5 / Analyse de sensibilité sur les principales voies de dépôt

Un coefficient de sensibilité S_{ij} de premier ordre permet d'estimer la dépendance de la valeur d'une variable ϕ_i (température, fractions molaires, composition d'une surface) par rapport à un paramètre α_j (Eq. 5-5).

$$S_{ij} = \frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha_j} \quad [\text{Eq. 5-5}]$$

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse particulièrement à l'influence de la valeur de la constante de vitesse de la réaction « j » sur la fraction molaire en sites radicalaires de surface ϕ_i . Le coefficient de sensibilité est dans ce cas :

$$S_{ij} = \frac{\partial \phi_i}{\partial k_j} \quad [\text{Eq. 5-6}]$$

Avec :

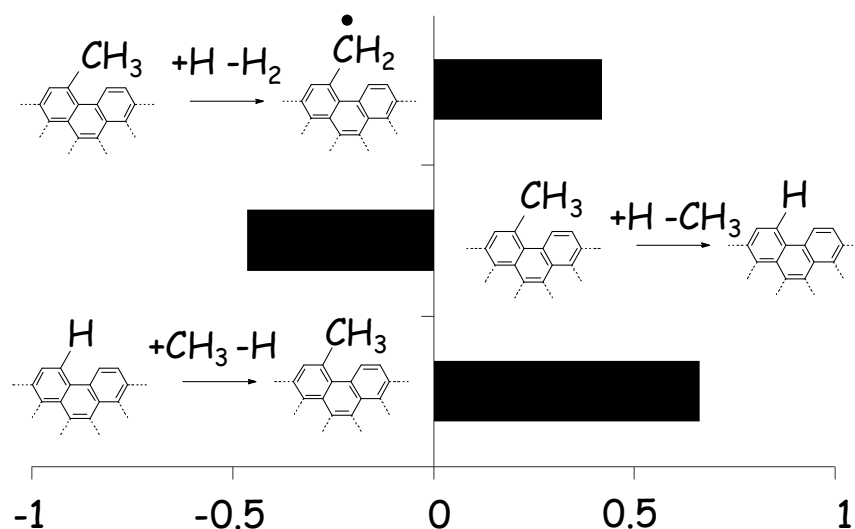
ϕ_i : Fraction molaire en site de surface "i".

k_j : Valeur de la constante de vitesse de la réaction "j".

Dans ce chapitre, l'analyse de sensibilité sur les principales voies de dépôt de pyrocarbone est basée sur la valeur des coefficients de sensibilité dits « relatifs », correspondant au dérivé logarithmique du terme S_{ij} de l'équation 5-6. Les coefficients de sensibilité « relatifs » sont calculés par l'expression de l'équation 5-7 :

$$S_{ij,rel} = \frac{k_j}{\phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial k_j} \quad [\text{Eq. 5-7}]$$

Le pyrocarbone est principalement formé par dépôt de radicaux méthyles et d'espèces insaturées en C_2 (acétylène, éthylène) sur les sites bateaux. Le dépôt par la voie C_1+C_1 forme des espèces de surface intermédiaires $C.CH_3C_5(S)$. Par analyse de flux sur cette espèce, 100% de ces sites sont convertis en pyrocarbone par départ d'un radical hydrogène. Par conséquent, une analyse de sensibilité sur la fraction molaire en sites $C.CH_3C_5(S)$ permet d'identifier les réactions « sensibles » de la voie C_1+C_1 . En effet, le flux de dépôt de radicaux méthyles est directement proportionnel à la fraction molaire en sites $C.CH_3C_5(S)$. Une analyse de sensibilité sur cette espèce de surface est présentée dans la figure 5-30.

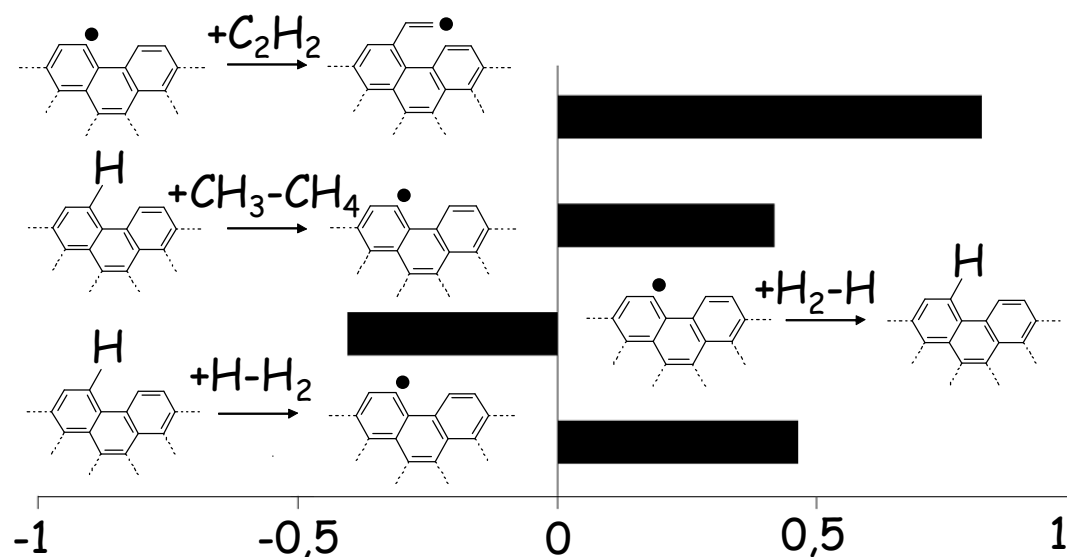
Figure 5-30 : Analyse de sensibilité sur les sites C.CH₃C₅(S)

Une valeur du coefficient relatif de sensibilité $S_{ij,rel}$ positive, par exemple pour la réaction $CH_3(S) + H \rightarrow CH_2(S) + H_2$ (figure 5-30), signifie qu'une augmentation de la valeur de la constante de vitesse de la réaction considérée aura pour conséquence une augmentation de la fraction molaire en sites C.CH₃C₅(S), et par conséquent une augmentation du flux de dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux. Une valeur de S_{ij} négative indique qu'une augmentation de la valeur de k conduira à une diminution du flux de dépôt de radicaux CH₃.

Les trois réactions dont les valeurs des constantes de vitesse ont un impact sur le flux de dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux sont donc la réaction de création d'un site CH₃(S) par ipso-addition à partir d'un site H(S) et les réactions de consommation de sites CH₃(S) par métathèse ou ipso-addition avec un radical hydrogène.

Le dépôt d'acétylène sur des sites bateaux requiert trois processus élémentaires successifs : création d'un carbone radicalaire de surface C.(S) par métathèse, addition de C₂H₂ et cyclisation avec un site voisin H(S) (figure 5-24). Le dépôt d'acétylène sur sites bateaux est fréquemment mentionné dans la littérature comme la voie de dépôt « HACA » (H-abstraction, acétylène addition).

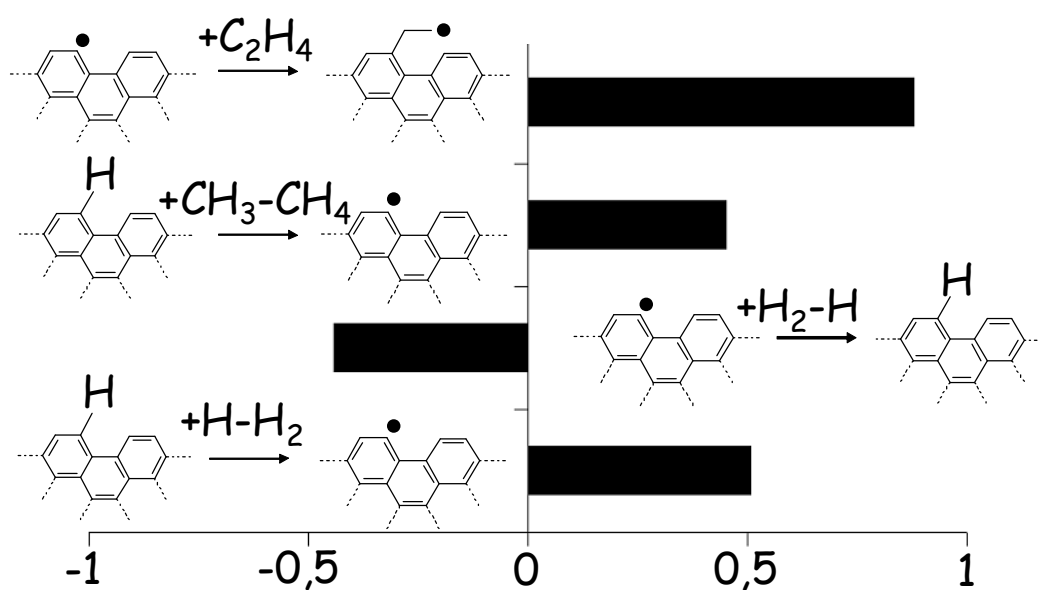
La réaction de cyclisation des sites CHCH.(S) (étape c de la figure 5-24) a été écrite comme une réaction irréversible. Selon l'analyse de flux, la réaction de β -scission (-b) est négligeable par rapport à la réaction (c). Le flux de dépôt d'acétylène sur sites bateaux est par conséquent directement proportionnel à la fraction molaire de sites CHCH.(S). Une analyse de sensibilité sur cette espèce de surface est présentée dans la figure 5-31.



Les réactions dont les constantes de vitesse ont un coefficient de sensibilité significatif sont les réactions de métathèse avec les radicaux H et CH₃ (étape a de la figure 5-24) ainsi que la réaction d'addition d'acétylène sur un carbone radicalaire de surface. L'analyse de sensibilité confirme le rôle inhibiteur de l'hydrogène (étape -a de la figure 5-24). En effet, un carbone radicalaire de surface C.(S) consommé par une réaction de métathèse avec H₂ est « désactivé » et par conséquent non disponible pour une addition d'acétylène.

Le dépôt d'éthylène sur sites bateaux (figure 5-24) est quasiment identique au dépôt d'acétylène, la seule différence étant une réaction supplémentaire de déshydrogénation (f).

Pour des raisons identiques aux réactions de dépôt d'acétylène, le flux de dépôt de C₂H₄ est directement proportionnel à la fraction de sites CH₂CH₂.(S). Une analyse de sensibilité sur ce type de sites est présentée dans la figure 5-32.



Les réactions dont le coefficient de sensibilité est relativement élevé sont identiques au cas de l'acétylène : réactions de métathèse avec H, CH₃ et H₂ et réaction d'addition de l'espèce en C₂ sur un carbone radicalaire de surface.

6 / Analyse de flux en fonction des paramètres opératoires.

Les réactions R1 à R5 du tableau 5-3 constituent 90 % du flux de dépôt de pyrocarbone pour une simulation réalisée en conditions « standard ». L'évolution du flux de ces processus élémentaires hétérogènes en fonction de la température est présentée dans la figure 5-33.

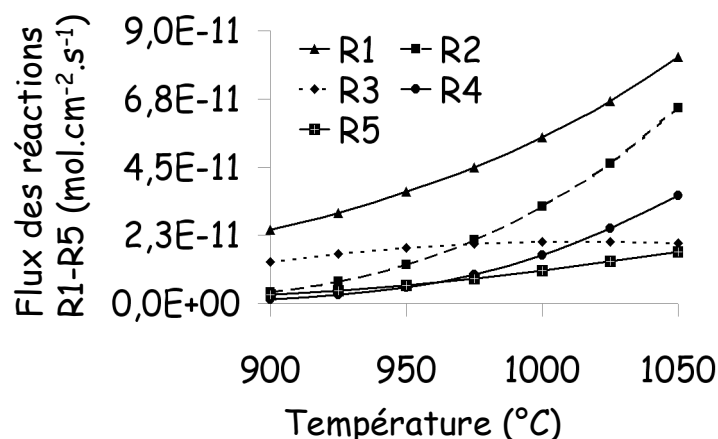


Figure 5-33 : Flux des principales réactions de dépôt en fonction de la température

D'après la figure 5-33, l'influence de la température sur la vitesse de dépôt de pyrocarbone est liée à l'évolution des flux des réactions R1 et R2 entre 900 et 1 050°C.

La figure 5-34 présente l'évolution des fractions molaires en radicaux H, CH₃, en acétylène et en sites de surface C.(S) en fonction de la température (900 - 1050°C). Le terme $\frac{x_i(T)}{x_i(T=1000^\circ\text{C})}$ en ordonnée est égal à la fraction molaire de l'espèce « i » à la température T divisée par la fraction molaire de l'espèce « i » pour une simulation réalisée en conditions « standard » (1000°C - 2,6 kPa - 1s - C₃H₈/N₂=10/90 - 1,3g).

Travailler en utilisant des valeurs « relatives » permet de comparer sur un même graphique l'évolution des fractions molaires d'espèces présentes en faible quantité (H, CH₃, C.(S)) avec l'évolution des fractions molaires d'espèces présentes en grande quantité (C₂H₂), en s'affranchissant de problèmes d'échelle.

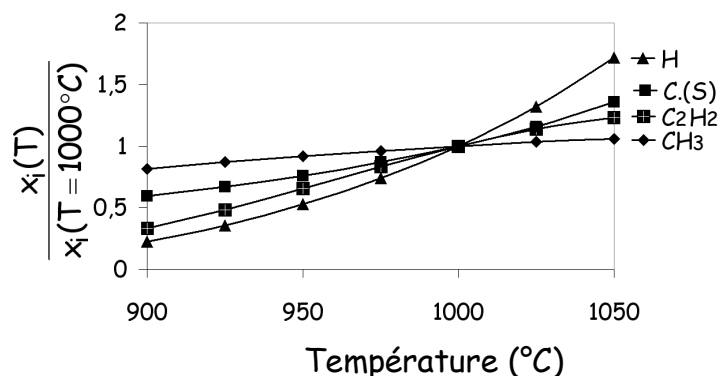


Figure 5-34 : Influence de la température sur les fractions molaires en H, CH₃, C₂H₂ et C.(S)

Une élévation de la température augmente les fractions molaires en radicaux H et (dans une moindre mesure) CH_3 ainsi que les valeurs des constantes de vitesse des réactions de création de sites radicalaires $\text{C}(\text{S})$ par métathèse. Par conséquent, le flux de formation de carbones de surface actifs $\text{C}(\text{S})$ est d'autant plus élevé que la température augmente. Par ailleurs, une élévation de ce paramètre opératoire augmente la fraction molaire en acétylène ainsi que la valeur de la constante de vitesse des réactions d'addition d'espèces insaturées. Le flux de la réaction de dépôt d'acétylène sur sites bateaux (Réaction R2) est donc fortement influencé par la température.

Le flux des réactions de dépôt de deux radicaux méthyles sur sites bateaux (Réaction R1, voie C_1+C_1), qui constituent la principale voie de formation de pyrocarbone, est également fortement influencé par la température. Selon l'analyse de sensibilité, les réactions sensibles de cette voie de dépôt sont les réactions de formation et de consommation de sites $\text{CH}_3(\text{S})$ (figure 5-30).

Lorsque la température augmente, le flux de création de sites $\text{CH}_3(\text{S})$ par ipso-addition entre un site $\text{H}(\text{S})$ et un radical méthyle augmente, étant donné que la constante de vitesse de la réaction considérée et la fraction molaire en radicaux CH_3 augmentent. Par ailleurs, le ratio de la quantité de sites $\text{CH}_3(\text{S})$ consommés par métathèse avec H par rapport à la quantité de sites $\text{CH}_3(\text{S})$ consommés par une réaction d'ipso-addition avec un radical hydrogène augmente avec la température, étant donné que l'énergie d'activation de la réaction de métathèse ($\text{CH}_3(\text{S})+\text{H}\Rightarrow\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2$, $E_A = 11,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est plus élevée que l'énergie d'activation de la réaction d'ipso-addition avec H ($\text{CH}_3(\text{S})+\text{H}\Rightarrow\text{H}(\text{S})+\text{CH}_3$, $E_A = 8,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Le flux de dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux est donc d'autant plus grand que la température est élevée.

Lorsque la température est fixée (par exemple lorsque l'on travaille avec des temps de passage compris entre 0,5 et 4 secondes, à $1\,000^\circ\text{C}$), l'influence du paramètre opératoire étudié sur la vitesse de dépôt ne peut s'interpréter que par l'analyse de la composition de la phase gazeuse, étant donné que les valeurs des constantes de vitesses sont identiques pour les différentes simulations réalisées. Le figure 5-35 présente l'évolution des flux des principales réactions de dépôt de pyrocarbone (tableau 5-3) en fonction du temps de passage.

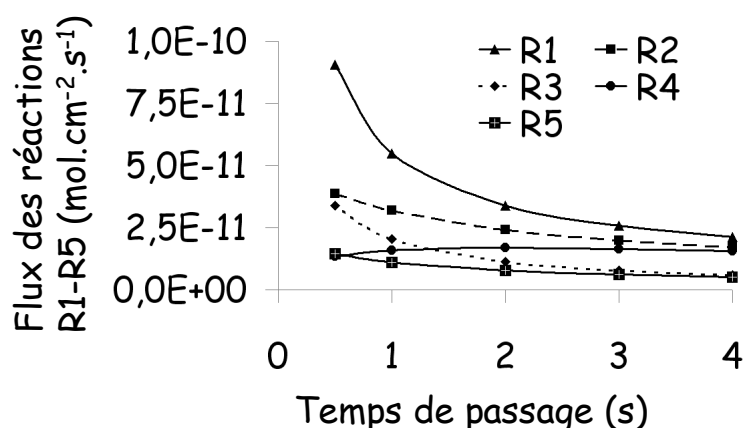


Figure 5-35 : Flux des principales réactions de dépôt en fonction du temps de passage

La figure 5-36 présente l'évolution des fractions molaires normées en H, CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 ainsi qu'en radicaux de surface $\text{C}(\text{S})$ pour une étude de l'influence du temps de passage (0,5 - 4 secondes).

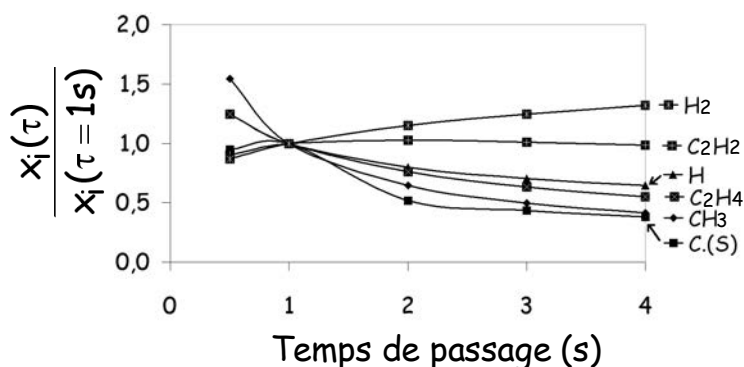


Figure 5-36 : Influence du temps de passage sur les fractions molaires en H, CH₃, C.(S), H₂, C₂H₂, C₂H₄

En augmentant le temps de passage, les fractions molaires en radicaux H et CH₃ diminuent. Par conséquent, le flux de formation d'atomes de carbone radicalaires de surface C.(S) de type bateaux par métathèse diminue. De plus, l'élévation du temps de passage est accompagné par une augmentation de la fraction molaire en hydrogène (inhibiteur de la formation de pyrocarbone), et d'une diminution des fractions molaires des précurseurs en C₂ (acétylène et éthylène).

Le flux de dépôt de pyrocarbone par dépôt successif de radicaux méthyles diminue également lorsque le temps de passage augmente, compte tenu de la diminution de la fraction molaire en CH₃ dans la phase gazeuse.

La figure 5-37 présente l'évolution des flux des principales réactions de dépôt de pyrocarbone (tableau 5-3) en fonction du ratio Surface/Volume.

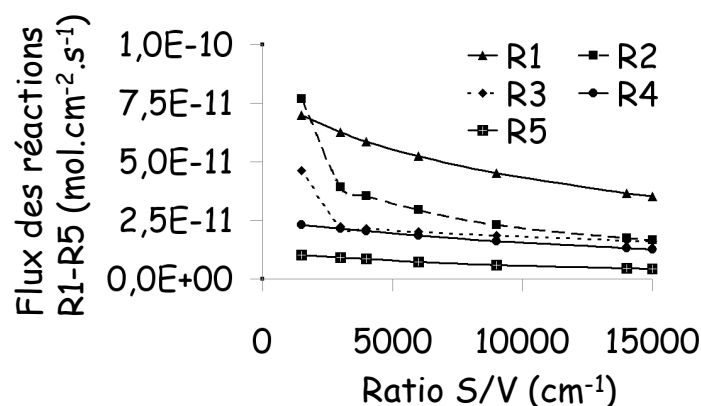


Figure 5-37 : Flux des principales réactions de dépôt du ratio S/V

Comme pour le temps de passage, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du ratio surface / volume peut être interprété par l'analyse de la composition de la phase gazeuse. La figure 5-38 présentent l'évolution des fractions molaires d'hydrogène, d'acétylène, d'éthylène et des espèces radicalaires H, CH₃ et C.(S) en fonction du ratio S/V.

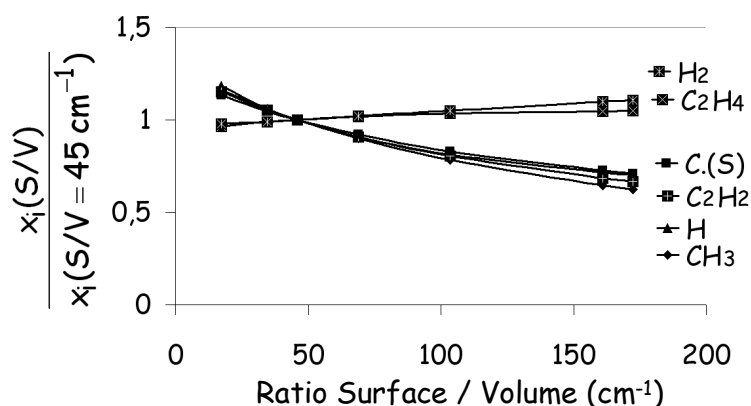


Figure 5-38 : Influence de S/V sur les fractions molaires en H, CH₃, C.(S), H₂, C₂H₂, C₂H₄

En augmentant le ratio S/V, les fractions molaires en radicaux H et CH₃ diminuent, car ceux-ci sont consommés par des réactions de surface. La fraction molaire en hydrogène (produit par les réactions de métathèse par un radical H), qui est une espèce inhibitrice de la formation de pyrocarbone augmente, tandis que la quantité d'acétylène (précurseur) diminue.

La réalisation d'une simulation en conditions « standard » est présentée dans l'annexe 5. Les sites de surface de types bateaux ou zig-zag sont principalement constitués d'espèces hydrogénées de type H(S) et Hz(S). Le ratio de la quantité de sites de surface radicalaires par rapport aux sites de surface moléculaires est similaire à ce que l'on observe en phase homogène. La fraction molaire du radical le plus important est inférieure à la fraction molaire de l'espèce moléculaire la plus importante d'un facteur de l'ordre de 10⁻² - 10⁻³.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que le modèle cinétique hétérogène détaillé rend compte quantitativement de la vitesse de dépôt de pyrocarbone et de la composition de la phase gazeuse en espèces légères pour l'ensemble du domaine expérimental balayé dans cette étude. Les fractions molaires en hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques sont reproduites de manière qualitative dans un certain nombre de conditions opératoires.

Selon l'analyse de flux, le pyrocarbone est formé très majoritairement (dans nos conditions opératoires) par dépôt d'espèces insaturées en C_2 (acétylène, éthylène) et de radicaux méthyles sur sites « bateaux ».

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse pour un grand nombre de paramètres expérimentaux permet de conforter les hypothèses sur lesquelles est basé le mécanisme. La formation de pyrocarbone par dépôt de précurseurs gazeux (voie radicalaire) en bordure des plans de graphène apparaît comme plausible. Par ailleurs, la valeur de la densité de sites, fixée à une valeur voisine de 10^{15} sites.cm⁻² semble être un bon ordre de grandeur. Enfin, l'estimation des paramètres cinétiques des processus élémentaires hétérogènes par une analogie structure/réactivité (réaction gazeuse prototype) donne des résultats cohérents.

L'analyse de flux confirme également les résultats obtenus par une approche « pseudo-homogène » des réactions de dépôt, à savoir une formation de pyrocarbone par dépôt d'espèces légères en C_2 principalement plutôt que par dépôt de HAP.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail a été de développer et de valider un mécanisme cinétique détaillé des réactions hétérogènes de dépôt de pyrocarbone (CVD/CVI) obtenu par pyrolyse de propane. En couplant ce modèle avec un mécanisme homogène de pyrolyse d'hydrocarbures validé précédemment [Ziegler, 2004], un modèle permettant de rendre compte simultanément de la vitesse de dépôt de pyrocarbone et de la composition de la phase gazeuse pour un grand nombre de paramètres opératoires a été obtenu.

Les expérimentations, nécessaires à la validation du mécanisme, ont été réalisées en utilisant un dispositif adapté à l'étude cinétique de réactions hétéro-homogènes. Le cœur du pilote expérimental est un réacteur idéal auto-agité par jets gazeux, permettant d'avoir une température, une pression et une composition de la phase gazeuse identiques dans l'ensemble du milieu réactionnel. Le dispositif expérimental et les différents paramètres opératoires ont été choisis de manière à se placer dans des conditions opératoires relativement proches des conditions industrielles. Les réactions de dépôt de pyrocarbone se produisent sur un substrat poreux (préforme) constitué de fibres de carbone tissées. Nous avons choisi de travailler dans les premières étapes du procédé de densification de la préforme (porosité élevée), afin de nous affranchir des phénomènes de limitations diffusionnelles. Les analyses chromatographiques des produits de la réaction ont permis de quantifier 39 espèces, constituées d'hydrogène et d'hydrocarbures contenant de 1 à 14 atomes de carbone. La vitesse de dépôt est calculée à partir de la masse de pyrocarbone déposé.

A partir des résultats obtenus d'une pyrolyse dite « standard » (1000 °C, temps de passage de 1 seconde, pression de 20 torr, alimentation du réacteur constituée d'un mélange de propane dilué dans de l'azote avec un ratio 10/90, surface de contact gaz/solide voisine de 4 000 cm²), nous avons étudié l'influence de la température (900 - 1 050°C), du temps de passage (0,5 - 4 secondes) et du ratio Surface / Volume (20 - 170 cm⁻¹). Nous avons également étudié l'influence de la composition de l'alimentation sur la vitesse de dépôt et la composition de la phase gazeuse en ajoutant, séparément, dans l'alimentation du réacteur de l'hydrogène, de l'acétylène et du benzène.

Nous avons ainsi pu vérifier que la température de la pyrolyse est un paramètre cinétique important. En effet, la vitesse de dépôt à 1 050 °C est supérieure à la vitesse de dépôt à 900 °C d'un facteur 5.

Une augmentation du temps de passage ou du ratio Surface / Volume conduit en revanche à une diminution sensible de la quantité de pyrocarbone formé.

En modifiant la composition de l'alimentation nous avons pu mettre en évidence le rôle inhibiteur de l'hydrogène sur la formation de pyrocarbone (diminution de la quantité de pyrocarbone formé lorsque l'on augmente la fraction molaire de cette molécule dans l'alimentation), l'importance du précurseur acétylène ainsi que le faible rôle des hydrocarbures aromatiques sur la vitesse de dépôt, dans nos conditions opératoires.

Afin de construire et valider le mécanisme cinétique hétérogène, nous avons supposé que les réactions de dépôt se produisent par chimisorption de précurseurs gazeux sur des « sites de surface » de type « bateaux » ou « zig-zag » situés en bordure des « Unités Structurales de Base (USB) » situées à la surface de la préforme. La densité de sites (sur lesquels se produisent les dépôts) a été supposée constante quelles que soient les conditions opératoires.

Une approche systématique basée sur le dépôt d'un grand nombre de radicaux et de molécules de la phase gazeuse a été retenue pour l'élaboration du mécanisme. Le modèle cinétique définitif est constitué de 275 processus élémentaires hétérogènes essentiellement radicalaires impliquant 66 sites de surface. Trois types de réactions ont été pris en compte : réactions bimoléculaires gaz/solide, unimoléculaires de surface et bimoléculaires entre deux sites de surface voisins. Les simulations ont été réalisées en utilisant le logiciel Chemkin Surface.

Les paramètres cinétiques des réactions de surface ont été estimés par analogie avec des réactions gazeuses « prototypes », proches chimiquement des processus élémentaires hétérogènes considérés. Nous avons montré que les réactions de surface se produisant en bordure des USB étaient similaires aux réactions en phase gazeuse impliquant une molécule de benzène et ses dérivés (radical phényle, benzyl,...). Nous avons supposé que les énergies d'activation étaient identiques pour les deux processus considérés. Le nombre de sites réactifs (reaction path degeneracy ou rpd) a été pris en compte lors de l'estimation des facteurs pré-exponentiels des réactions de surface. Les résultats obtenus par cette approche sont cohérents avec les paramètres cinétiques estimés en utilisant la théorie du complexe activé.

Le modèle permet de prédire de manière quantitative la vitesse de dépôt de pyrocarbone pour l'ensemble des paramètres opératoires étudiés dans le cadre de cette thèse. Les fractions molaires des principales espèces de la phase gazeuse (hydrogène et hydrocarbures aliphatiques) sont reproduites de manière quantitative, tandis que les fractions molaires en HAP (espèces minoritaires) sont reproduites de manière qualitative au moins.

Ces résultats permettent de conforter les hypothèses sur lesquelles s'appuient ce travail, à savoir un dépôt de pyrocarbone essentiellement selon un mécanisme radicalaire en bordure des plans de graphène.

L'analyse de flux a permis de montrer l'importance de certaines molécules et radicaux dans les réactions de dépôt. Dans nos conditions opératoires, le pyrocarbone est principalement formé par dépôt de radicaux méthyles et de petites espèces insaturées (acétylène, éthylène). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par une approche « pseudo-homogène » des réactions de dépôt, à savoir une formation de pyrocarbone par dépôt d'espèces légères principalement plutôt que par dépôt de HAP. Le travail permet également de conforter les corrélations reliant la structure du pyrocarbone à la nature des précurseurs. En effet, selon Le Poche et al [Le Poche, 2003], et Vignoles et al [Vignoles, 2004], le pyrocarbone de type « laminaire lisse » est principalement formé par dépôt d'espèces légères.

Une des originalités de notre travail porte sur l'exploitation des résultats de l'analyse de flux qui permet d'interpréter de manière quantitative l'influence de nombreux paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont permis notamment de montrer que seul un petit nombre d'espèces gazeuses joue un rôle significatif dans le mécanisme de dépôt : radicaux hydrogènes, méthyles et molécules insaturées en C_2 (acétylène et éthylène).

Les résultats et conclusions présentés dans cette thèse offrent des perspectives de travaux ultérieurs, notamment en modélisation. Ce modèle cinétique, ou un modèle réduit qui peut en être déduit pourra être incorporé dans un modèle complet du four d'infiltration du procédé industriel, modèle incluant les transports en milieu poreux des différentes espèces.

Il serait également intéressant de confronter le modèle de dépôt de pyrocarbone développé au DCPR avec des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre d'études de la formation de coke ou de particules de suies. En effet ces matériaux présentent des structures proches de celle du pyrocarbone, à savoir un empilement de couches de graphènes présentant des défauts. Par ailleurs, un certain nombre d'outils utilisés dans le cadre de cette thèse, notamment l'estimation de la densité de sites de surface et des paramètres cinétiques des processus élémentaires hétérogènes, peuvent tout à fait être utilisés dans le cadre de l'écriture d'autres mécanismes cinétiques radicalaires détaillés, notamment le dépôt par procédé CVD/CVI de carbure de silicium (SiC) par pyrolyse de méthyltrichlorosilane.

Enfin, il serait intéressant de poursuivre l'écriture du mécanisme cinétique hétérogène, en prenant en compte l'incorporation irréversible de cycles à 5 ou 7 atomes dans le pyrocarbone. Dans le modèle actuel, la formation de cycles à 5 est prise en compte, mais uniquement dans le cadre de formation d'espèces intermédiaires transformées ultérieurement en cycles aromatiques à 6 atomes. L'incorporation irréversible d'imperfections dans le mécanisme pourrait permettre d'estimer la fraction résiduelle de cycles à 5 et 7 atomes dans le pyrocarbone formé, et d'obtenir ainsi une corrélation entre cette valeur et la structure du pyrocarbone formé (laminaire lisse, rugueux,...) [Bourrat, 2001]. Cependant, cette prise en compte d'imperfection apparaît complexe, compte tenu de l'impact de la formation de telles structures sur la morphologie des bords des USB. En effet, une réaction de dépôt sur un site de surface donné modifie la structure des sites de surface voisins.

Il serait enfin intéressant d'améliorer la modélisation des réactions en phase gazeuse pour les espèces polyaromatiques compte tenu des études récentes effectuées au laboratoire dans le domaine de la combustion de composés lourds (butylbenzène, indane, ...).

Références bibliographiques

[Alfassi, 1973]

Z.B. Alfassi, S.W. Benson, D.M. Golden

Very low pressure pyrolysis of 1,3-cyclohexadiene. An orbital symmetry nonallowed reaction.

Journal of the American chemical society, 1973, 95(15), 4784-4788.

[Antes, 1999]

J. Antes, Z. Hu, W. Zhang, K.J. Hüttinger

Chemistry and kinetics of chemical vapour Dépôt de pyrocarbon VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area / reactor volume ratio

Carbon, 1999, 37, 2031-2039

[Barbé, 1993]

P. Barbé

Etude expérimentale de la réaction de couplage oxydant du méthane à l'aide d'un réacteur continu agité à surface catalytique variable.

Thèse INPL (1993).

[Becker (a), 1998]

A. Becker, K.J. Hüttinger

Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration - IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime.

Carbon, 1998, 36(3), 213-224.

[Becker (b), 1998]

A. Becker, K.J. Hüttinger

Chemistry and kinetics of chemical vapor Dépôt de pyrocarbon - II Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene, and 1,3-butadiene in the low temperature regime.

Carbon, 1998, 36(3), 177-199.

[Becker (c), 1998]

A. Becker, K.J. Hüttinger

Chemistry and kinetics of chemical vapor Dépôt de pyrocarbon - III Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime.

Carbon, 1998, 36(3), 201-211.

[Benzinger (a), 1996]

W. Benzinger, K.J. Hüttinger

Chemical vapor infiltration of pyrocarbon: I. some kinetic considerations.

Carbon, 1996, 34(12), 1465-1471.

[Benzinger (b), 1996]

W. Benzinger, A. Becker, K.J. Hüttinger

Chemistry and kinetics of chemical vapour Dépôt de pyrocarbon: I. Fundamentals and kinetics and chemical reaction engineering.

Carbon, 1996, 34(8), 957-966.

[Benzinger, 1998]

W. Benzinger, K.J. Hüttinger

Chemical Vapor Infiltration of pyrocarbon - II. The influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling.

Carbon, 1998, 36 (7-8), 1033-1042.

[Bloch-Michel, 1995]

V. Bloch-Michel

Logiciel d'estimation des paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse

Thèse INPL (1995)

[Bokros, 1965]

J. C. Bokros

The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidised bed.

Carbon, 1965, 3, 17-29.

[Bokros, 1969]

J. C. Bokros

Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon

Chemistry and Physics of Carbon 1, 1969, P.L. Waker, Jr ed., Marcel Dekker New York.

[Bourrat, 2001]

X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain

The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon

Carbon, 2001, 39(15), 2376-2380.

[Coltrin, 1996]

M.E. Coltrin, R.J. Kee, F.M. Rupley, E. Meeks

Surface Chemkin III : A fortran package for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a solid surface - gas-phase interface.

Sandia Laboratories report, 1996, SAND96-8217.

[Côme, 1996]

G.M. Côme, Y. Li, P. Barbé, N. Guéritey, P.-M. Marquaire, F. Baronnet

Competition between the gas and surface reactions for the oxidative coupling of methane: 2. Isothermal experiments in a catalytic jet-stirred gas phase reactor.

Catalysis Today, 1996, 30, 215-222.

[David, 1975]

R. David, D. Matras

Rules for construction and extrapolation of reactors self-stirred by gas jets.

Canadian Journal of Chemical Engineering (1975), 53(3), 297-300.

[Delhaès, 2003]

P. Delahès

Chemical vapor infiltration processes of carbon materials.

Chapitre 5 - World of carbon, Volume 2: fibers and composites, Taylor & Francis, London, 2003.

[Descamps, 1999]

C. Descamps

Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone.

Thèse de l'Université de Bordeaux I (2001)

[Diefendorf, 1960]

R.J. Diefendorf

The Dépôt de pyrolytic graphite

Journal of Chemical Physics, 1960, 57, 815-821.

[Dong, 2002]

G.L. Dong, K.J. Hüttinger

Consideration of reaction leading to pyrolytic carbon of different texture

Carbon, 2002, 40, 2515-2528.

[Fahr, 1986]

A. Fahr, W.G. Mallard, S.E. Stein

Proceedings of the international symposium on combustion, 1986, 21, 825-831.

[Féron, 1998]

O. Féron

CVD/CVI du pyrocarbone analyse in situ de la phase gazeuse. Etudes cinétiques et structurales.

Thèse Université Bordeaux I (1998)

[Fleys, 2006]

M. Fleys

Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle.

Thèse INPL (2006)

[Fleys (a), 2007]

M. Fleys, W. Shan, Y Simon, P.M. Marquaire

A detailed kinetic study of the reaction of partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst.- Part 1 : Experimental results

Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(4), 1063-1068.

[Fleys (b), 2007]

M. Fleys, Y Simon, P.M. Marquaire

A detailed kinetic study of the reaction of partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst.- Part 2 : Mechanism

Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46(4), 1069-1078.

[Fournet, 1999]

R. Fournet, J. C. Bauge, F. Battin-Leclerc

Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene

International Journal of Chemical Kinetic, 1999, 31(5), 361 - 379.

[Frenklach, 1991]

M. Frenklach, H. Wang

Detailed surface and gas phase chemical kinetics of diamond deposition.

Physical review B (1991), 43(2), 1520-1545

[Frisch, 2004]

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople

Gaussian03, revision B05

Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2004.

[Goldfinger, 1948]

P. Goldfinger, M. Letort, M. Niclause

Volume commémoratif Victor Henri : contribution à l'étude de la structure moléculaire

Desoer, 1948, 283-296

[Golecki, 2003]

I. Golecki

Industrial carbon chemical vapor infiltration (CVI) processes

Chapitre 6 - World of carbon, Volume 2: fibers and composites, Taylor & Francis, London, 2003.

[Gordon, 1971]

S. Gordon, C.J. McBride

Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations

NASA SP-273

[Grisdale, 1953]

R.O. Grisdale

The formation of black carbon

Journal of Applied Physics, 1953, 24(9), 1082-1091.

[Guéritey, 1996]

N. Guéritey

Valorisation chimique du méthane par oxydation catalytique sélective.

Thèse INPL (1996)

[Handbook Of Chemistry and Physics, 1987-1988]

Handbook of Chemistry and Physics, 68th edition, F65-F66, (1987-1988).

[Heckmann, 1996]

E. Heckmann, H. Hippler, J. Troe.

High-temperature reactions and thermodynamic properties of phenyl radicals.

Proceedings of the combustion institute, 1996, 26(1), 543-550.

[Hemelhoet, 2006]

K. Hemelhoet, V. Van Speybroeck, D. Moran, G.B. Marin, L. Radiln M. Waroquier

Thermochemistry and Kinetics of Hydrogen Abstraction by Methyl Radical from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110 (50), 13624 -13631.

[Herbinet, 2006]

O. Herbinet

Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Thèse INPL (2006)

[Hu, 2002]

Z.J. Hu, K.J. Hüttinger

Mechanisms of carbon deposition—a kinetic approach

Carbon, 2002, 39, 433-441.

[Hu, 2003]

Influence of the surface area /volume ratio on the chemistry of carbon deposition from methane

Carbon, 2003, 41, 1501-1508.

[Kee, 1993]

R.J.Kee, F.M Rupley, J.A Miller

« *Chemkin II : A Fortran Chemical Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics* »

Sandia Laboratories Report, 1993, SAND 89-8009B.

[Kershaw, 1993]

J.R. Kershaw, K.J.T. Black.

Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches

Energy & Fuels, 1993, 7, 420-425.

[Kislov, 2002]

V. V. Kislov, A. M. Mebel, S. H. Lin

Ab Initio and DFT Study of the Formation Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Phenanthrene Synthesis from Biphenyl and Naphthalene.

Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106 (25), 6171 -6182.

[Lavenac, 2000]

J. Lavenac

CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructures.

Thèse de l'université Bordeaux I (2000).

[Lee, 1988]

C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr

Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.

Physical Review B, 1988, 37(2), 785-789.

[Le Poche, 2003]

H. Le Poche

Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse.

Thèse de l'Université Bordeaux I (2003).

[Li, 2008]

A. Li, K. Norinaga, W. Zhang, O. Deutschmann

Modeling and simulation of materials synthesis: Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon.

Composites Science Technology, 2008, 68(5), 1097-1104.

[Lieberman, 1974]

M.L. Lieberman, H. O. Pierson

Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in composites

Carbon, 1974, 12, 233-241.

[Lieberman, 1975]

M.L. Lieberman, H. O. Pierson

The Chemical Vapor Dépôt de carbon on carbon fibers

Carbon, 1975, Vol. 13, p. 159-166

[Marquaire, 1994]

P.-M. Marquaire, P. Barbé, Y. Li, G.M. Côme, F. Baronnet

kinetic study of the oxidative coupling of methane in a catalytic jet stirred reactor.

Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 81(Natural Gas Conversion II), 149-154.

[Marquaire, 1997]

P.-M. Marquaire, N. Guéritey, G.M. Côme, F. Barronet

Effect of gas phase reactions in the oxidative coupling of methane.

Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 119, 383-388.

[Menéndez, 2003]

R. Menéndez, E. Casal, M. Granda.

Liquid impregnation techniques for Carbon-Carbon Composites.

Chapitre 7 - World of carbon, Volume 2: fibers and composites, Taylor & Francis, London, 2003.

[Moskavela, 1996]

L.V. Moskavela, A.M. Mebel, M.C. Lin.

26th International symposium on combustion, Pittsburgh, 1996, 521-526.

[Naslain, 1985]

R. Naslain

Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique

Introduction aux matériaux composites 2 - matrices métalliques et céramiques, chapitre 1

Edité par R. Naslain, CNRS & IMC, 1985

[NIST, 2005]

NIST Chemistry Webbook; NIST Standard Reference Database 69;

National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD,

2005; disponible en ligne (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

[Norinaga, 2003]

K. Norinaga, K.J. Hüttinger

Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light

hydrocarbons.

Carbon, 2003, 41, 1509-1514.

[Okkerse, 1998]

M. Okkerse, M.H.J.M. De Croon, C.R. Kleijn, A. van den Akker, G.B. Marin.

A surface and a gas-phase mechanism for the description of growth on the diamond(100) surface in an oxy-acetylene torch reactor.

Journal of Applied Physics, 1998, 84 (11), 6387-6398.

[Reuge, 2002]

N. Reuge

Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI

Thèse de l'université Bordeaux I.

[Reznik, 2002]

B. Reznik, K.J. Hüttinger.

On the terminology for pyrolytic carbon

Carbon, 2002, 40, 621-624.

[Richter, 2000]

H. Richter, T.C. Benish, O.A. Mazzyar, W.H. Green, J.B. Howard

Formation of Polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame

Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28, 2609-2618.

[Sayes, 2003]

M. Sayes, M.F. Reyniers, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, M. Waroquier

Ab Initio Calculations for Hydrocarbons: Enthalpy of Formation, Transition State Geometry, and Activation Energy for Radical Reactions

J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 9147-9159.

[Scacchi, 1996]

G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa

« *Cinétique et Catalyse* »

Génie des Procédés de l'école de Nancy, Technique et Documentation, Lavoisier

[Sion, 1999]

E. Sion

Etude de la densification de composites Carbone/Carbone par infiltration en phase gazeuse.

Thèse (confidentielle industrie) de l'INPL - Spécialité Génie des Procédés.

[Tesner, 1959]

P.A. Tesner

Abstracts 7th symposium combustion Londres

Academic Press, 1959, 546-547.

[Tesner, 1984]

P.A. Tesner

Kinetics of pyrolytic carbon formation

Chemistry and physics of carbon, vol. 19

[Teyssandier, 1999]

F. Teyssandier, A. Dollet

Chapter 10 Chemical Vapor Deposition

Pergamon Materials Series, 1999, 2, 257-285.

[Tokmakov, 2003]

I.V. Tokmakov, M.C. Lin

Reaction of Phenyl radicals with Acetylene: Quantum Chemical Investigation of the Mechanism and Master Equation Analysis of the Kinetics

Journal of the American Chemical Society, 2003, 125, 11397-11408.

[Touanen, 1991]

M. Touanen, F. Teyssandier, M. Ducarroir, J.L. Derep

SiC --- TiC multiphased materials obtained by CVD

Materials Science and Engineering: A, 1991, 2(15), 239-247.

[Vandeputte, 2007]

A.G. Vandeputte, M.K. Sabbe, M.F. Reyniers, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, G.B. Marin.

Theoretical Study of the Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Abstractions from hydrocarbons

J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 11771-11786.

[Vereecken, 2002]

L. Vereecken, H.F. Bettinger, J. Peeters.

Reactions of chemically activated C₉H₉ species. Part I. The product distribution of the reaction of phenyl radicals with propyne.

Physical Chemistry Chemical Physics, 4(11), 2019-2027.

[Vignoles; 2004]

G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand

CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors.

Surface and Coatings Technology, 2004, 188-189, 241-249.

[Violi, 2004]

A. Violi, T.N. Truong, A.F. Sarofim

Kinetics of hydrogen abstraction reactions from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by H atoms.

J Phys Chem A, 2004, 108(22), 4846-4852.

[Wang, 1994]

H Wang, M. Frenklach

Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals

J.Phys.Chem., 1994, 98, 11465-11489.

[Warth-Conraud, 1998]

V. Warth-Conraud, N. Stef, P.A. Glaude, F. Battin Leclerc, G. Scacchi, G.M. Côme

Computed-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms : Application to the modelling of the Oxidation of n-Butane

Combust. Flame, 1998, 114 (1-2), 81-102.

[Yu, 1994]

T. Yu, M. Lin, C.F. Melius

Absolute rate constant for the reaction of Phenyl radical with Acetylene

Int. J. Chem. Kinet, 1994, 11, 1095-1104.

[Ziegler, 2004]

I. Ziegler-Devin

Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures

Thèse INPL (2004)

[Ziegler (a), 2005]

I. Ziegler-Devin, R. Fournet, P.M. Marquaire

Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005, 73, 212-230.

[Ziegler (b), 2005]

I. Ziegler-Devin, R. Fournet, P.M. Marquaire

Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005, 73, 231-247.

[Ziegler (c), 2005]

I. Ziegler-Devin, R. Fournet, P.M. Marquaire

Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005, 73, 107-115.

[Ziegler, 2007]

I. Ziegler-Devin, R. Fournet, P.M. Marquaire

Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part III: Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2007, 79, 268-277.

Annexe 1

-

Analyse par chromatographie
en phase gazeuse

Cette annexe décrit les conditions opératoires du système d'analyse des produits gazeux issus de la pyrolyse d'hydrocarbures. Les trois chromatographes utilisés ont permis de doser le dihydrogène et des hydrocarbures contenant de 1 à 16 atomes de carbone.

Analyse de l'hydrogène et des hydrocarbures contenant de 1 à 2 atomes de carbone

Utilisation d'un chromatographe Shimadzu GC14

Produits dosés : dihydrogène, méthane, acétylène, éthylène, éthane

Boucle d'échantillonnage

1/8 de pouce en acier

Volume : 10 mL

Injecteur :

Température : 150°C

Colonne : Carbosphère

Diamètre : 1/4 de pouce, en inox

Longueur : 3 mètres

Phase : tamis moléculaire au carbone

Granulométrie : 80/100 Mesh

Gaz vecteur : diazote - 160 kPa de surpression en entrée de colonne

Température du four : 125 °C.

Détecteur FID

Utilisé pour le dosage des hydrocarbures en C₁ et C₂

Température de flamme : 150 °C

Condition de flamme : 40 kPa de surpression d'air et 50 kPa de surpression d'hydrogène

Sensibilité : Range 0 : méthane

Range 1 : acétylène, éthylène

Range 2 : éthane

Détecteur TCD

Utilisé pour le dosage du dihydrogène

Température : 140 °C

I = 90 mA

Pression : 200 kPa de surpression de diazote

Un exemple de chromatogramme obtenu par analyse d'un échantillon gazeux prélevé lors d'une pyrolyse standard est présenté aux figures 3-6 et 3-7 du chapitre 3.

Les temps de rétention sont les suivants:

Dihydrogène : 1,2 min

Méthane : 4 min

Acétylène : 14,5 min

Ethylène : 22,0 min

Ethane : 32,7 min

Analyse des hydrocarbures contenant de 3 à 4 atomes de carbone

Utilisation d'un chromatographe shimadzu GC 17

Produits dosés : propène, propadiène, propyne, butadiène, vinylacétylène, diacétylène

Boucle d'échantillonnage

1/16 de pouce en acier

Volume : 2 mL

Injecteur :

Température 150 °C

Colonne : Carbosphère

Détecteur FID

Détecteur TCD

Un exemple de chromatogramme obtenu par analyse d'un échantillon gazeux prélevé lors d'une pyrolyse standard est présenté aux figures 3-8 du chapitre 3.

Les temps de rétention sont les suivants:

Propène : 34,3 min

Propadiène : 43,1 min

Propyne : 47,7 min

Butadiène : 103,7 min

Vinylacétylène : 115,8 min

Diacétylène : 121,6 min

Analyse des hydrocarbures contenant de 5 à 16 atomes de carbone

Utilisation d'un chromatographe shimadzu GC 17 muni d'un passeur d'échantillon liquide

Produits dosés : cyclopentadiène, benzène, toluène, éthylbenzène, paraxylène, phénylacétylène, phényléthylène, indène, 1-méthylnaphtalène, 2-méthylnaphtalène, naphtalène, biphenyl, acénaphthylène, phénanthrène, anthracène, pyrène, fluoranthène.

Passeur d'échantillon :

10 lavages de la seringue avec le solvant

10 lavages de la seringue avec l'échantillon

1 injection de 1 μ L.

Injecteur :

Température : 150 °C

Colonne : DB5

Diamètre interne : 0,25 mm

Epaisseur du film : 0,25 micron

Phase mobile : 5% phényl, 95% diméthylpolysiloxane

Gaz vecteur : diazote

Longueur : 30 mètres

Détecteur FID

Température : 200 °C

Sensibilité : Range 1 : cyclopentadiène, benzène

Range 0 : autres produits

Un exemple de chromatogramme obtenu par analyse d'un échantillon gazeux prélevé lors d'une pyrolyse standard (90 minutes de piégeage) est présenté à la figure 3-10 du chapitre 3.

Les temps de rétention sont les suivants :

Cyclopentadiène : 1,9 min

Benzène : 2,9 min

Toluène : 5,7 min

Phényléthylène : 12,0

Paraxylène : 12,9 min

Phénylacétylène : 13,9 min

Phényléthylène : 15,4 min

Indène : 34,8 min

1 méthylnaphtalène : 55,2 min

Naphtalène : 46,3 min

2-méthylnaphtalène : 54,2 min

Biphenyl : 61,3 min

Acénaphthylène : 63,7 min

Phénanthrène : 81,5 min

Anthracène : 81,9 min

Fluoranthène : 94,4 min

Pyrène : 96,5 min

Annexe 2

-

Bilan matière réalisé en
conditions « standard »

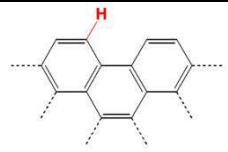
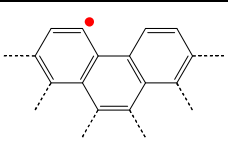
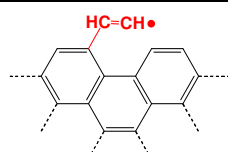
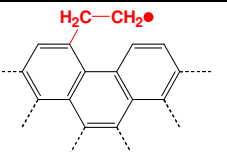
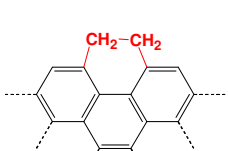
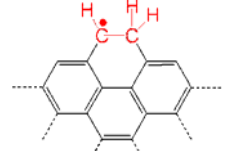
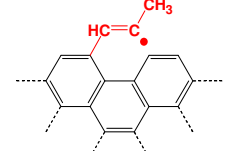
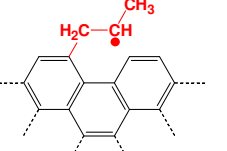
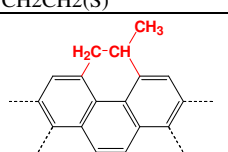
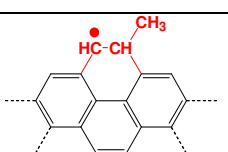
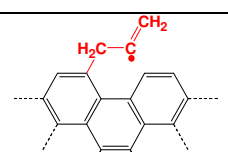
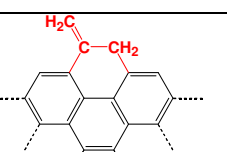
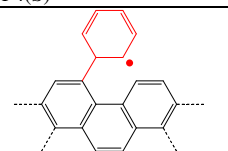
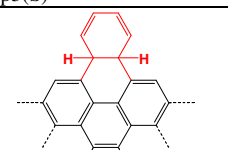
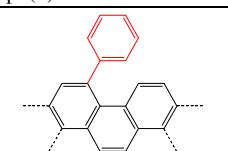
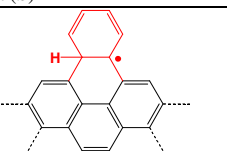
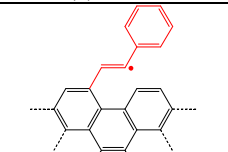
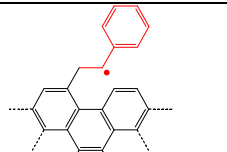
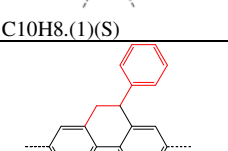
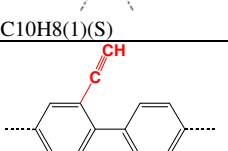
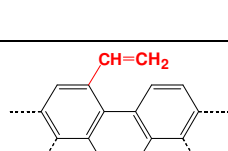
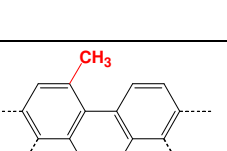
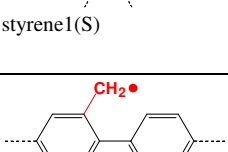
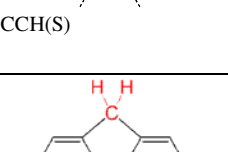
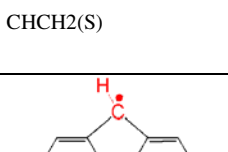
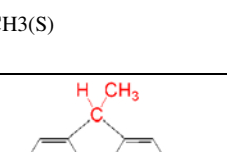
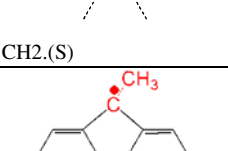
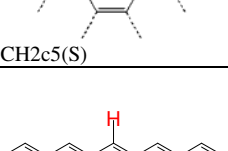
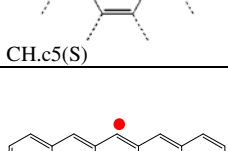
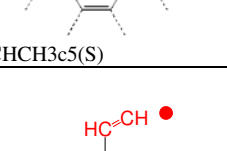
Annexe 2 - Bilan matière réalisé en conditions standard

Entrée					
Flux molaire total	2,19E-05	mol.s-1			
Flux massique de propane	2,19E-06	mol.s-1			
Flux molaire de propane	9,64E-05	g.s-1			
Accumulation					
masse initiale de la préforme	1,3323	g			
masse initiale de la préforme	1,3748	g			
durée de dépôt	5550	s			
Vitesse massique de dépôt de carbone	7,66E-06	g/s			
Vitesse molaire de dépôt de carbone	6,38E-07	mol/s			
Sortie					
espèce gazeuse "i"	Fraction molaire	flux de l'espèce "i" (mol/s)	flux massique de l'espèce "i" (g/s)	Flux d'atomes de carbone (mol/s)	Flux d'atomes d'hydrogène (mol/s)
Méthane	5,62E-02	1,53E-06	2,44E-05	1,53E-06	6,10E-06
Méthane	5,62E-02	1,53E-06	2,44E-05	1,53E-06	6,10E-06
Ethane	6,75E-04	1,83E-08	5,50E-07	3,67E-08	1,10E-07
Ethylène	4,94E-02	1,34E-06	3,75E-05	2,68E-06	5,36E-06
Acétylène	2,40E-02	6,50E-07	1,69E-05	1,30E-06	1,30E-06
Hydrogène	1,13E-01	3,08E-06	6,16E-06	0,00E+00	6,16E-06
Propyne	6,27E-04	1,70E-08	6,81E-07	5,11E-08	6,81E-08
Propadiène	2,20E-04	5,97E-09	2,39E-07	1,79E-08	2,39E-08
Propène	3,25E-04	8,83E-09	3,71E-07	2,65E-08	5,30E-08
Butène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Butadiène	8,76E-04	2,38E-08	1,28E-06	9,51E-08	1,43E-07
Vinylacétylène	3,29E-04	8,93E-09	4,64E-07	3,57E-08	3,57E-08
Diacétylène	3,56E-06	9,67E-11	4,83E-09	3,87E-10	1,93E-10
Cyclopentadiène	8,18E-08	2,22E-12	1,47E-10	1,11E-11	1,33E-11
Benzène	8,10E-04	2,20E-08	1,72E-06	1,32E-07	1,32E-07
Toluène	1,52E-05	4,13E-10	3,80E-08	2,89E-09	3,31E-09
Ethylbenzène	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
p-xylène	4,55E-06	1,23E-10	1,31E-08	9,88E-10	1,23E-09
Phénylacétylène	1,08E-04	2,93E-09	2,99E-07	2,34E-08	1,76E-08
Phényléthylène	1,32E-04	3,59E-09	3,74E-07	2,88E-08	2,88E-08
Indène	5,29E-05	1,44E-09	1,67E-07	1,29E-08	1,15E-08
Naphtalène	1,80E-04	4,88E-09	6,24E-07	4,88E-08	3,90E-08
2-methylnaphatalène	5,58E-06	1,51E-10	2,15E-08	1,67E-09	1,51E-09
1-methylnaphatalène	3,82E-06	1,04E-10	1,47E-08	1,14E-09	1,04E-09
Biphényl	4,73E-06	1,28E-10	1,98E-08	1,54E-09	1,28E-09
Acénaphthylène	6,47E-05	1,76E-09	2,67E-07	2,11E-08	1,41E-08
Phénanthrène	1,30E-05	3,54E-10	6,30E-08	4,96E-09	3,54E-09
Anthracène	3,00E-06	8,16E-11	1,45E-08	1,14E-09	8,16E-10
Pyrène	7,23E-06	1,96E-10	3,96E-08	3,14E-09	1,96E-09
Fluoranthène	4,14E-06	1,13E-10	2,27E-08	1,80E-09	1,13E-09
		Somme	9,23E-05	6,06E-06	1,96E-05

Annexe 3

-

Nomenclature des sites de surface

 H(S)	 C.(S)	 CHCH.(S)	 CH2CH2.(S)
 CH2CH2(S)	 CH.CH2(S)	 P1(S)	 P3(S)
 P4(S)	 p5(S)	 p6(S)	 p7(S)
 C6H6.(S)	 C6H6(S)	 C6H5#(S)	 C6H5.(S)
 C10H8.(1)(S)	 C10H8(1)(S)	 phenylac.1(S)	 styrene.1(S)
 styrene1(S)	 CCH(S)	 CHCH2(S)	 CH3(S)
 CH2.(S)	 CH2c5(S)	 CH.c5(S)	 CHCH3c5(S)
 C.CH3c5(S)	 Hz(S)	 C.z(S)	 CHCH.z(S)

CHCHCH3z(S)	CHCHCH2.z(S)	CH2CH2.z(S)	CH2CH2CH3z(S)
CH.CH2CH3z(S)	CH2CH3z(S)	CH3z(S)	CH2.z(S)
CH2CHCH.z(S)	CH2CH2CH2.z(S)	CH2Bz(S)	CH2CH2z(S)
CHCHz(S)	CH.Bz(S)	CHCH3Bz(S)	C.CH3Bz(S)
CCH2Bz(S)	CCH.Bz(S)	CCHCH3Bz(S)	CCHCH2.Bz(S)
CHC.z(S)	CHCCH3z(S)	CHCCH2.z(S)	CHCCH2c5z(S)
CHCCH.c5z(S)	CHCCHCH3c5z(S)	CHCC.CH3c5z(S)	CHCCHCH.z(S)
CHCCH2CH2.z(S)	CHC.CH3z(S)	CHCHCH.Bz(S)	CHCH2CH2.Bz(S)
CHCHCHBz(S)	CHCH2CH2Bz(S)		

Annexe 4

-

Mécanisme hétérogène détaillé

Les constantes de vitesses sont exprimées sous la forme $k = AT^n \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$

Nous avons considéré que la densité de sites de surface était égale à $8,31 \times 10^{14}$ sites.cm⁻² pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées.

Les réactions Ri et Mj correspondent respectivement au processus élémentaire hétérogène « i » associé à la réaction gazeuse prototype « j ».

Unités : cm, mol, s, cal.

Réactions de surface			A	n	E _A
Formation d'un site C.(S) par une réaction de métathèse sur sites bateaux.					
7					
R1	M1, X=H	C(B)+H(S)+H=>C.(S)+H2	5.00E+07	1.8	16800
R2	M-1, XH=H2	C.(S)+H2=>C(B)+H(S)+H	1.45E+07	1.8	8734
R3	M1, X=CH3	C(B)+H(S)+CH3=>C.(S)+CH4	6.66E+11	0	15000
R4	M-1, XH=CH4	C.(S)+CH4=>C(B)+H(S)+CH3	1.47E+12	0	7370
R5	M1, X=C2H3	C(B)+H(S)+C2H3=>C.(S)+C2H4	1.00E+11	0	13000
R6	M-1, XH=C2H4	C.(S)+C2H4=>C(B)+H(S)+C2H3	4.72E+11	0	9866
R7	M1, X=C2H5	C(B)+H(S)+C2H5=>C.(S)+C2H6	1.00E+11	0	15000
R8	M-1, XH=C2H6	C.(S)+C2H6=>C(B)+H(S)+C2H5	5.10E+11	0	2608
R9	M1, X=iC4H3	C(B)+H(S)+iC4H3=>C.(S)+C4H4	1.05E+11	0	20000
R10	M-1, XH=C4H4	C.(S)+C4H4=>C(B)+H(S)+iC4H3	8.01E+12	0	-620
R11	M1, X=aC3H5	C(B)+H(S)+aC3H5=>C.(S)+C3H6	1.05E+11	0	20000
R12	M-1, XH=C3H6	C.(S)+C3H6=>C(B)+H(S)+aC3H5	4.54E+10	0	-5888
R13	M1, X=benzyl	C(B)+H(S)+benzyl=>C.(S)+toluene	7.63E+13	0	35866
	M-1,				
R14	XH=toluene	C.(S)+toluene=>C(B)+H(S)+benzyl	7.90E+13	0	12000
R15	M1, X=indenyl	C(B)+H(S)+indenyl=>C.(S)+indene	6.40E+13	0	42637
R16	M-1, XH=indene	C.(S)+indene=>C(B)+H(S)+indenyl	1.00E+14	0	12000
Formation d'un site C.(S) par amorçage					
R17	M2	C(B)+H(S)=>C.(S)+H	1.78E+16	0	112512
R18	M-2	C.(S)+H=>C(B)+H(S)	1.00E+14	0	0
Dépôt d'acétylène sur sites bateaux					
R19	M3	C.(S)+C2H2=>C(B)+CHCH.(S)	4.15E+22	-2.7	17464
R20	M-3	C(B)+CHCH.(S)=>C.(S)+C2H2	3.01E+46	-10.5	50746
R21	M4	CHCH.(S)=>2C(B)+2H(S)	2.30E+11	0	400
Probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R22	M4	H(S)=>H	2.30E+11	0	400

Probabilité de présence de CHCH.(S) prise en compte					
R23	M5	$CHCH.(S) \Rightarrow 2C(B) + 2H(S)$	8.13E+09	0.1	2090
Probabilité de présence de C.(S) prise en compte					
R24	M5	$C.(S) \Rightarrow C(B)$	8.13E+09	0.1	2090
Dépôt d'éthylène sur sites bateaux					
R25	M6	$C.(S) + C_2H_4 \Rightarrow C(B) + CH_2CH_2.(S)$	1.25E+12	0	6200
R26	M-3	$C(B) + CH_2CH_2.(S) \Rightarrow C.(S) + C_2H_4$	3.01E+46	-10.5	50746
R27	M4	$CH_2CH_2.(S) \Rightarrow CH_2CH_2(S)$	2.30E+11	0	400
Probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R28	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
Probabilité de présence de CH ₂ CH ₂ .(S) prise en compte					
R29	M7, X=H	$CH_2CH_2(S) + H \Rightarrow CH.CH_2(S) + H_2$	1.10E+05	2.5	-1900
R30	M-7, XH=H ₂	$CH.CH_2(S) + H_2 \Rightarrow CH_2CH_2(S) + H$	8.99E+03	2.5	26362
R31	M7, X=CH ₃	$CH_2CH_2(S) + CH_3 \Rightarrow CH.CH_2(S) + CH_4$	2.00E+11	0	7300
R32	M-7, XH=CH ₄	$CH.CH_2(S) + CH_4 \Rightarrow CH_2CH_2(S) + CH_3$	5.00E+11	0	35992
R33	M8	$CH_2CH_2(S) \Rightarrow CH.CH_2(S) + H$	2.60E+14	0	77100
R34	M-8	$CH.CH_2(S) + H \Rightarrow CH_2CH_2(S)$	4.97E+12	0	915.5
R35	M9	$CH_2CH_2(S) \Rightarrow 2C(B) + 2H(S) + H_2$	2.51E+13	0	59034
R36	M11	$CH.CH_2(S) \Rightarrow 2C(B) + 2H(S) + H$	4.96E+11	0	20733
Dépôt de propyne sur sites bateaux					
R37	M3	$C.(S) + pC_3H_4 \Rightarrow C(B) + p_1(S)$	8.30E+22	-2.7	17464
R38	M-3	$C(B) + p_1(S) \Rightarrow C.(S) + pC_3H_4$	3.01E+46	-10.5	50746
R39	M4	$p_1(S) \Rightarrow 2C(B) + H(S) + CH_3(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R40	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de p ₁ (S) prise en compte					
Dépôt de propène sur sites bateaux					
R41	M6	$C.(S) + C_3H_6 \Rightarrow C(B) + p_3(S)$	2.50E+12	0	6200
R42	M4	$p_3(S) \Rightarrow p_4(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R43	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de p ₃ (S) prise en compte					
R44	M7, X=H	$p_4(S) + H \Rightarrow p_5(S) + H_2$	1.10E+05	2.5	-1900
R45	M-7, XH=H ₂	$p_5(S) + H_2 \Rightarrow p_4(S) + H$	8.99E+03	2.5	26362
R46	M7, X=CH ₃	$p_4(S) + CH_3 \Rightarrow p_5(S) + CH_4$	2.00E+11	0	7300
R47	M-7, XH=CH ₄	$p_5(S) + CH_4 \Rightarrow p_4(S) + CH_3$	5.00E+11	0	35922
R48	M8	$p_4(S) \Rightarrow p_5(S) + H$	2.60E+14	0	77100
R49	M-8	$p_5(S) + H \Rightarrow p_4(S)$	4.97E+12	0	915

R50	M11	$p5(S) \Rightarrow 2C(B) + H(S) + CH_3(S) + H$	4.96E+11	0	20733
R51	M53	$p5(S) \Rightarrow 2C(B) + H(S) + CH_3 + H(S)$	1.20E+13	-0.1	30200
Dépôt de propadiène sur sites bateaux					
R52	M6	$C.(S) + aC_3H_4 \Rightarrow C(B) + p6(S)$	2.50E+12	0	6200
R53	M4	$p6(S) \Rightarrow p7(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R54	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de p6(S) prise en compte					
R55	M7, X=H	$p7(S) + H \Rightarrow 2C(B) + H_2 + CH_2.(S) + H(S)$	1.10E+05	2.5	-1900
R56	M7, X=CH3	$p7(S) + CH_3 \Rightarrow 2C(B) + CH_4 + CH_2.(S) + H(S)$	2.00E+11	0	7300
R57	M8	$p7(S) \Rightarrow 2C(B) + H + CH_2.(S) + H(S)$	2.60E+14	0	77100
Dépôt de benzène sur sites bateaux					
R58	M10	$C.(S) + C_6H_6\# \Rightarrow C(B) + C_6H_6.(S)$	3.26E+12	0	6400
R59	M-3	$C(B) + C_6H_6.(S) \Rightarrow C.(S) + C_6H_6\#$	3.01E+46	-10.5	50746
R60	M4	$C_6H_6.(S) \Rightarrow C_6H_6(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R61	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de C6H6.(S) prise en compte					
R62	M7, X=H	$C_6H_6(S) + H \Rightarrow C_6H_5.(S) + H_2$	1.10E+05	2.5	-1900
R63	M-7, XH=H2	$C_6H_5.(S) + H_2 \Rightarrow C_6H_6(S) + H$	8.99E+03	2.5	26362
R64	M7, X=CH3	$C_6H_6(S) + CH_3 \Rightarrow C_6H_5.(S) + CH_4$	2.00E+11	0	7300
R65	M-7, XH=CH4	$C_6H_5.(S) + CH_4 \Rightarrow C_6H_6(S) + CH_3$	5.00E+11	0	35992
R66	M8	$C_6H_6(S) \Rightarrow C_6H_5.(S) + H$	2.60E+14	0	77100
R67	M-8	$C_6H_5.(S) + H \Rightarrow C_6H_6(S)$	4.97E+12	0	915.5
R68	M11	$C_6H_5.(S) \Rightarrow 6C(B) + 4H(S) + H$	4.96E+11	0	20733
Dépôt de radicaux phényles sur sites bateaux					
R69	M12	$C.(S) + C_6H_5\# \Rightarrow C(B) + C_6H_5\#(S)$	3.00E+12	0	0
R70	M-12	$C(B) + C_6H_5\#(S) \Rightarrow C.(S) + C_6H_5\#$	4.30E+15	0	112695
R71	M4	$C_6H_5\#(S) \Rightarrow C_6H_5.(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de C.(S) prise en compte					
R72	M4	$C.(S) \Rightarrow C(B)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de C6H5#(S) prise en compte					
Dépôt de naphthalène sur sites bateaux					
R73	M10	$C.(S) + naphta \Rightarrow C(B) + C_{10}H_8.(1)(S)$	3.26E+12	0	6400
R74	M4	$C_{10}H_8.(1)(S) \Rightarrow C_{10}H_8(1)(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R75	M4	$H(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400

R76	M9	probabilité de présence de C10H8.(1)(S) prise en compte C10H8(1)(S)=>10C(B)+6H(S)+H2	2.51E+13	0	59034
Dépôt de phénylacétylène sur sites bateaux.					
R77	M3	C.(S)+phenylac=>C(B)+phenylac.1(S)	8.30E+22	-2.7	17464
R78	M4	phenylac.1(S)=>2C(B)+H(S)+C6H5#(S)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R79	M4	H(S)=>H	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de phenylac.1(S) prise en compte					
Dépôt de styrène sur sites bateaux					
R80	M6	C.(S)+styrene=>C(B)+styrene.1(S)	2.50E+12	0	6200
R81	M4	styrene.1(S)=>styrene1(S)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R82	M4	H(S)=>H	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de styrene.1(S) prise en compte					
R83	M9	styrene1(S)=>2C(B)+H(S)+C6H5#(S)+H2	2.51E+13	0	59034
Dépôt de radicaux C2H sur sites bateaux					
R84	M13	C.(S)+C2H=>C(B)+CCH(S)	2.81E+12	0	0
R85	M-13	C(B)+CCH(S)=>C.(S)+C2H	3.78E+15	0	138500
R86	M14	H(S)+C2H=>CCH(S)+H	1.32E+11	0	6400
R87	M-14	CCH(S)+H=>H(S)+C2H	3.59E+12	0	28580
R88	M4	CCH(S)=>C.(S)+C(B)+H(S)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de C.(S) prise en compte					
R89	M4	C.(S)=>C(B)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de CCH(S) prise en compte					
Dépôt de radicaux C2H3 sur sites bateaux					
R90	M15	C.(S)+C2H3=>C(B)+CHCH2(S)	5.00E+12	0	0
R91	M-15	C(B)+CHCH2(S)=>C.(S)+C2H3	7.51E+15	0	111255
R92	M16	H(S)+C2H3=>CHCH2(S)+H	1.32E+11	0	6400
R93	M-16	CHCH2(S)+H=>H(S)+C2H3	6.68E+12	0	5143
R94	M4	CHCH2(S)=>CH.CH2(S)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de C.(S) prise en compte					
R95	M4	C.(S)=>C(B)	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de CHCH2(S) prise en compte					
R96	M17	CHCH2(S)+H=>CHCH.(S)+H2	2.05E+07	1.9	12950
R97	M-17	CHCH.(S)+H2=>CHCH2(S)+H	1.56E+06	1.9	8018
R98	M18	CHCH2(S)+CH3=>CHCH.(S)+CH4	3.15E+11	0	16000
R99	M-18	CHCH.(S)+CH4=>CHCH2(S)+CH3	5.89E+11	0	11498

Dépôt de radicaux méthyles sur sites bateaux

R100	M19	$C.(S)+CH_3 \Rightarrow C(B)+CH_3(S)$	3.00E+13	0	0
R101	M-19	$C(B)+CH_3(S) \Rightarrow C.(S)+CH_3$	1.04E+16	0	99658
R102	M20	$H(S)+CH_3 \Rightarrow H+CH_3(S)$	7.50E+12	0	20954
R103	M-20	$H+CH_3(S) \Rightarrow H(S)+CH_3$	1.74E+14	0	8100
R104	M21	$CH_3(S)+H \Rightarrow CH_2.(S)+H_2$	3.40E+02	3.4	3100
R105	M-21	$CH_2.(S)+H_2 \Rightarrow CH_3(S)+H$	4.75E+01	3.4	18901
R106	M22	$CH_3(S)+CH_3 \Rightarrow CH_2.(S)+CH_4$	1.60E+12	0	11000
R107	M-22	$CH_2.(S)+CH_4 \Rightarrow CH_3(S)+CH_3$	6.83E+12	0	27331
R108	M23	$CH_3(S) \Rightarrow CH_2.(S)+H$	1.53E+15	0	88645
R109	M-23	$CH_2.(S)+H \Rightarrow CH_3(S)$	5.00E+13	0	0
R110	M5	$CH_2.(S) \Rightarrow CH_2CH_2(S)$	8.13E+09	0.1	2090
		probabilité de présence de $CH_2.(S)$ prise en compte			
R111	M-5	$CH_2.(S)+C(B) \Rightarrow C(B)$	8.13E+09	0.1	2090
		probabilité de présence de $CH_2.(S)$ prise en compte			
R112	M24	$CH_2.(S) \Rightarrow CH_2c_5(S)$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de $H(S)$ prise en compte			
R113	M24	$H(S) \Rightarrow H$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de $CH_2.(S)$ prise en compte			
R114	M25	$CH_2c_5(S)+H \Rightarrow CH.c_5(S)+H_2$	2.20E+08	1.8	3000
R115	M-25	$CH.c_5(S)+H_2 \Rightarrow CH_2c_5(S)+H$	1.04E+07	1.8	24000
R116	M26	$CH_2c_5(S)+CH_3 \Rightarrow CH.c_5(S)+CH_4$	3.10E+11	0	5500
R117	M-26	$CH.c_5(S)+CH_4 \Rightarrow CH_2c_5(S)+CH_3$	4.50E+11	0	26984
R118	M27	$CH_2c_5(S) \Rightarrow CH.c_5(S)+H$	9.00E+15	0	83482
R119	M-27	$CH.c_5(S)+H \Rightarrow CH_2c_5(S)$	2.00E+13	0	0
R120	M28	$CH.c_5(S)+CH_3 \Rightarrow CHCH_3c_5(S)$	1.00E+13	0	0
R121	M-28	$CHCH_3c_5(S) \Rightarrow CH.c_5(S)+CH_3$	1.45E+16	0	70118
R122	M29	$CHCH_3c_5(S)+H \Rightarrow C.CH_3c_5(S)+H_2$	2.20E+08	1.8	3000
R123	M-29	$C.CH_3c_5(S)+H_2 \Rightarrow CHCH_3c_5(S)+H$	2.36E+07	1.8	31305
R124	M30	$CHCH_3c_5(S)+CH_3 \Rightarrow C.CH_3c_5(S)+CH_4$	3.10E+11	0	5500
R125	M-30	$C.CH_3c_5(S)+CH_4 \Rightarrow CHCH_3c_5(S)+CH_3$	1.02E+12	0	34236
R126	M31	$CHCH_3c_5(S) \Rightarrow C.CH_3c_5(S)+H$	4.00E+15	0	76140
R127	M-31	$C.CH_3c_5(S)+H \Rightarrow CHCH_3c_5(S)$	1.00E+14	0	0
R128	M32	$C.CH_3c_5(S) \Rightarrow 2C(B)+2H(S)+H$	3.00E+13	0	51500
R129	M33	$C.CH_3c_5(S) \Rightarrow CH.CH_2(S)$	5.54E+10	0	30474
R130	M34	$CH_2c_5(S)+CH_3 \Rightarrow CHCH_3c_5(S)+H$	5.73E+11	0	14563
R131	M-34	$CHCH_3c_5(S)+H \Rightarrow CH_2c_5(S)+CH_3$	1.00E+13	0	1200

Formation de sites $C.z(S)$ par métathèse sur sites zig-zag.

R132	M1, X=H	$C(B)+Hz(S)+H \Rightarrow C.z(S)+H_2$	5.00E+07	1.8	16800
------	---------	---------------------------------------	----------	-----	-------

R133	M-1, XH=H2	$C.z(S)+H2 \Rightarrow C(B)+Hz(S)+H$	1.45E+07	1.8	8734
R134	M1, X=CH3	$C(B)+Hz(S)+CH3 \Rightarrow C.z(S)+CH4$	6.66E+11	0	15000
R135	M-1, XH=CH4	$C.z(S)+CH4 \Rightarrow C(B)+Hz(S)+CH3$	1.47E+12	0	7370

Formation de sites C.z(S) par initiation

R136	M2	$C(B)+Hz(S) \Rightarrow C.z(S)+H$	1.78E+16	0	112512
R137	M-2	$C.z(S)+H \Rightarrow C(B)+Hz(S)$	1.00E+14	0	0

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : C2H2+CH3

R138	M3	$C.z(S)+C2H2 \Rightarrow C(B)+CHCH.z(S)$	4.15E+22	-2.7	17464
R139	M-3	$C(B)+CHCH.z(S) \Rightarrow C.z(S)+C2H2$	3.01E+46	-10.5	50746
R140	M35	$CHCH.z(S)+CH3 \Rightarrow CHCHCH3z(S)$	6.26E+12	0	0
R141	M-35	$CHCHCH3z(S) \Rightarrow CHCH.z(S)+CH3$	9.12E+14	0	97540
R142	M36	$CHCHCH3z(S)+H \Rightarrow CHCHCH2.z(S)+H2$	1.70E+05	2.5	2490
R143	M-36	$CHCHCH2.z(S)+H2 \Rightarrow CHCHCH3z(S)+H$	5.68E+04	2.5	20312
R144	M37	$CHCHCH3z(S)+CH3 \Rightarrow CHCHCH2.z(S)+CH4$	2.20E+00	3.5	5675
R145	M-37	$CHCHCH2.z(S)+CH4 \Rightarrow CHCHCH3z(S)+CH3$	2.25E+01	3.5	23928
R146	M38	$CHCHCH3z(S) \Rightarrow CHCHCH2.z(S)+H$	2.18E+15	0	86629
R147	M-38	$CHCHCH2.z(S)+H \Rightarrow CHCHCH3z(S)$	1.80E+13	0	0
R148	M4	$CHCHCH2.z(S) \Rightarrow CH2Bz(S)+CHCHz(S)$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de H(S) prise en compte					
R149	M4	$Hz(S) \Rightarrow H$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de CHCHCH2.z(S) prise en compte					

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : C2H4+CH3

R150	M6	$C.z(S)+C2H4 \Rightarrow C(B)+CH2CH2.z(S)$	1.25E+12	0	6200
R151	M-3	$C(B)+CH2CH2.z(S) \Rightarrow C.z(S)+C2H4$	3.01E+46	-10.5	50746
R152	M39	$CH2CH2.z(S)+CH3 \Rightarrow CH2CH2CH3z(S)$	6.45E+12	0	0
R153	M-39	$CH2CH2CH3z(S) \Rightarrow CH2CH2.z(S)+CH3$	5.54E+14	0	84480
R154	M40	$CH2CH2CH3z(S)+H \Rightarrow CH.CH2CH3z(S)+H2$	3.79E+14	0	12359
R155	M-40	$CH.CH2CH3z(S)+H2 \Rightarrow CH2CH2CH3z(S)+H$	5.17E+13	0	32149
R156	M41	$CH2CH2CH3z(S) \Rightarrow CH.CH2CH3z(S)+H$	3.21E+15	0	84665
R157	M-41	$CH.CH2CH3z(S)+H \Rightarrow CH2CH2CH3z(S)$	1.00E+14	0	0
R158	M32	$CH.CH2CH3z(S) \Rightarrow CHCHCH3z(S)+H$	1.00E+14	0	51500
R159	M-32	$CHCHCH3z(S)+H \Rightarrow CH.CH2CH3z(S)$	3.12E+13	0	4347

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : CH3+CH3+CH3

R160	M42	$CH2.z(S)+CH3 \Rightarrow CH2CH3z(S)$	5.00E+12	0	0
R161	M-42	$CH2CH3z(S) \Rightarrow CH2.z(S)+CH3$	3.38E+15	0	73551
R162	M43	$CH2CH3z(S)+H \Rightarrow CH2CH2.z(S)+H2$	7.00E+08	1.5	7400
R163	M-43	$CH2CH2.z(S)+H2 \Rightarrow CH2CH3z(S)+H$	9.96E+07	1.5	11725

R164	M44	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_4$	7.50E-08	6	5800
R165	M-44	$\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3$	1.30E-07	6	10556
R166	M45	$\text{CH}_2\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H}$	9.90E+13	0	100140
R167	M-45	$\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3\text{z}(\text{S})$	3.34E+12	0	0
R168	M19	$\text{C}.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}(\text{B}) + \text{CH}_3\text{z}(\text{S})$	3.00E+13	0	0
R169	M-19	$\text{C}(\text{B}) + \text{CH}_3\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{C}.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3$	1.04E+16	0	99658
R170	M20	$\text{Hz}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{z}(\text{S})$	7.50E+12	0	20954
R171	M-20	$\text{H} + \text{CH}_3\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{Hz}(\text{S}) + \text{CH}_3$	1.74E+14	0	8100
R172	M21	$\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H}_2$	3.40E+02	3.4	3100
R173	M-21	$\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{H}$	4.75E+01	3.4	18901
R174	M22	$\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_4$	1.60E+12	0	11000
R175	M-22	$\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_3\text{z}(\text{S}) + \text{CH}_3$	6.83E+12	0	27331
R176	M23	$\text{CH}_3\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H}$	1.53E+15	0	88645
R177	M-23	$\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3\text{z}(\text{S})$	5.00E+13	0	0

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$.

R178	M52	$\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}.\text{z}(\text{S})$	3.20E+13	0	24480
R179	M4	$\text{CH}_2\text{CHCH}.\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{CHCHz}(\text{S})$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de $\text{Hz}(\text{S})$ prise en compte					
R180	M4	$\text{Hz}(\text{S}) \Rightarrow \text{H}$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de $\text{CH}_2\text{CHCH}.\text{z}(\text{S})$ prise en compte					

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$.

R181	M52	$\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S})$	3.20E+13	0	28480
R182	M4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{z}(\text{S})$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de $\text{Hz}(\text{S})$ prise en compte					
R183	M4	$\text{Hz}(\text{S}) \Rightarrow \text{H}$	2.30E+11	0	400
probabilité de présence de $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{z}(\text{S})$ prise en compte					
R184	M9	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{z}(\text{S}) \Rightarrow \text{CHCHz}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.51E+13	0	59034

Consommation des sites $\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$

R185	M25	$\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.20E+08	1.8	3000
R186	M-25	$\text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}$	1.04E+07	1.8	24000
R187	M26	$\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_4$	3.10E+11	0	5500
R188	M-26	$\text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_3$	4.50E+11	0	26984
R189	M27	$\text{CH}_2\text{Bz}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}$	9.00E+15	0	83482
R190	M-27	$\text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2\text{Bz}(\text{S})$	2.00E+13	0	0
R191	M28	$\text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CHCH}_3\text{Bz}(\text{S})$	1.00E+13	0	0
R192	M-28	$\text{CHCH}_3\text{Bz}(\text{S}) \Rightarrow \text{CH}.\text{Bz}(\text{S}) + \text{CH}_3$	1.45E+16	0	70118
R193	M29	$\text{CHCH}_3\text{Bz}(\text{S}) + \text{H} \Rightarrow \text{C}.\text{CH}_3\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.20E+08	1.8	3000
R194	M-29	$\text{C}.\text{CH}_3\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CHCH}_3\text{Bz}(\text{S}) + \text{H}$	2.36E+07	1.8	31305

R195	M30	$\text{CHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C.CH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_4$	3.10E+11	0	5500
R196	M-30	$\text{C.CH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_3$	1.02E+12	0	34236
R197	M31	$\text{CHCH}_3\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{C.CH}_3\text{Bz(S)} + \text{H}$	4.00E+15	0	76140
R198	M-31	$\text{C.CH}_3\text{Bz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CHCH}_3\text{Bz(S)}$	1.00E+14	0	0
R199	M32	$\text{C.CH}_3\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{CCH}_2\text{Bz(S)}$	3.00E+13	0	51500
R200	M17	$\text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CCH.Bz(S)} + \text{H}_2$	2.55E+07	1.9	12950
R201	M-17	$\text{CCH.Bz(S)} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{H}$	1.56E+06	1.9	8018
R202	M18	$\text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CCH.Bz(S)} + \text{CH}_4$	3.15E+11	0	16000
R203	M-18	$\text{CCH.Bz(S)} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{CH}_3$	5.89E+11	0	11498
R204	M46	$\text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{H}$	3.30E+11	0	15900
R205	M-46	$\text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CCH}_2\text{Bz(S)} + \text{CH}_3$	7.86E+12	0	3836
R206	M47	$\text{CCH.Bz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CCHCH}_3\text{Bz(S)}$	2.50E+13	0	0
R207	M-47	$\text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{CCH.Bz(S)} + \text{CH}_3$	4.15E+16	0	97315
R208	M48	$\text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{H}_2$	1.70E+05	2.5	2490
R209	M-48	$\text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{H}$	5.68E+04	2.5	20312
R210	M49	$\text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{CH}_4$	2.20E+00	3.5	5675
R211	M-49	$\text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} + \text{CH}_3$	2.25E+01	3.5	23928
R212	M50	$\text{CCHCH}_3\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{H}$	2.18E+15	0	86630
R213	M-50	$\text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CCHCH}_3\text{Bz(S)}$	1.80E+13	0	0
R214	M24	$\text{CCHCH}_2.\text{Bz(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{CH}_2\text{Bz(S)}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de Hz(S) prise en compte			
R215	M24	$\text{Hz(S)} \Rightarrow \text{H}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de CCHCH ₂ .Bz(S) prise en compte			
R216	M24	$\text{CCH}_2\text{Bz(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{H}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de CHC.z(S) prise en compte			
R217	M24	$\text{CHC.z(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de CCH ₂ Bz(S) prise en compte			
R218	M24	$\text{CCH.Bz(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de CHCHz(S) prise en compte			
R219	M24	$\text{CHCHz(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{H}$	3.60E+11	0	14300
		probabilité de présence de CCH.Bz(S) prise en compte			
Consommation des sites CHCHz(S)					
R220	M1, X=H	$\text{CHCHz(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CHC.z(S)} + \text{H}_2$	5.00E+07	1.8	16800
R221	M-1, XH=H ₂	$\text{CHC.z(S)} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CHCHz(S)} + \text{H}$	1.45E+07	1.8	8734
R222	M1, X=CH ₃	$\text{CHCHz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CHC.z(S)} + \text{CH}_4$	6.66E+11	0	15000
R223	M-1, XH=CH ₄	$\text{CHC.z(S)} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CHCHz(S)} + \text{CH}_3$	1.47E+12	0	7370
R224	M20	$\text{CHCHz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CHCCH}_3\text{z(S)} + \text{H}$	7.50E+12	0	20954
R225	M-20	$\text{CHCCH}_3\text{z(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CHCHz(S)} + \text{CH}_3$	1.74E+14	0	8100
R226	M2	$\text{CHCHz(S)} \Rightarrow \text{CHC.z(S)} + \text{H}$	1.78E+16	0	112512
R227	M-2	$\text{CHC.z(S)} + \text{H} \Rightarrow \text{CHCHz(S)}$	1.00E+14	0	0
R228	M3	$\text{CHC.z(S)} + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CHCCHCH.z(S)}$	4.15E+22	-2.7	17464
R229	M-3	$\text{CHCCHCH.z(S)} \Rightarrow \text{CHC.z(S)} + \text{C}_2\text{H}_2$	3.01E+46	-10.5	50746

R230	M24	CHCCHCH.z(S) $\Rightarrow$ 2C(B)+Hz(S)+CHCHz(S) probabilité de présence de Hz(S) prise en compte	3.60E+11	0	14300
R231	M24	Hz(S) $\Rightarrow$ H probabilité de présence de CHCCHCH.z(S) prise en compte	3.60E+11	0	14300
R232	M6	CHC.z(S)+C2H4 $\Rightarrow$ CHCCH2CH2.z(S)	1.25E+12	0	6200
R233	M-3	CHCCH2CH2.z(S) $\Rightarrow$ CHC.z(S)+C2H4	3.01E+46	-10.5	50746
R234	M24	CHCCH2CH2.z(S) $\Rightarrow$ 2C(B)+Hz(S)+CH2CH2z(S) probabilité de présence de Hz(S) prise en compte	3.60E+11	0	14300
R235	M24	Hz(S) $\Rightarrow$ H probabilité de présence de CHCCH2CH2.z prise en compte	3.60E+11	0	14300
R236	M19	CHC.z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCCH3z(S)	3.00E+13	0	0
R237	M-19	CHCCH3z(S) $\Rightarrow$ CHC.z(S)+CH3	1.04E+16	0	99658
R238	M21	CHCCH3z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCH2.z(S)+H2	3.40E+02	3.4	3100
R239	M-21	CHCCH2.z(S)+H2 $\Rightarrow$ CHCCH3z(S)+H	4.75E+01	3.4	18901
R240	M22	CHCCH3z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCCH2.z(S)+CH4	1.60E+12	0	11000
R241	M-22	CHCCH2.z(S)+CH4 $\Rightarrow$ CHCCH3z(S)+CH3	6.83E+12	0	27331
R242	M23	CHCCH3z(S) $\Rightarrow$ CHCCH2.z(S)+H	1.53E+15	0	88645
R243	M-23	CHCCH2.z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCH3z(S)	5.00E+13	0	0
R244	M24	CHCCH2.z(S) $\Rightarrow$ CHCCH2c5z(S) probabilité de présence de Hz(S) prise en compte	3.60E+11	0	14300
R245	M24	Hz(S) $\Rightarrow$ H probabilité de présence de CHCCH2.z(S) prise en compte	3.60E+11	0	14300
R246	M25	CHCCH2c5z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCH.c5z(S)+H2	2.20E+08	1.8	3000
R247	M-25	CHCCH.c5z(S)+H2 $\Rightarrow$ CHCCH2c5z(S)+H	1.04E+07	1.8	24000
R248	M26	CHCCH2c5z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCCH.c5z(S)+CH4	3.10E+11	0	5500
R249	M-26	CHCCH.c5z(S)+CH4 $\Rightarrow$ CHCCH2c5z(S)+CH3	4.50E+11	0	26984
R250	M27	CHCCH2c5z(S) $\Rightarrow$ CHCCH.c5z(S)+H	9.00E+15	0	83482
R251	M-27	CHCCH.c5z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCH2c5z(S)	2.00E+13	0	0
R252	M34	CHCCH2c5z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCCHCH3c5z(S)+H	5.73E+11	0	14563
R253	M-34	CHCCHCH3c5z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCH2c5z(S)+CH3	1.00E+13	0	1200
R254	M28	CHCCH.c5z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCCHCH3c5z(S)	1.00E+13	0	0
R255	M-28	CHCCHCH3c5z(S) $\Rightarrow$ CHCCH.c5z(S)+CH3	1.45E+16	0	70118
R256	M29	CHCCHCH3c5z(S)+H $\Rightarrow$ CHCC.CH3c5z(S)+H2	2.20E+08	1.8	3000
R257	M-29	CHCC.CH3c5z(S)+H2 $\Rightarrow$ CHCCHCH3c5z(S)+H	2.36E+07	1.8	31305
R258	M30	CHCCHCH3c5z(S)+CH3 $\Rightarrow$ CHCC.CH3c5z(S)+CH4	3.10E+11	0	5500
R259	M-30	CHCC.CH3c5z(S)+CH4 $\Rightarrow$ CHCCHCH3c5z(S)+CH3	1.02E+12	0	34236
R260	M31	CHCCHCH3c5z(S) $\Rightarrow$ CHCC.CH3c5z(S)+H	4.00E+15	0	76140
R261	M-31	CHCC.CH3c5z(S)+H $\Rightarrow$ CHCCHCH3c5z(S)	1.00E+14	0	0
R262	M32	CHCC.CH3c5z(S) $\Rightarrow$ 2C(B)+Hz(S)+CHCHz(S)+H	3.00E+13	0	51500

Addition de trois atomes de carbone sur sites zig-zag : dépôt de propyne

R263	M3	C.z(S)+pC3H4 $\Rightarrow$ CHC.CH3z(S)	8.30E+22	-2.7	17464
------	----	--	----------	------	-------

R264	M-3	$\text{CHC.CH}_3\text{z(S)} \Rightarrow \text{C.z(S)} + \text{pC}_3\text{H}_4$	3.01E+46	-10.5	50746
R265	M51	$\text{CHC.CH}_3\text{z(S)} \Rightarrow \text{CHCHCH}_2.\text{z(S)}$	3.00E+10	1	35700
R266	M52	$\text{CH.Bz(S)} + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CHCHCH.Bz(S)}$	3.20E+13	0	24480
R267	M4	$\text{CHCHCH.Bz(S)} \Rightarrow \text{CHCHCHBz(S)}$	2.30E+11	0	400
		probabilité de présence de Hz(S) prise en compte			
R268	M4	$\text{Hz(S)} \Rightarrow \text{H}$	2.30E+11	0	400
		probabilité de présence de CHCHCH.Bz(S) prise en compte			
R269	M25	$\text{CHCHCHBz(S)} + \text{H} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{H}_2 + \text{CH.Bz(S)}$	2.20E+08	1.8	3000
R270	M26	$\text{CHCHCHBz(S)} + \text{CH}_3 \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{CH}_4 + \text{CH.Bz(S)}$	3.10E+11	0	5500
R271	M27	$\text{CHCHCHBz(S)} \Rightarrow 2\text{C(B)} + \text{Hz(S)} + \text{H} + \text{CH.Bz(S)}$	8.95E+15	0	83470
R272	M52	$\text{CH.Bz(S)} + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{CHCH}_2\text{CH}_2.\text{Bz(S)}$	3.20E+13	0	28480
R273	M4	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2.\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Bz(S)}$	2.30E+11	0	400
		probabilité de présence de Hz(S) prise en compte			
R274	M4	$\text{Hz(S)} \Rightarrow \text{H}$	2.30E+11	0	400
		probabilité de présence de CHCH ₂ CH ₂ .Bz(S) prise en compte			
R275	M9	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Bz(S)} \Rightarrow \text{CHCHCHBz(S)} + \text{H}_2$	2.51E+13	0	59034

Liste des réactions gazeuses prototypes :

M1	
M-1	
M2	
M-2	
M3	
M-3	

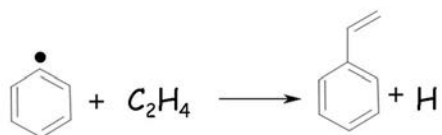
M4



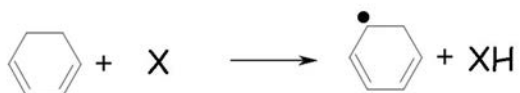
M5



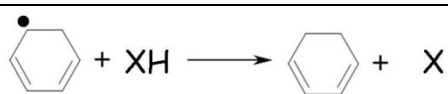
M6



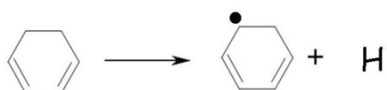
M7



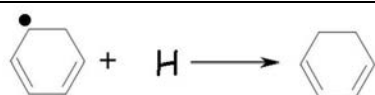
M-7



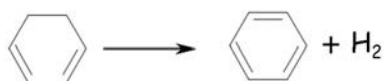
M8



M-8



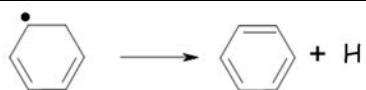
M9



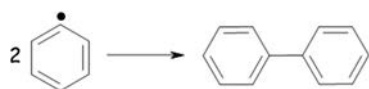
M10



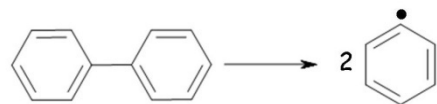
M11



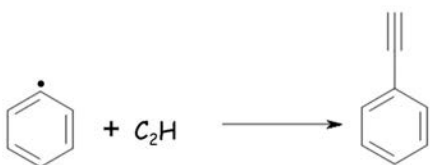
M12



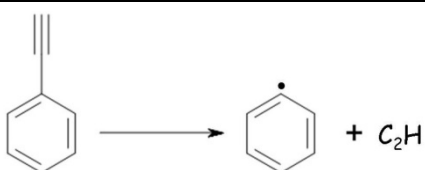
M-12



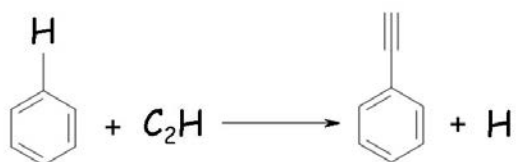
M13



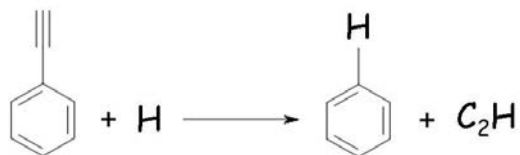
M-13



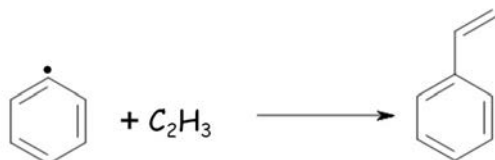
M14



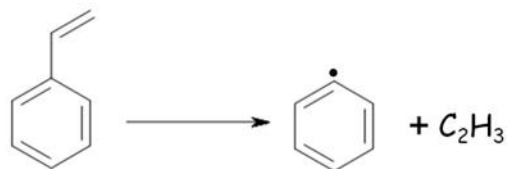
M-14



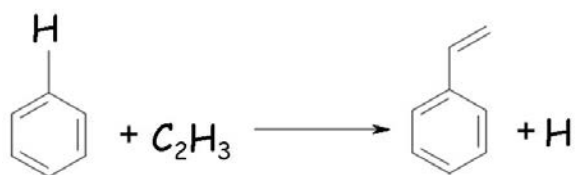
M15



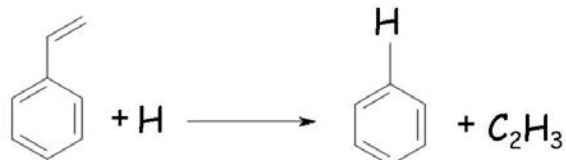
M-15



M16



M-16



M17



M-17



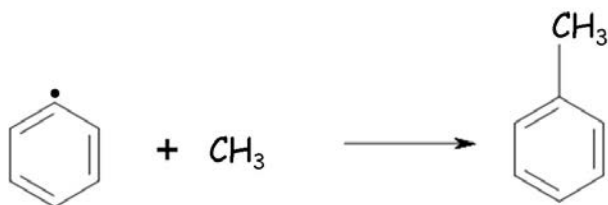
M18



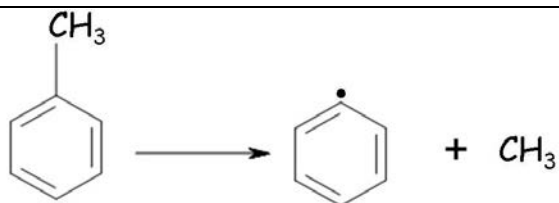
M-18



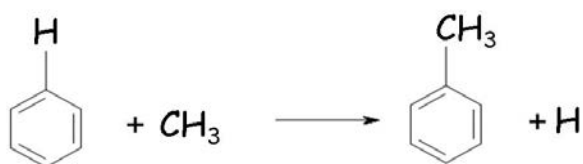
M19



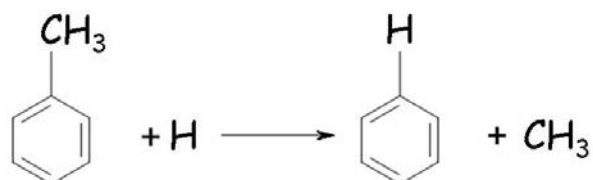
M-19



M20



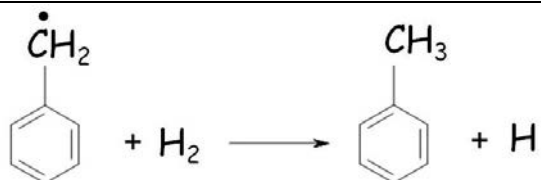
M-20



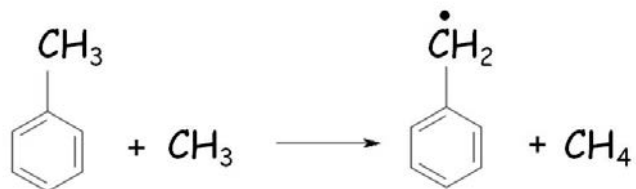
M21



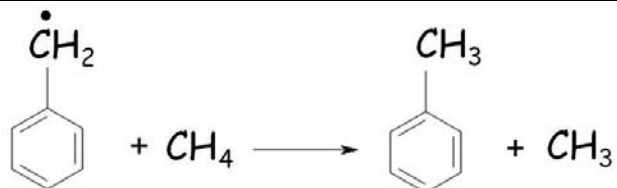
M-21



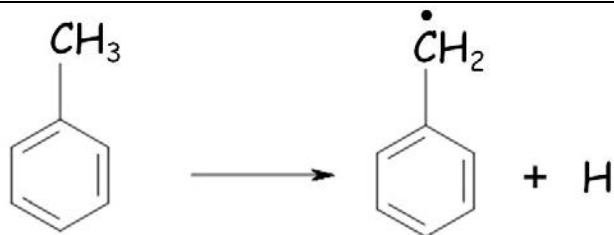
M22



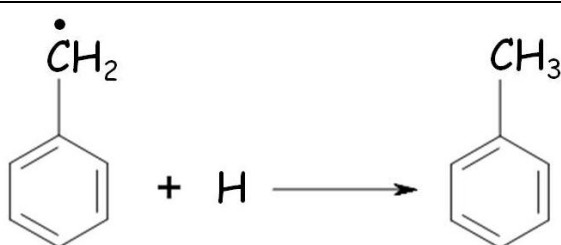
M-22



M23



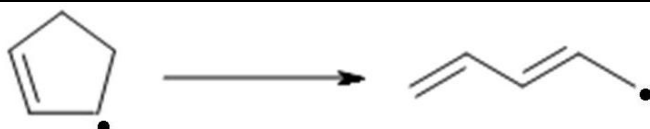
M-23



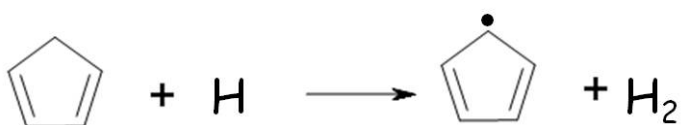
M24



M-24



M25



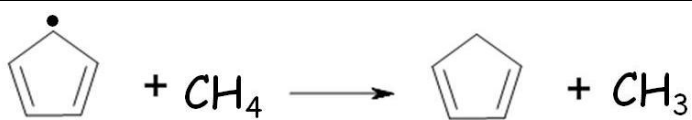
M-25



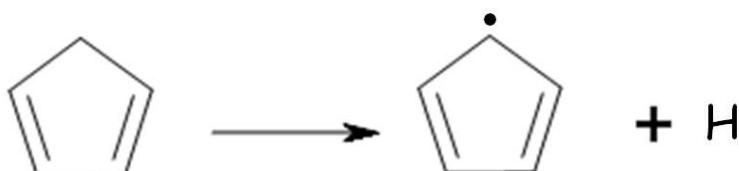
M26



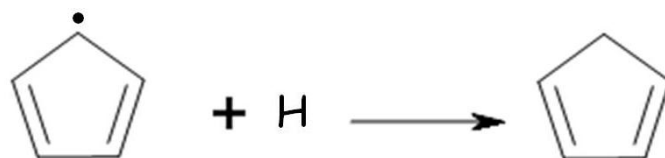
M-26



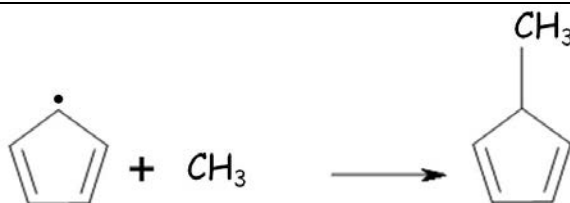
M27



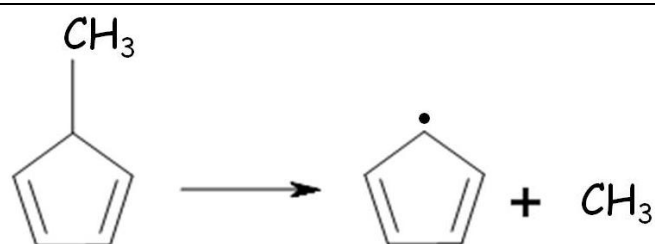
M-27



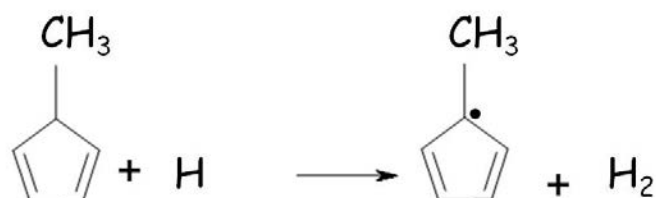
M28



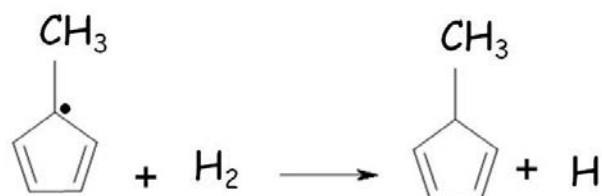
M-28



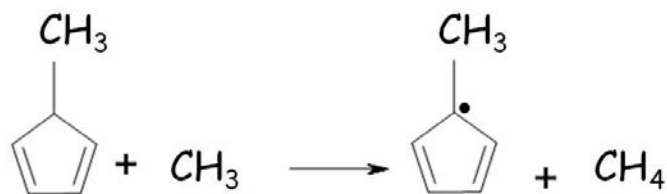
M29



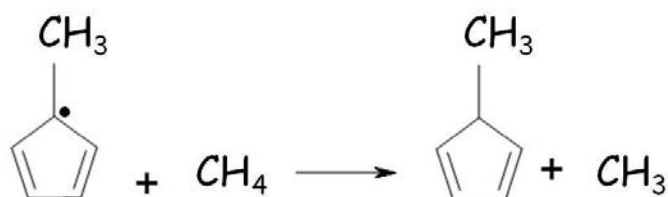
M-29



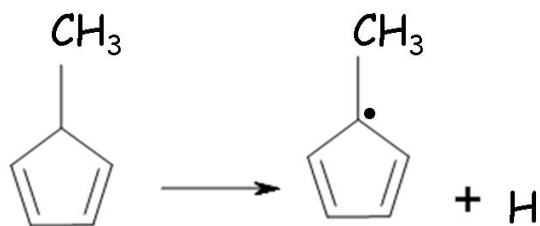
M30



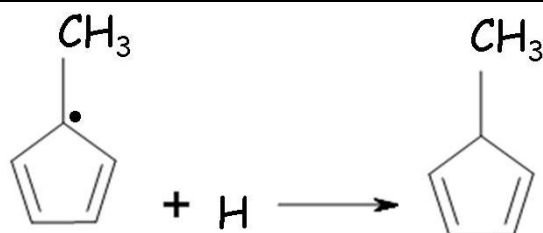
M-30



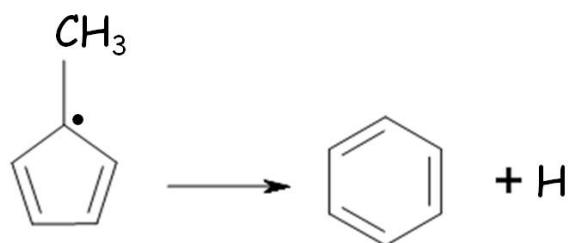
M31



M-31



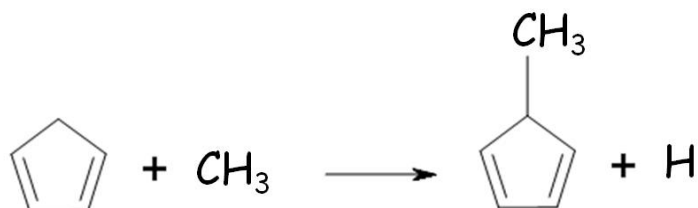
M32



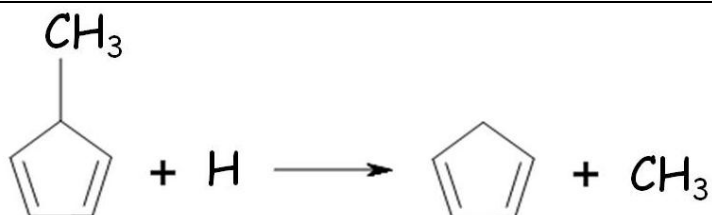
M33



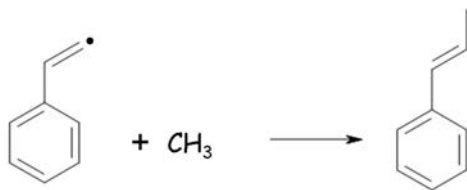
M34



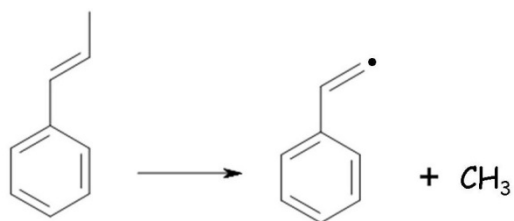
M-34



M35



M-35



M36



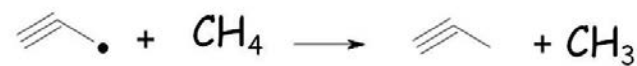
M-36



M37



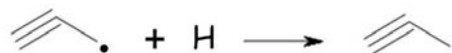
M-37



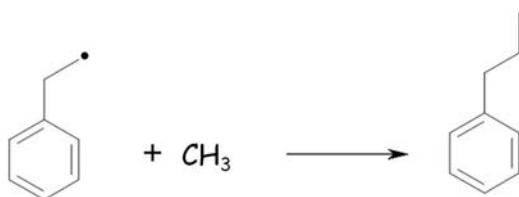
M38



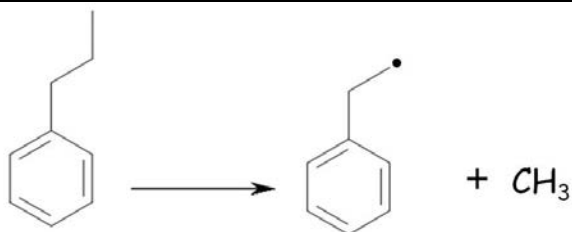
M-38



M39



M-39



M40



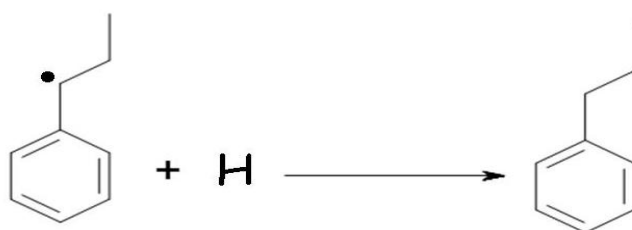
M-40



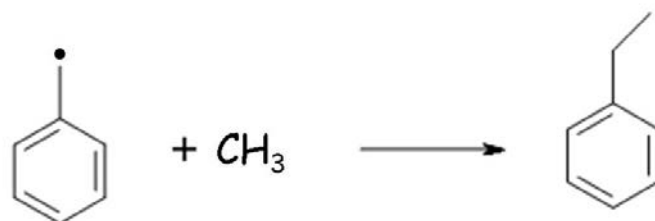
M41



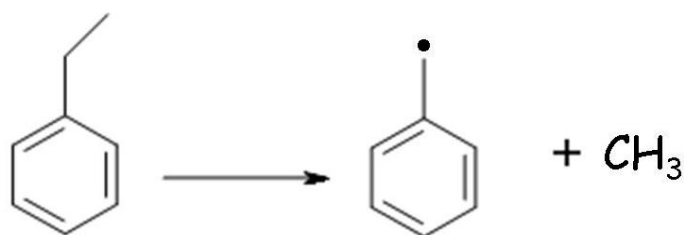
M-41



M42



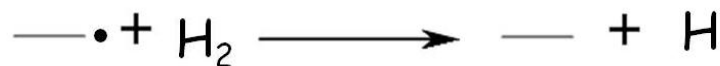
M-42



M43



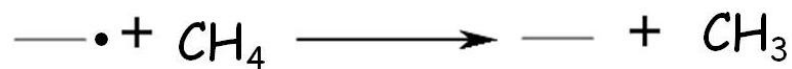
M-43



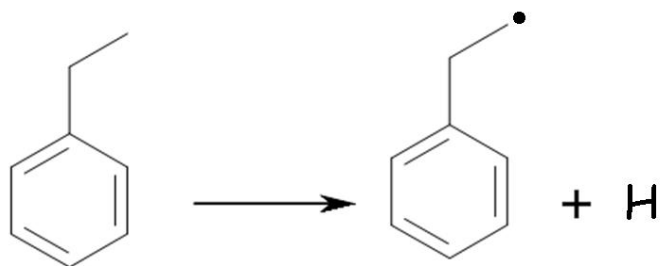
M44



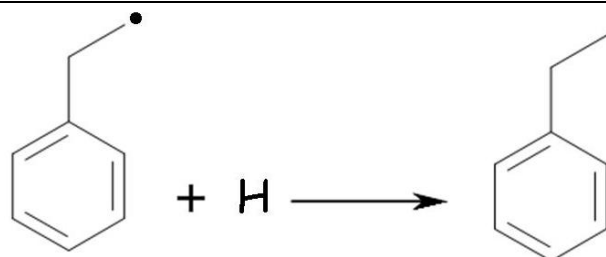
M-44



M45



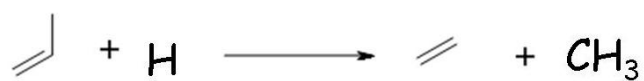
M-45



M46



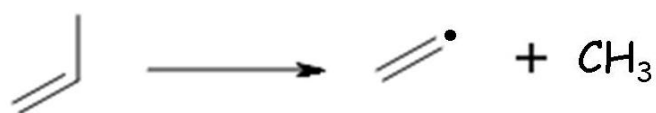
M-46



M47



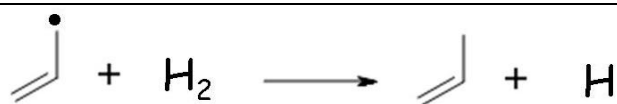
M-47



M48



M-48



M49



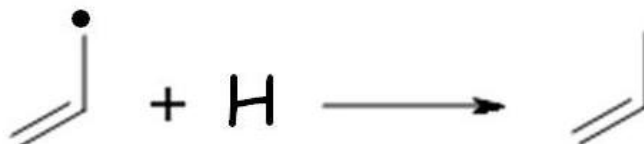
M-49



M50



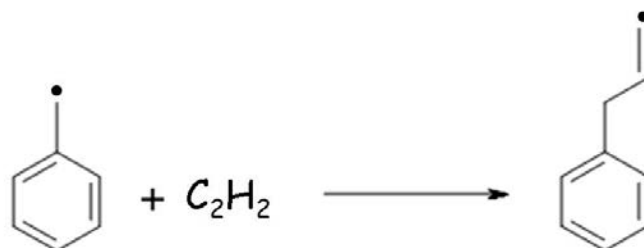
M-50



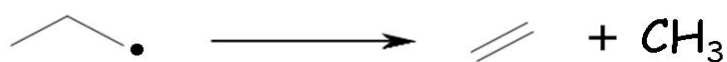
M51



M52



M53



Annexe 5

-

Composition de la phase gazeuse
et en sites de surface

Cette annexe analyse les concentrations des espèces (moléculaires et radicalaires) dans la phase gazeuse et en surface dans nos conditions « standard » de dépôt de pyrocarbone à partir de propane. Ces conditions sont :

- Température : 1000°C.
- Temps de passage : 1 seconde.
- Alimentation du réacteur : propane dilué dans de l'azote avec un ratio molaire $C_3H_8/N_2 = 1/9$.
- Préforme ayant une masse de 1,3g, ce qui correspond à une surface de 3 960 cm².

Les concentrations sont obtenues par simulation, à partir du mécanisme, en utilisant le logiciel Chemkin Surface. Il est nécessaire de créer un fichier contenant un certain nombre de paramètres utilisés pour le calcul de la composition de la phase gazeuse et la vitesse de dépôt de pyrocarbone. Dans le cas d'une pyrolyse dans nos conditions « standard », les paramètres introduits sont les suivants :

NPSR	1	Nombre de réacteur(s) parfaitement agités placés en série	1 réacteur
TAU	1	Temps de passage en seconde	1 s
REAC C3H8	0.1	Fraction molaire en propane en entrée de réacteur	10 %
REAC N2	0.9	Fraction molaire en azote en entrée de réacteur	90 %
TEMP	1273	Température en Kelvin	1273 K
PRESS	2.63E-02	Pression en atmosphères	20 torr = 0,0262 atm
VOL	87	Volume du réacteur en cm ³	87 cm ³
AREA	3960	Aire sur laquelle se produisent les réactions de dépôt en cm ²	3960 cm ²
XEST C3H8	0.1	Estimations de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur	Valeur initiale du calcul numérique.
XEST N2	0.9	Estimations de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur	Valeur initiale du calcul numérique.
SURF H(S)	1.0	Estimation de la répartition des sites de surface	On suppose que 100% des sites de surface de type bateaux sont initialement de type H(S).
SURF Hz(S)	1.0	Estimation de la répartition des sites de surface	On suppose que 100% des sites de surface de type zig-zag sont initialement de type H(S).
BULK C(B)	1.0	Fraction molaire de pyrocarbone dans la phase solide	100 % de la phase solide est constituée de pyrocarbone.

La densité de surface est définie dans le fichier « mécanisme ». Nous avons considéré que cette valeur était égale à $8,31 \times 10^{14}$ sites.cm⁻² pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées.

En réalisant une simulation avec ces conditions, le logiciel Chemkin Surface calcule les fractions molaires des espèces de la phase gazeuse, la répartition des sites de surface ainsi que la vitesse de dépôt de pyrocarbone. Pour une simulation réalisée en conditions « standard » ; les principales espèces moléculaires et radicalaires de la phase gazeuse sont présentées dans les tableaux suivants. Rappelons que l'alimentation du réacteur est constituée d'un mélange de propane dilué dans de l'azote avec un ratio molaire $C_3H_8/N_2 = 1/9$.

Espèce moléculaire	Fraction molaire
Azote	0.7616
Dihydrogène	1.12E-01
Méthane	4.76E-02
Ethylène	3.95E-02
Acétylène	3.37E-02
Benzène	1.66E-03
Propane	8.53E-04
Propène	5.86E-04
Propyne	5.68E-04
Ethane	4.42E-04
Naphtalène	3.10E-04
Phénylacétylène	2.53E-04
Diacétylène	2.23E-04
Propadiène	2.01E-04
Acénaphthylène	1.72E-04
Butadiène	1.04E-04

Espèce radicalaire	Fraction molaire
Radical méthyle	1.59E-04
Radical cyclopentadiényle	2.38E-05
Radical indényl	1.69E-05
Radical hydrogène	1.24E-05
Radical benzyl	1.03E-05

Les principales espèces moléculaires de la phase gazeuse en conditions « standard » sont le diluant (azote), l'hydrogène ainsi que les hydrocarbures contenant de 1 à 3 atomes de carbone. Les espèces aromatiques et polyaromatiques sont présentes en quantité moindre par rapport aux espèces légères.

Les radicaux présents en quantité importantes (fraction molaire $> 10^{-5}$) sont de deux types. On distingue les radicaux non stabilisés (méthyle et hydrogène, qui jouent un rôle important dans le mécanisme de dépôt) et les radicaux stabilisés par résonance (cyclopentadiényle, indényle, benzyle), qui sont peu réactifs.

La fraction molaire du radical méthyle est inférieure à la fraction molaire de la principale espèce moléculaire réactive (hydrogène) d'un facteur voisin de 700.

Les tableaux suivants présentent les principaux sites de surface moléculaires et radicalaires, qu'ils soient de type bateau ou zig-zag.

Espèces moléculaires de type bateau	
H(S)	0.9964
CH ₂ c5(S)	2.55E-03
CH ₃ (S)	2.39E-03
CHCH ₃ c5(S)	9.88E-05
C ₆ H ₆ (S)	2.59E-05

Espèces radicalaires de type bateau	
CH.c5(S)	3.39E-03
C.(S)	1.37E-05
C.CH ₃ c5(S)	1.09E-07
CH.CH ₂ (S)	2.75E-10
CH ₂ .(S)	3.18E-11
C ₆ H ₅ .(S)	1.38E-11

Espèces moléculaires de type zig-zag	
H _z (S)	0.9691
CHCH _z (S)	1.32E-02
CCH ₂ Bz(S)	1.18E-02
CH ₃ z(S)	4.05E-03
CH ₂ Bz(S)	5.07E-04

Espèces radicalaires de type zig-zag	
CH.Bz(S)	6.80E-04
CH ₂ .z(S)	3.12E-04
CHCCH.c5z(S)	3.64E-05
C.z(S)	1.95E-05

La grande majorité des sites de surface, qu'ils soient de type bateau ou zig-zag, sont des sites « hydrogène de surface », notés H(S) et H_z(S).

On remarque que la distribution des sites de surface entre espèces radicalaires et moléculaires est relativement similaire à ce que l'on observe en phase homogène, tant pour les espèces bateaux que pour les espèces zig-zag. En effet, la fraction molaire en sites CH.c5(S) est inférieure à la fraction molaire en sites H(S) d'un facteur voisin de 300. Pour les sites zig-zag, on

obtient un ratio voisin de 1400. Ces valeurs sont proches de celle obtenue pour la phase gazeuse (700). Les carbones radicalaires de surface $C.(S)$ et $C.z(S)$ ont des fractions voisines de 10^{-5} .

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Marie-Françoise REYNIERS, Professeur, Universiteit Gent, Belgique

Monsieur Francis TEYSSANDIER, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux 1, Pessac

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur Rémy LACROIX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Mécanisme cinétique hétérogène détaillé de dépôt de pyrocarbone"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 12 octobre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Mécanisme cinétique hétérogène détaillé de dépôt de pyrocarbone

RESUME

Les procédés industriels de fabrication de composites carbone/carbone consistent en la densification d'un substrat poreux (préforme) par dépôt de précurseurs gazeux. L'objectif de ce travail a été de développer et valider un mécanisme cinétique détaillé modélisant les réactions hétérogènes de dépôt de pyrocarbone par pyrolyse de propane.

Les expérimentations ont été réalisées en utilisant un dispositif adapté à l'étude cinétique de réactions hétéro-homogènes. Des analyses par chromatographie ont permis de doser 29 espèces gazeuses, la vitesse de dépôt étant déterminée par pesée. Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires suivants : température (900-1050°C); temps de passage (0,5-4 s), ratio S/V (20-170 cm⁻¹) et composition de l'alimentation du réacteur (ajout d'hydrogène, acétylène et benzène).

Le mécanisme hétérogène est constitué de 275 processus élémentaires impliquant 66 sites de surface. Les paramètres cinétiques des réactions de surface ont été estimés par analogie avec des réactions gazeuses « prototypes ». Les simulations ont été réalisées en utilisant Chemkin Surface.

Le modèle permet de prédire de manière quantitative la vitesse de dépôt ainsi que les fractions molaires des principales espèces gazeuses. Les fractions molaires en espèces minoritaires sont reproduites de manière semi-quantitative.

L'analyse de flux a montré que le pyrocarbone est principalement formé par dépôt de radicaux méthyles et de petites espèces insaturées (acétylène, éthylène) dans nos conditions opératoires.

Mots clés : dépôt de pyrocarbone, pyrolyse, réactions hétérogènes, mécanisme cinétique, modélisation.

Detailed heterogeneous kinetic mechanism of pyrocarbon deposition

ABSTRACT

Industrial Carbon/Carbon composite manufacturing processes consist in the densification of a porous substrate (preform) by deposition of gaseous precursors. The aim of this work was to develop and validate a detailed kinetic mechanism modeling heterogeneous reactions of pyrocarbon deposition by propane pyrolysis.

Experiments were carried out using an experimental set-up appropriate for studying the kinetics of hetero-homogeneous reactions. Chromatographic analysis were performed to quantify 29 gas phase species, the deposition rate being measured by weighing. We studied the influence of the following experimental parameters: temperature (900-1050°C), residence time (0.5-4 s), S/V ratio (20-170 cm⁻¹) and composition of the reactor inlet (addition of hydrogen, acetylene and benzene).

The heterogeneous mechanism contains 275 surface elementary steps involving 66 surface sites. Kinetic parameters of surface reactions were estimated by analogy with gas phase "prototype" reactions. Simulations were carried out using the Surface Chemkin package.

The model is efficient to quantitatively predict the deposition rate as well as the mole fractions of major gas phase species. The mole fractions of minor species are semi-quantitatively predicted.

The flow rate analysis demonstrates that the pyrocarbon is mostly formed by deposition of methyl radicals and small unsaturated species (acetylene, ethylene) in our experimental conditions.

Keywords: pyrocarbon deposition, pyrolysis, heterogeneous reactions, kinetic mechanism, modeling.