



Etude et Mesure de Paramètres Pertinents Dans Un écoulement Réactif Application Au Refroidissement Par Endo-carburant d'Un Super-statoréacteur

Nicolas Gascoin

► To cite this version:

Nicolas Gascoin. Etude et Mesure de Paramètres Pertinents Dans Un écoulement Réactif Application Au Refroidissement Par Endo-carburant d'Un Super-statoréacteur. Milieux fluides et réactifs. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT : . tel-00641643

HAL Id: tel-00641643

<https://theses.hal.science/tel-00641643>

Submitted on 17 Nov 2011

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

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



THESE

Présentée à l'Université d'Orléans
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Génie des Procédés

par

Nicolas GASCOIN

Etude et mesure de paramètres pertinents dans un écoulement réactif

Soutenue publiquement le 30 Novembre 2006 à 9 heures 30
Lieu : IUT de Bourges

Membres du Jury :

- M. Paul-Marie MARQUAIRE	Directeur de Recherche, DCPR-CNRS	Président
- M. Francis ROGER	Professeur de l'Université de Poitiers, LCD	Rapporteur
- M. Jean-Pierre SAWERYSYN	Professeur de l'Université de Lille, PC2A	Rapporteur
- M. Marc BOUCHEZ	Ingénieur de recherche, MBDA-France	Examineur
- M. Mickael SICARD	Ingénieur de recherche, ONERA	Examineur
- M. Philippe GILLARD	Professeur de l'Université d'Orléans, LEES	Directeur de Thèse
- M. Youssoufi TOURE	Professeur de l'Université d'Orléans, LVR	Directeur de Thèse



THESE

Présentée à l'Université d'Orléans
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Génie des Procédés

par

Nicolas GASCOIN

Etude et mesure de paramètres pertinents dans un écoulement réactif

Soutenue publiquement le 30 Novembre 2006 à 9 heures 30
Lieu : IUT de Bourges

Membres du Jury :

- M. Paul-Marie MARQUAIRE	Directeur de Recherche, DCPR-CNRS	Président
- M. Francis ROGER	Professeur de l'Université de Poitiers, LCD	Rapporteur
- M. Jean-Pierre SAWERYSYN	Professeur de l'Université de Lille, PC2A	Rapporteur
- M. Marc BOUCHEZ	Ingénieur de recherche, MBDA-France	Examineur
- M. Mickael SICARD	Ingénieur de recherche, ONERA	Examineur
- M. Philippe GILLARD	Professeur de l'Université d'Orléans, LEES	Directeur de Thèse
- M. Youssoufi TOURE	Professeur de l'Université d'Orléans, LVR	Directeur de Thèse

A mon épouse Marie,

*Pour sa gaieté, son dévouement et sa bienveillance,
Pour son soutien permanent et la stabilité qu'elle m'apporte,
Pour ses attentes patientes toutes ces soirées jusqu'à des heures tardives.*

Mes premières pensées vont à M. Philippe Gillard, Professeur de l'Université d'Orléans, à qui j'adresse mes remerciements les plus forts pour m'avoir mené et guidé sur les chemins de la recherche et de l'enseignement, pour son excellence scientifique dont l'étendue pluri-disciplinaire est pour moi le graal d'une carrière professionnelle, pour son soutien chaleureux et pour sa disponibilité.

Ma vive reconnaissance va également vers M. Marc Bouchez, Ingénieur de recherche chez MBDA-France, qui m'a ouvert la voie de la recherche aéronautique, ce qui fut pendant ces trois années une véritable passion et le moteur de mon enthousiasme jamais ébranlé. Sa pertinence et son discernement resteront pour moi des éléments marquants, autant que son application dans la préparation des productions orales et écrites.

Je remercie sincèrement M. Youssoufi Touré, Professeur de l'Université d'Orléans, dont la sagacité intellectuelle m'a appris que la route pour moi était encore longue tant des semaines de réflexion peuvent avec lui, en quelques minutes, trouver si rapidement une réponse. Avec le regret de n'avoir pu en apprendre davantage à ses côtés mais en respectant les responsabilités et les obligations que sont les siennes.

Que M. Stéphane Bernard, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans, et M. Emeric Daniau, Ingénieur de Recherche chez MBDA-France, puissent trouver ici toute la gratitude que je souhaite leur exprimer. Les compétences d'ingénierie mécanique de Stéphane et sa confiance en mon autonomie ont été d'une aide précieuse et seront enrichissantes pour l'avenir. La finesse et l'approfondissement du raisonnement scientifique d'Emeric sur les phénomènes cinétiques restent pour moi un exemple pour la poursuite de ma carrière.

Sans l'implication déterminante de M. Yves Parmantier, animateur du Pôle Capteurs et Automatismes de Bourges, à qui je désire témoigner une reconnaissance appuyée, il ne m'aurait pas été possible de participer à cette aventure de thèse. Son rôle dans le montage financier du projet d'étude et ses qualités de gestionnaire apparaissent comme la clef de voûte indispensable à tout projet de recherche de grande envergure.

Au-delà de son accueil, M. Jérôme Renard, Directeur du laboratoire LEES de Bourges, m'a montré un soutien bienveillant et déterminé dont la force et la constance ne peuvent que conforter et renforcer mon engagement dans la recherche.

Je veux adresser également de vifs remerciements à M. Jacques Guilly, Directeur de l'IUT de Bourges, pour son appui, pour son honnêteté et sa franchise, et pour m'avoir ouvert les portes de l'enseignement et de la recherche au sein de son établissement.

Le travail de ces trois années de thèse a débuté au sein du service Statoréacteur de MBDA-France. J'adresse ma gratitude à M. Jean-Pierre Minard, Chef du service, pour les qualités humaines qu'il a exprimées à mon égard et pour m'avoir facilité l'accès aux infrastructures de travail et de restauration. Je ressens tout autant de reconnaissance envers chacun des membres du service pour

lesquels je garde spécifiquement en mémoire une discussion ou un sourire. Que de bons souvenirs, d'anecdotes, de rires et de bonne humeur! Merci aussi à M. François Falempin, Chef du département Propulsion chez MBDA-France, pour avoir suivi l'avancement de ce travail de thèse.

La dernière année de thèse, qui s'est déroulée au sein des laboratoires LEES et LVR, m'a permis de cotoyer et d'apprécier les chercheurs et doctorants. Les passages au thermos de café ont été des moments sociaux appréciables pour sortir du contexte uniquement professionnel. Un clin d'œil plus particulier à Laure Spina, Secrétaire des laboratoires, dont le travail efficace et rapide, l'accompagnement administratif et les récits de voyage rendent le travail plus serein et détendu.

J'exprime mes remerciements sincères et appuyés à M. Jean-Pierre Martin, Directeur du département Mesures Physiques de l'IUT de Bourges, à M. François Faubert, Directeur des études du même département, et à M. Jean-Claude Hargé, Technicien au même département, pour m'avoir confié l'utilisation d'instruments d'analyses chimiques sans lesquels le travail de thèse aurait été vidé d'un aspect scientifique prépondérant.

Que les nombreux services qui m'ont été rendus par le personnel administratif, technique et enseignant de l'IUT de Bourges puissent trouver ici un écho mérité et que celui-ci aille vers chacune des personnes concernées.

Je souhaite remercier M. Didier Aubry, Responsable des études du département Gestion des Entreprises et des Administrations de l'IUT de Bourges, pour m'avoir offert la possibilité d'enseigner. et M. Charles de Izarra, Directeur de la Faculté des Sciences de Bourges, pour m'avoir confié un cours complet à mettre en place.

Je garde une pensée particulière pour Mme Christine Mounaïm, Professeur de l'Université d'Orléans, et pour M. Iskender Gökalp, Directeur du laboratoire LCSR du CNRS d'Orléans, pour m'avoir initié à la recherche en me donnant l'opportunité d'effectuer mes stages d'étude au Canada et en Allemagne.

Un petit souvenir à Cyril Le Boulbar pour avoir partagé quelques moments de solitude (avec le regret de ne l'avoir pas vu concrétiser ses quelques années de travail), à Valérie Dos Santos pour son aide et sa bienveillance, à Cédric, Bruno, Boso et Emilie pour leur amitié.

Enfin, un grand merci à tous les collègues qui m'ont fait l'amitié de venir à mon mariage.

La réalisation du présent travail de thèse a été rendue possible par la participation soutenue, financièrement et matériellement, de l'Université d'Orléans, de MBDA-France, du Conseil général du Cher (18), du Conseil Régional du Centre, du Fonds de REstructuration de la Défense (FRED), du Fonds Européen de DEveloppement Régional (FEDER), du Fonds Social Européen (FSE). Je suis heureux d'avoir pu prendre part à cette activité scientifique d'envergure, particulièrement à Bourges dans ma ville natale.

Table des matières

Table des matières	9
Table des figures	15
Table des tableaux	25
Nomenclature	27
Introduction	35
Chapitre 1 : La propulsion par statoréacteur, son principe et sa problématique.	41
1. Le statomixte	42
1.1. Raison de son utilisation	42
1.2. Principe et fonctionnement.....	45
1.3. Recherche hypersonique	47
2. Le refroidissement du moteur.....	48
2.1. Description de la structure du moteur refroidi	49
2.2. Les différents éléments et phénomènes du refroidissement.....	51
2.2.1. L'échangeur	52
2.2.2. La décomposition endothermique	52
2.2.2.1. Son principe et ses intérêts	52
2.2.2.2. Sa problématique	54
2.2.3. Le film mince	55
2.2.3.1. Principe de refroidissement.....	55
2.2.3.2. Problématique moteur liée à ces fuites.....	57
3. Notion de fluide supercritique.....	58
4. Conclusion sur la problématique de l'étude.....	60
Chapitre 2 : Première approche numérique.....	63
1. Codes de modélisation disponibles en début d'étude	64
1.1. NANCY	64
1.2. SENKIN	64
1.3. HSC	66
2. Prise en compte de l'interaction thermocinétique dans le canal chauffé.....	66
2.1. Equilibres thermodynamique et cinétique.....	67
2.2. Couplage des codes de calculs	71
3. Calcul des propriétés d'un mélange de fluides réels	72
3.1. Equations d'état.....	72
3.2. Masse volumique du mélange	73
3.3. Prise en compte du fluide supercritique	75
3.3.1. Existence et détermination du facteur de compressibilité.....	75
3.3.2. Limitations des tables de Lee-Kesler	76
3.3.3. Facteur de compressibilité critique des corps purs.....	77
3.3.4. Facteur acentrique de Pitzer	78
3.4. Capacité thermique moyenne isobare du mélange.....	80

3.4.1.	Calcul	80
3.4.2.	Corrections	80
3.4.3.	Bien fondé des corrections	81
3.5.	Conductivité thermique du mélange de fluides réels	83
3.5.1.	Choix de la méthode utilisée	83
3.5.2.	Description de la méthode	84
3.5.3.	Résolution numérique des équations cubiques	85
3.5.4.	Prise en compte de l'hydrogène	87
3.5.5.	Validation de la méthode utilisée	87
3.6.	Viscosité dynamique du mélange de fluides réels	89
3.6.1.	Présentation de la méthode utilisée	89
3.6.2.	Modification apportée pour la phase liquide	90
3.6.3.	Prise en compte de l'hydrogène	92
3.6.4.	Validation de la méthode utilisée	93
4.	Etude de sensibilité des propriétés du fluide	95
5.	Déroulement du calcul des propriétés du mélange	97
6.	Approche numérique du phénomène de cokage	100
7.	Validation du code NANCYNETIK	101
7.1.	Aspects physico-chimiques	101
7.2.	Aspects cinétiques	102
7.3.	Aspects calculatoires	103
8.	Première utilisation de NANCYNETIK pour le projet	105
8.1.	Calcul du moteur de référence	105
8.2.	Premiers aspects de régulation	106
8.3.	Limites de la modélisation stationnaire	107
9.	Relations entre décomposition et combustion du fluide refroidisseur	108
9.1.	Critère d'auto-allumage	109
9.2.	Délais d'auto-allumage de plusieurs corps purs et mélanges	110
9.3.	Relation entre le critère temps et la composition chimique	112
9.4.	Existence d'un optimum de composition	114
9.5.	Recherche d'autres critères, d'allumage ou de combustion	115
10.	Conclusions	117
Chapitre 3 : RESPIRE : Code monodimensionnel transitoire		119
1.	Approche du système par une méthode d'automatisme	120
1.1.	Prise en compte des phénomènes au sein du système global	122
1.1.1.	L'air extérieur	122
1.1.2.	Le canal de refroidissement	122
1.1.3.	La paroi poreuse	123
1.1.4.	La chambre de combustion	123
1.1.5.	Le divergent	124
1.2.	Identification et organisation des grandeurs du système complet	124

2.	Cadre de la modélisation	125
2.1.	Premières hypothèses globales	126
2.2.	Conditions initiales	128
2.3.	Environnement extérieur	128
2.4.	Echanges entre le vaisseau et l'air extérieur	128
2.5.	Echanges entre les parois extérieures du moteur et l'air	129
2.6.	Corrélations hydrauliques et thermiques	132
2.6.1.	Convection forcée sans changement de phase	132
2.6.1.1.	Configuration entretoises	132
2.6.1.2.	Configuration canal plan	133
2.6.1.3.	Configuration tube cylindrique	133
2.6.2.	Convection naturelle sans changement de phase	134
2.6.3.	Distinction entre convections libre et forcée	135
2.6.4.	Notion de couches limites	136
2.7.	Modélisation de l'ensemble canal-parois	137
2.7.1.	Transferts thermiques dans les parois externes	137
2.7.2.	Composition dans le canal de refroidissement	138
2.7.3.	Transport des espèces dans le canal de refroidissement	140
2.7.4.	Effusion-Transpiration à travers la paroi poreuse	141
2.7.4.1.	Aspect hydraulique	141
2.7.4.2.	Aspect thermique	143
2.7.5.	Dépôt de coke dans le canal de refroidissement	144
2.7.6.	Convection entre le fluide et la face froide	145
2.7.7.	Equation de continuité de la masse	145
2.7.8.	Masse volumique et pression du fluide	146
2.7.9.	Vitesse du fluide dans le canal refroidisseur	147
2.7.10.	Température du fluide dans le canal refroidisseur	148
2.7.11.	Température de face froide de la paroi poreuse	149
2.8.	Modélisation des autres sous-systèmes identifiés	150
2.8.1.	Moyennes sur quelques grandeurs	150
2.8.2.	Entrée d'air, injection du carburant et mélange air/carburant	150
2.8.3.	Débit transpirant dans la chambre de combustion	152
2.8.4.	Propriétés des gaz brûlés	152
2.8.5.	Combustion du mélange homogène air/carburant	153
2.8.6.	Température de face chaude de la paroi poreuse	155
2.8.7.	Masse volumique et pression des gaz chauds	156
2.8.8.	Vitesse des gaz brûlés	156
2.8.9.	Nombre de Stanton, taux d'effusion et de soufflage	156
2.8.10.	Température des gaz dans la chambre de combustion	158
2.9.	Bilan aéropulsif simplifié du véhicule	158
3.	Conclusions	162
Chapitre 4 : Montage expérimental, prédimensionnement et test		163

1.	Présentation générale.....	164
2.	Calculs de prédimensionnement.....	168
2.1.	Echauffement du fluide dans le four	168
2.2.	Refroidissement du fluide	169
2.3.	Combustion du fluide après pyrolyse.....	169
3.	Présentation des éléments du banc	170
3.1.	Le four	170
3.2.	La pompe.....	172
3.3.	L'amortisseur de pulsations	173
3.4.	L'électrovanne	173
3.5.	L'armoire électrique.....	173
3.6.	Le bloc-mesure	174
3.7.	Le régulateur de pression	175
3.7.1.	Le transmetteur de pression.....	175
3.7.2.	Le régulateur compact.....	176
3.7.3.	Le positionneur électro-pneumatique.....	176
3.7.4.	La microvanne	176
3.8.	Le débitmètre Coriolis.....	176
3.9.	Le refroidisseur	177
3.10.	Les sondes PT-100 et les deux boîtiers TC	177
3.11.	Le séparateur de phase	177
3.11.1.	Premières versions.....	178
3.11.2.	Seconde version.....	179
3.12.	La balance	179
3.13.	La ligne de prélèvement liquide	180
3.14.	Le brûleur	180
3.15.	L'allumeur automatique.....	181
3.16.	Thermocouples	181
3.17.	Capteurs de pression.....	182
3.18.	Les débitmètres	182
3.19.	La centrale d'acquisition DT100I	183
3.20.	Logiciel Decipher	183
3.21.	Le bornier de raccordement des capteurs	183
3.22.	Les petits éléments	184
3.23.	La pompe à vide	185
3.24.	Le compresseur et le groupe froid.....	185
3.25.	L'alimentation en bouteille	185
4.	Caractérisation des éléments du banc.....	185
4.1.	Etalonnage des instruments pour acquisition du signal	185
4.2.	Le four	186
4.3.	La pompe.....	186

4.4. La mesure de débit	186
4.5. Diagnostic du banc par Caméra thermique Infra Rouge	187
4.6. Résistance mécanique des réacteurs chimiques	188
5. Méthodes d'analyse chimique.....	189
5.1. La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	189
5.1.1. Les colonnes	189
5.1.2. Les détecteurs	189
5.1.3. L'injecteur liquide.....	190
5.1.4. Le système d'échantillonnage et le cheminement des gaz.....	191
5.1.5. La programmation de la CPG.....	191
5.1.6. Etalonnage de la ligne gazeuse.....	192
5.1.7. Post-traitement des données	193
5.2. Couplage CPG/Spectromètre de masse (SM)	194
5.2.1. Présentation	194
5.2.2. Préparation des échantillons.....	195
5.2.3. Réglages	196
5.2.4. Identification des espèces.....	196
5.2.5. Quantification des espèces	198
6. Conclusions	198
Chapitre 5 : Résultats expérimentaux, comparaison aux données numériques.....	199
1. Etude paramétrique de la pyrolyse du n-dodécane.....	200
1.1. Caractérisation du n-dodécane utilisé	200
1.2. Caractérisation du réacteur chimique	201
1.3. Mise en place des essais	204
1.3.1. Caractérisation numérique d'une configuration d'essai	204
1.3.2. Paramètres d'étude.....	208
1.3.3. Régulation de la pression	209
1.3.4. Température représentative du point d'essai	209
1.3.5. Définition des grandeurs de synthèse.....	210
1.3.6. Mode opératoire	211
1.4. Production et consommation des espèces analysées en CPG	212
1.4.1. Aspect général	212
1.4.2. Reproductibilité des résultats	214
1.4.3. Effets de la pression du fluide	216
1.4.4. Effets du débit	217
1.4.5. Effets de la section de passage	218
1.4.5.1. Dynamique de l'écoulement	219
1.4.5.2. Temps de séjour dans le réacteur chimique.....	220
1.4.6. Effets catalytiques du réacteur	221
1.4.7. Effets de la régulation de pression	222
1.4.8. Autres effets	225
1.4.9. Acétylène et éthylène	226

1.5. Production/consommation des espèces liquides analysées en SM.....	228
1.6. Exploitation des mesures et bilans globaux	233
1.6.1. Masse volumique des condensats.....	233
1.6.2. Masse volumique du fluide biphasique pyrolysé	235
1.6.3. Taux de gazéification	236
1.6.4. Taux de pyrolyse	236
1.6.5. Effets combinés de paramètres sur la pyrolyse	238
1.7. Combustion des produits de pyrolyse refroidis.....	240
1.8. Brève étude du régime transitoire	241
1.8.1. Effet d'une rampe de débit.....	241
1.8.2. Effet d'une rampe de température.....	244
2. Premières réflexions sur la formation de dépôt carboné	246
2.1. Etat des connaissances	246
2.2. Etude de la formation de coke sur le banc COMPARER	248
2.2.1. Apparition et détection en cours d'essai	248
2.2.2. Caractérisation postérieure et analyse chimique	250
2.2.3. Imagerie.....	252
2.3. Facteurs influants	254
3. Validation du code RESPIRE, comparaison aux données expérimentales.....	257
3.1. Validation préalable du code.....	257
3.2. Etude paramétrique	260
4. Conclusion de l'étude expérimentale.....	267
5. Conclusion de l'étude numérique	270
Conclusions et Perspectives	271
Références bibliographiques	277
Annexes	293

Table des figures

Figure 1. Impulsions spécifiques des principaux modes aéronautiques et spatiaux de propulsion [3].	43
Figure 2. Domaines d'application de technologies aérobies (turboréacteur, RAMJET, SCRAMJET) [6].	44
Figure 3. Vue de profil d'un véhicule équipé d'un statomixte.	45
Figure 4. Définition des plans aéronautiques sur une vue de profil du statomixte refroidi.	45
Figure 5. Véhicule équipé d'un statoréacteur. Schémas simplifiés du moteur pour la modélisation.	49
Figure 6. Eclaté du moteur refroidi avec quatre épaisseurs dans le sandwich constituant la structure.	50
Figure 7. Identification des différentes parties du canal de refroidissement avec interface entre environnement extérieur et chambre de combustion.	51
Figure 8. Charge thermique de deux hydrocarbures donnés selon le Mach de vol avec leur limite de stabilité [5].	53
Figure 9. Effet de l'injection d'hydrogène à travers la paroi sur les paramètres d'une couche limite d'air chaud. Comparaison de deux corrélations (Hydrogène/gaz brûlés proche de l'air).	56
Figure 10. Représentation générale d'un diagramme de phase d'un corps pur, ici le CO ₂ , [44]. S : phase solide, L : phase liquide, G : phase gazeuse, FSC : Fluide SuperCritique.	58
Figure 11. Diagramme de phase d'un corps pur en coordonnées (T,P) [45].	59
Figure 12. Décomposition du dodécane à l'équilibre en fonction de la température à 1 bar (a), 15 bars (b), 35 bars (c) et 70 bars (d). Les espèces majoritairement formées dans chaque cas sont tracées.	67
Figure 13. Décomposition du n-dodécane à l'équilibre en fonction de la pression à 300 K (a), 800 K (b), 1300 K (c) et 1800 K (d). Les espèces majoritairement formées dans chaque cas sont tracées.	68
Figure 14. Décomposition du n-dodécane à 900 K et 35 bars en fonction du temps dans un réservoir statique isochore fermé.	69
Figure 15. Taux de conversion du n-dodécane à 35 bars en fonction de la température du milieu et du temps de séjour.	70
Figure 16. Comparaison du calcul de masse volumique au cours d'une pyrolyse par rapport à des données empiriques tabulées.	74
Figure 17. Evolution croissante de la capacité thermique du mélange à mesure de la consommation du n-dodécane.	82
Figure 18. Représentation graphique d'une équation d'état cubique en fonction de P et T.	85
Figure 19. Variation de la conductivité thermique dans un mélange binaire (en mole).	87
Figure 20. Evolution de la conductivité thermique du n-butane en pression et en température.	88
Figure 21. Evolution de la conductivité thermique du n-dodécane en pression et en température.	88
Figure 22. Evolution de la conductivité thermique pour un mélange binaire de méthane et de n-butane en proportion molaire respective de 80%-20% (a), 50%-50% (b) et 20%-80% (c).	89

Figure 23. Comparaison sur l'éthane de la méthode de Guo <i>et al.</i> à celle de Chung <i>et al.</i> et à des données empiriques.....	89
Figure 24. Evolution de la viscosité dynamique d'un mélange binaire hydrogène-méthane (en mole).....	92
Figure 25. Validation du calcul de la viscosité dynamique du méthane (a), du n-heptane et du n-octane (b) à 1 bar environ.	93
Figure 26. Validation de la méthode de Guo <i>et al.</i> Les barres d'erreur sur C ₂ H ₆ empirique sont de ± 20 %.....	94
Figure 27. Validation de la méthode de Guo <i>et al.</i> Les barres d'erreur sur C ₃ H ₈ et C ₅ H ₁₂ empiriques correspondent à ± 20 %.....	94
Figure 28. Evolution de la viscosité dynamique des corps purs à 293 K.....	94
Figure 29. Viscosité dynamique d'un mélange binaire méthane-propane à 298 K (a) et 498 K (b).	95
Figure 30. Effet de la viscosité et de la conductivité thermique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).....	96
Figure 31. Effet de la capacité thermique et de la masse volumique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).	97
Figure 32. Validation du calcul de conductivité thermique du fluide refroidisseur.....	102
Figure 33. Températures de face chaude des réacteurs expérimentaux et calculés par NANCYNETIK.....	103
Figure 34. Comparaison des données calculées à celles expérimentales des cas test 1 (a) et 2 (b).	103
Figure 35. Importance de la fréquence de calcul de la chimie par rapport à la thermique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).....	104
Figure 36. Effets du débit de refroidissement sur la vitesse du fluide refroidisseur (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).....	106
Figure 37. Mise en évidence du caractère prépondérant de la température sur la cinétique chimique (a) par rapport au temps de séjour (b) pour différentes configurations de calcul. .	107
Figure 38. Délai d'auto-allumage expérimental déduit des mesures de températures.	109
Figure 39. Délais d'auto-allumage de différents mélanges air/carburant à 1 atm en fonction de leurs températures initiales.....	111
Figure 41. Moteur refroidi vu de face avec indices utilisés des parties modélisées.	120
Figure 42. Approche complète des nombreux phénomènes prenant place dans le moteur refroidi.....	121
Figure 43. Classement des différents types de grandeurs rencontrés.....	124
Figure 44. Vues de face du vaisseau et du moteur, hypothèses sur le facteur de forme en rayonnement.	130
Figure 45. Schéma des entretoises au sein d'un écoulement de fluide.....	132
Figure 46. Schéma des forces appliquées au véhicule en vol en l'absence de vent.....	161
Figure 47. Sous-ensembles principaux du véhicule hypersonique refroidi (pointillés rouges : parties principales; cadres noirs : sous-ensembles; écriture rouge : grandeurs mesurées; italique souligné bleu : grandeurs mesurables).	164
Figure 48. Adaptation de l'expérimentation au système réel complet.....	165
Figure 49. Schéma du banc d'essai expérimental COMPARER.....	167

Figure 50. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$	169
Figure 51. Four de pyrolyse Carbolite sous deux configurations possibles : verticale (à gauche) et horizontale (à droite, comme utilisé pour le banc d'essai).....	170
Figure 52. Schéma de principe du four avec disposition du réacteur chimique inox dans le tube de travail.	171
Figure 53. Demi coupe du four complet avec centrage des éléments (mesures en mm).	171
Figure 54. Faces avant (à gauche) et arrière (à droite) de la pompe surplombée de son moteur.	172
Figure 55. Electrovanne de commande de passage du fluide liquide.	173
Figure 56. Vue 3-D du bloc-mesure à gauche et photographie du bloc équipé de thermocouples à droite.	174
Figure 57. Etanchéité des hublots optiques.....	175
Figure 58. Refroidisseur en sortie de four avec té de connexion pour mesure de température d'eau.....	177
Figure 59. Séparateur de phase avec dessus inox 316L et condenseur en aluminium AU4G (a) ou condenseur en polycarbonate (b).....	178
Figure 60. Brûleur de sécurité avec virole de réglage d'arrivée combustible et d'air; pièce de raccordement en laiton vissée dans la tétine et munie d'un raccord Swagelock pour la connectique amont.....	180
Figure 61. Four en fonctionnement à $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (avec fils électriques d'alimentation au premier plan).....	188
Figure 62. Bloc-mesure chauffé par un débit de $0,25 \text{ g.s}^{-1}$ d'azote et un four à $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en régime stabilisé.....	188
Figure 63. Schéma de principe de l'injecteur liquide utilisé en split.....	190
Figure 64. Programmation du four colonnes pour les analyses de gaz et de liquides.....	191
Figure 65. Proportionnalité du signal détecteur en fonction de la masse molaire du composé selon sa famille.....	192
Figure 66. Chromatogramme d'un prélèvement gazeux (signal du FID).....	193
Figure 67. Schéma de principe du couplage CPG/SM avec injecteur liquide (débit-purge non représenté).	195
Figure 68. Programmation du four colonnes pour les analyses de condensats liquides par couplage.	196
Figure 69. Exemple de signal SM correspondant à la somme des ions reçus pour chaque scan de masse atomique.	196
Figure 70. Signal d'un balayage complet de masses atomiques effectué à un temps de 12,774 min.....	197
Figure 71. Spectre détecté à gauche et recherche du spectre tabulé le plus proche à droite. .	197
Figure 72. Profil supposé de température le long du canal expérimental.	202
Figure 73. Distribution du temps de séjour estimé, pyrolyse tabulée selon un profil expérimental.	202
Figure 74. Evolution du temps de séjour en sortie de réacteur selon un profil thermique donné.	203
Figure 75. Evolution du nombre de Reynolds dans un canal de 90 cm de long. La viscosité dynamique varie de 5.10^{-5} Pa.s à 2.10^{-5} Pa.s	204

Figure 76. Températures du tube de travail, des deux faces du réacteur chimique et du fluide le long de l'écoulement de fluide.	205
Figure 77. Température du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position et du temps de séjour écoulé depuis l'entrée (débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$).	205
Figure 78. Vitesse du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.	206
Figure 79. Masse volumique du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.	206
Figure 80. Reynolds du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.	207
Figure 81. Capacité thermique moyenne du mélange le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.	207
Figure 82. Tube de diamètre interne 1,8 mm bouché par un dépôt carboné friable sec.	208
Figure 83. Evolution de la température maximale mesurée dans le four, de la pression dans le réacteur et du débit de fluide au cours d'une demi-journée d'essai.	212
Figure 84. Evolution de l'avancement des réactions constatée sur la couleur des condensats avec estimation du taux de pyrolyse global depuis le début de l'essai.	213
Figure 85. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, à 60 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, régulation automatique, 316L).	214
Figure 86. Reproductibilité des mesures pour un point de fonctionnement visé (tube acier, 6 mm de diamètre interne, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, 900 K de consigne).	215
Figure 87. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, à 10 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, laminaire, 316L).	216
Figure 88. Effet de la pression sur une même configuration d'essai (diamètre interne de 3 mm, tube 316 L, laminaire) pour deux débits différents ($0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$).	217
Figure 89. Effet catalytique et du diamètre interne du canal sur la formation de CH_4 (10 bars et $0,05 \text{ g.s}^{-1}$).	221
Figure 90. Oscillations de pression au sein du réacteur au cours d'un essai à réglage manuel.	222
Figure 91. Oscillations de pression au sein du réacteur au cours d'un essai à régulation automatique.	222
Figure 92. Photographie d'un écoulement biphasique en régime laminaire en sortie de four de pyrolyse.	223
Figure 93. Effet strict de la régulation de pression pour une configuration d'essai identique (10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, diamètre externe 1/4" et interne 4,5 mm, acier 316 L).	224
Figure 94. Relation entre dépôt carboné isolant et variations de pression.	224
Figure 95. Effet de l'écoulement sur la production de CH_4 pour deux couples de cas à iso-temps de séjour.	226
Figure 96. Production puis consommation de l'acétylène au cours de la pyrolyse de n-dodécane.	227
Figure 97. Influence de la température, du diamètre de tube (a), du débit (b), de la pression (c) et du matériau (d) sur la formation de C_2H_4	227
Figure 98. Distribution massique des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs).	228

Figure 99. Distribution massique des produits liquides de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte.....	229
Figure 100. Concentration dans la phase liquide de composés de masse molaire supérieure à celle du n-dodécane.....	230
Figure 101. Répartition massique des atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits de pyrolyse.....	231
Figure 102. Evolution de la masse volumique des condensats au cours de la pyrolyse (60 bars, 0,05 g.s ⁻¹).....	233
Figure 103. Stratification des condensats (à gauche) avec début de mélange 12 minutes après (à droite).....	234
Figure 104. Evolution de la masse volumique des condensats au cours de la pyrolyse (316 L, 4,5 mm, 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹).....	234
Figure 105. Effet de pression et de débit sur la masse volumique des condensats en fonction de leur température (a) et du taux estimé de pyrolyse (b).....	235
Figure 106. Masse volumique (mesurée par capteur Coriolis) du fluide pyrolysé aux conditions atmosphériques (3 mm, 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹).....	235
Figure 107. Relation entre le taux de gazéification et la température maximale atteinte dans le four (a) ou celle du fluide en sortie (b).....	236
Figure 108. Mise en relation des taux de gazéification et de pyrolyse pour différents points d'étude (pression de 10 bars à 50 bars, temps de séjour de 10 s à 200 s, température de fluide de 700 K à 1200 K).....	237
Figure 109. Comparaisons entre données numériques et expérimentales. Apparition de deux tendances.....	238
Figure 110. a) Flamme de diffusion sur brûleur avec système d'allumage et thermocouples. b) Flamme de diffusion puis de prémélange avec accrochage de la flamme sur thermocouple.....	240
Figure 111. Relevé de température et débit du fluide dans le bloc-mesure avec rampe de débit à 5870 s.....	242
Figure 112. Evolution transitoire de la concentration des produits gazeux dans le mélange complet de pyrolyse après une rampe de débit.....	244
Figure 113. Evolution des concentrations en hydrogène, méthane et éthylène au cours de la montée en température du four en fonction du temps d'essai (40 bars, 0,025 g.s ⁻¹).....	245
Figure 114. Evolution des concentrations gazeuses au cours de la montée en température du four en fonction du temps d'essai (10 bars, 0,1 g.s ⁻¹).....	245
Figure 115. Mise en évidence de la formation localisée de bouchons de coke d'après les pertes de charge au sein du réacteur chimique pour deux configurations d'essais.....	249
Figure 116. Diagnostic de l'apparition du coke par effet d'isolation thermique sur le thermocouple de mesure (cas d'essai présenté : 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹).....	249
Figure 117. Stagnation des pertes de charge pendant l'apparition du cokage puis augmentation due au bouchage (60 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , 650 °C à 750 °C).....	250
Figure 118. Relation linéaire entre les pertes de charge provoquées par le coke et le débit de fluide froid.....	252
Figure 119. Imagerie sur le coke aggloméré (à gauche) et en copeaux (à droite).....	252
Figure 120. Imagerie au Microscope Electronique à Balayage du dépôt aggloméré.....	253
Figure 121. Imagerie de l'extérieur du copeau en contact avec le réacteur (a) et grossissements successifs de son intérieur : (b) à (d).....	254

Figure 122. Effet du temps de séjour dans le réacteur sur la formation du coke (tube en acier 316L).	255
Figure 123. Fraction molaire de CH ₄ intégrée par rapport à la température maximale mesurée. Relation avec le dépôt solide carboné mesuré. Mise en évidence d'effet catalytique : acier 316L et acier ordinaire.	256
Figure 124. Relation entre la quantité formée de dépôt carboné, la masse de fluide utilisé, le temps d'essai, le temps de séjour et la température appliquée au fluide. Précision des barres d'erreur : 10 ⁻³ .	257
Figure 125. Evolution transitoire de la température de fluide le long du canal au cours d'un échelon de débit: RESPIRE 1-D (a) et CFD-ACE 2-D (b).	259
Figure 126. Répartition molaire des espèces de la phase gazeuse et fraction massique du n-dodécane dans les produits de pyrolyse à : 50 bars, 0,05 g.s ⁻¹ et 773 K (a); 50 bars, 0,1 g.s ⁻¹ et 923 K (b)	261
Figure 127. Comparaison de RESPIRE aux données expérimentales (temps de séjour de 15 s à 150 s quelle que soit la série graphique).	263
Figure 128. Rapport des taux de pyrolyse et de gazéification selon les configurations d'essais.	263
Figure 129. Profils de chauffe variable pour une même charge thermique appliquée au fluide.	264
Figure 130. Rapport des taux de pyrolyse et de gazéification selon les configurations d'essais.	264
Figure 131. Masse d'hydrogène sur celle de carbone, analysée pour chaque point d'essai expérimental.	265
Figure 132. Evolution du rapport massique d'hydrogène sur carbone dans les alcanes et alcènes.	266
Figure 133. Profil de température de la face chaude (côté chambre de combustion) le long du moteur.	297
Figure 134. Echauffement du fluide refroidisseur dans le canal.	297
Figure 135. Position d'une particule fluide dans le canal en fonction de son temps de séjour.	297
Figure 136. Augmentation de la vitesse du fluide refroidisseur au cours de la pyrolyse du fluide.	298
Figure 137. Profil du nombre de Reynolds dans le canal refroidisseur.	298
Figure 138. Evolution de la masse volumique du mélange multi-espèces.	298
Figure 139. Capacité thermique isobare moyenne du fluide pyrolysé selon sa température.	299
Figure 140. Viscosité dynamique du fluide pyrolysé selon sa température.	299
Figure 141. Conductivité thermique du fluide pyrolysé selon sa température.	299
Figure 142. Production des principales espèces légères au cours de la pyrolyse et disparition du n-dodécane pour le moteur de référence de 2,2 m.	300
Figure 143. Profils de température de four supposés pour trois longueurs distinctes.	311
Figure 144. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de 0,1 g.s ⁻¹ et une température maximum de four de 1300 °C.	312

Figure 145. Nombre de Reynolds le long du canal pour une configuration entretoises (longueur de 900 mm, débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ et température maximum de four de $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Comparaison au moteur de référence.	313
Figure 146. Nombre de Reynolds le long du canal pour une configuration tube (longueur de 1200 mm, diamètre interne de 2 mm, température maximum de four de $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$).	314
Figure 147. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$	314
Figure 148. Distribution de température dans une tranche de four à 1800 K avec le canal en son centre.....	315
Figure 149. Température maximale atteinte par la face externe de paroi externe du composite pour un four rayonnant à 1800 K.	315
Figure 150. Propagation du flux thermique à travers un tube inox dans la direction opposée à l'écoulement de fluide.....	317
Figure 151. Propagation du flux thermique à travers un tube inox dans la direction de l'écoulement de fluide.....	318
Figure 152. Température du fluide chaud à l'intérieur du tube inox refroidi en contre-courant.	318
Figure 153. Schéma descriptif du refroidisseur avec notation utilisée.....	319
Figure 154. Répartition de température des fluides dans l'échangeur contre-courant (la position 0 mm correspondant à la sortie de l'eau dans le refroidisseur, donc l'entrée du fluide chaud).	319
Figure 155. Schéma du cône d'une flamme de prémélange sur brûleur.....	322
Figure 156. Armoire électrique pour l'alimentation des principaux organes de contrôle du banc.	323
Figure 157. Schémas de câblage des parties de commande et de puissance de l'armoire électrique.	323
Figure 158. Chute de pression limitée à 3 bars au travers de la vanne de régulation en fonctionnement gaz.	325
Figure 159. Plages de fonctionnement couvertes par le régulateur de pression en fonction du débit carburant.....	326
Figure 160. (a) Fils torsadés (b) Thermocouple composé d'une fiche subminiature jaune, de gaine Téflon noire pour l'isolation de chaque fil et d'un tube blanc à deux trous en céramique haute température.	327
Figure 161. Bloc Téflon au centre en bas de l'image avec vis de maintien de l'électrode Tungstène et du thermocouple. Raccordement à l'alimentation stabilisée et déclencheur d'arc en haut de l'image.....	327
Figure 162. (a) Séquence de soudure d'un thermocouple (de 1 à 5) avec apparition d'un flash lumineux et incandescence du thermocouple. (b) Soudure ponctuelle sphérique du thermocouple.....	328
Figure 163. Droite d'étalonnage de la sortie : a) de débit massique du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de $49,8 \text{ } \Omega$); b) de débit volumique du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de $18 \text{ } \Omega$).	329
Figure 164. Droite d'étalonnage de la sortie : a) de température de tubulure du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de $9,8 \text{ } \Omega$); b) de masse volumique du débitmètre (Résistance aux bornes de $9,8 \text{ } \Omega$).	329

Figure 165. Droite d'étalonnage des sorties de pression (Résistance aux bornes de 19,8 Ω pour le capteur amont, 99,8 Ω pour celui aval et 9,8 Ω pour celui du régulateur).	329
Figure 166. Disposition des thermocouples de mesure le long du canal chauffé.	331
Figure 167. Variation temporelle à différentes positions de température de rayonnement du tube de travail pour une consigne programmée initialement à 300°C.	332
Figure 168. Variation temporelle à différentes positions de température de rayonnement du tube de travail pour une consigne programmée à 3800s à 600°C.	332
Figure 169. Variation temporelle à différentes positions de température de rayonnement du tube de travail pour une consigne à 900°C.....	333
Figure 170. Profil de température rayonnée le long du tube de travail à différents instants; consigne de chauffe initiale à 300 °C a) et à 600 °C b).	333
Figure 171. Profil de température rayonnée le long du tube de travail à différents instants (consigne de chauffe initiale à 900°C).	334
Figure 172. Profil schématique de chauffe utilisable en simulation pour une température stabilisée de 900°C (Tmax).	334
Figure 173. Comparaison des profils de température rayonnée de tube de travail en présence ou non d'un écoulement d'azote.....	335
Figure 174. Comparaison de profils de chauffe du four pour trois cas d'essais différents mais une même température de four réglée à 800°C.	335
Figure 175. Montée en température du four mesurée en cinq points sur l'axe longitudinal avec et sans bouchon aux extrémités du tube de travail.	336
Figure 176. Augmentation des variations de pression avant déclenchement du by-pass de la pompe.	338
Figure 177. Influence de la pression de gonflage sur l'évolution des variations de pression.	338
Figure 178. Effet du réglage de la pompe à iso-débit sur les fluctuations de pression au sein du canal.	339
Figure 179. Débit massique mesuré par Coriolis pour différents débits de pompe attendus.	340
Figure 180. Débits volumiques global et instantané de n-dodécane issus de mesure de volume.	344
Figure 181. Correspondance entre débits estimé par pesée et mesuré par le Coriolis pour différents réglages de pompe décrits dans la légende.	345
Figure 182. Variation de débit par modification de la fréquence de pompe (mesures par pesée et Coriolis, signal Coriolis moyenné). Débit plus faible que la précision balance.	346
Figure 183. Variation de débit par modification de la fréquence de pompe (de 40 Hz à 80 Hz, course de 8 mm). Débit supérieur à la précision de balance.	347
Figure 184. Courbe caractéristique d'un essai de traction (à gauche) : force nécessaire en fonction de l'allongement de l'éprouvette. Agrandissement à droite.....	349
Figure 185. Agrandissement de la courbe d'allongement de l'éprouvette dans la zone secondaire de déformation.	350
Figure 186. Schéma du système additionnel de prélèvement sur boucles par vanne 10 voies.	352
Figure 187. Circulation d'un échantillon gazeux au sein de la CPG.	353
Figure 188. Droite d'étalonnage du TCD pour H ₂ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μ V.s) en ordonnée ($R^2=0,999912$; $Y=40653.X$).	355

Figure 189. Droite d'étalonnage du FID pour CH ₄ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,998351 ; Y=162200.X).	355
Figure 190. Droite d'étalonnage du FID pour C ₂ H ₂ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,999890 ; Y=411230.X).	355
Figure 191. Droite d'étalonnage du FID pour C ₂ H ₄ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,999667 ; Y=353840.X).	355
Figure 192. Droite d'étalonnage du FID pour C ₂ H ₆ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,999870 ; Y=362110.X).	356
Figure 193. Droite d'étalonnage du FID pour C ₃ H ₆ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,999995 ; Y=497920.X).	356
Figure 194. Droite d'étalonnage du FID pour C ₃ H ₈ avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal (μV.s) en ordonnée (R ² =0,999753 ; Y=496400.X).	356
Figure 195. Signal du détecteur pour chaque espèce étalonnée en fonction de sa concentration.	361
Figure 196. Evolution du coefficient d'étalonnage pour le couplage CPG-SM selon la masse molaire des espèces (courbe basée sur l'acétone, l'hexane et le n-dodécane).	362
Figure 197. Temps de rétention de trois familles d'hydrocarbure.	362
Figure 198. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 60 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , laminaire, 316L, temps de séjour de 80 s à 150 s).	363
Figure 199. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 60 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , laminaire, 316L, temps de séjour de 40 s à 90 s).	363
Figure 200. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 10 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , laminaire, 316L, temps de séjour de 25 s à 65 s).	363
Figure 201. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , laminaire, 316L, temps de séjour de 25 s à 90 s).	364
Figure 202. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 4,5 mm, 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , laminaire, 316L, temps de séjour de 50 s à 100 s).	364
Figure 203. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 6 mm, 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , laminaire, acier oxydable, temps de séjour de 60 s à 200 s).	364
Figure 204. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation d'hydrogène.	365
Figure 205. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation de méthane.	365
Figure 206. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation de l'éthane.	365
Figure 207. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation du propylène.	366
Figure 208. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation du propane.	366

Figure 209. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 60 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	367
Figure 210. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 15 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	367
Figure 211. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 60 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	368
Figure 212. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 60 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	368
Figure 213. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 60 bars, 0,1 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	368
Figure 214. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	369
Figure 215. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	369
Figure 216. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 3 mm.	369
Figure 217. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 6 mm en acier standard.	370
Figure 218. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 6 mm en acier standard.	370
Figure 219. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, 0,05 g.s ⁻¹ , réacteur de 6 mm en acier standard.	370

Table des tableaux

Tableau 1. Exemple de valeurs du paramètre $Z^{+(0)}$ des liquides (en haut) et des gaz (en bas) séparés par des barres horizontales [68].....	99
Tableau 2. Principales caractéristiques des moteurs de référence.....	105
Tableau 3. Ordres de grandeurs calculés pour les moteurs de référence.	105
Tableau 4. Composition (fractions molaires) du fluide refroidisseur calculée sous NANCYNETIK en sortie de canal pour les deux moteurs long et court (paragraphe 8.1. du chapitre 2).....	113
Tableau 5. Quantités de promoteurs et retardateurs dans le mélange en sortie de canal.	114
Tableau 6. Energie minimum d'allumage de différents mélanges à richesse 1 [104].	116
Tableau 7. Calcul du nombre de Nusselt en fonction du régime d'écoulement.	132
Tableau 8. Correction du nombre de Nusselt selon le nombre de rangées d'entretoises.....	133
Tableau 9. Nombre de Nusselt pour un canal plan en régime laminaire.....	133
Tableau 10. Tabulation du coefficient B pour le calcul du Nusselt selon le nombre de Prandtl.	134
Tableau 11. Intermédiaires de calcul pour la détermination des termes de diffusion et de transport.....	141
Tableau 12. Comparaison des propriétés de fluide et solide au sein de la paroi poreuse.	144
Tableau 13. Composition des produits de combustion d'alcènes dans l'air à 1000 K et 1 bar, pour trois richesses [91].	154
Tableau 14. Temps de rétention des espèces étalonnées (en gras) et de certaines autres (en italique).....	193
Tableau 15. Composition chimique en masse du n-dodécane utilisé pour l'étude de pyrolyse.	201
Tableau 16. Résistances thermiques de la relation (5.4).	219
Tableau 17. Comparaison des deux cas test simulés sous RESPIRE.....	220
Tableau 18. Bilan de masse au cours d'un essai complet de pyrolyse.	232
Tableau 19. Plan d'expérience.	239
Tableau 20. Matrice du plan d'expérience et résultats.	239
Tableau 21. Evolution transitoire des concentrations de composés gazeux dans le mélange complet pour une variation de débit, états stationnaires correspondants.	243
Tableau 22. Composés majoritaires sélectionnés pour la détermination des propriétés du mélange.	301
Tableau 23. Incréments de chaque groupement évalué par Joback pour le calcul des paramètres critiques.....	303
Tableau 24. Grandeurs caractéristiques des espèces sélectionnées pour représenter le mélange pyrolysé.	305
Tableau 25. Grandeurs caractéristiques des espèces sélectionnées pour représenter le mélange pyrolysé.	306
Tableau 26.	308
Tableau 27. Limites inférieures et supérieures d'inflammabilité [91].....	309

Tableau 28. Coefficients d'échange radiatif linéarisés ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) entre le four et le canal à chauffer.....	311
Tableau 29. Débit estimé de la pompe en fonction du couple de réglages.	339
Tableau 30. Ecart d'étalonnage et variation de débit de pompe par mesure Coriolis.....	340
Tableau 31. Ecart d'estimation du débit par pesée avec celui mesuré par Coriolis.....	345

Nomenclature

Nomenclature.

Lettres Latines		
$a, b, b', a_1 \dots a_7$	Coefficients constants d'équations	()
A	Surface d'échange	(m ²)
A_i	Aire du signal en analyse chimique de l'espèce i	(V.s)
A_i	Constante de vitesse de réaction chimique	(s ⁻¹)
c	Célérité du son	(m.s ⁻¹)
c^*	Vitesse caractéristique	(m.s ⁻¹)
C_d	Coefficient de débit	()
C_f	Coefficient de frottement	()
C_{f0}	Coefficient de frottement sans effusion	()
C_i	Concentration de l'espèce i	()
C_p	Capacité thermique isobare	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
C_T	Coefficient de température	()
C_x	Coefficient de traînée	()
C_z	Coefficient de portance	()
d	Diamètre	(m)
d_c	Diamètre de coincement de flamme	(m)
D_H	Diamètre hydraulique	(m)
e	Epaisseur de paroi	(m)
E	Puissance dégagée par effet Joule	(W)
ee	Ecartement entre entretoises	(m)
er	Ecartement entre rangées d'entretoises	(m)
f	Fugacité	(Pa)
f_i	Finesse ($= C_z / C_x$)	()
F	Taux d'effusion ou de soufflage	()
F	Poussée du moteur	(N)

Nomenclature.

$F_{\text{paroi-fluide}}$	Facteur de forme de la paroi par rapport au fluide	()
g	Accélération de la pesanteur	(m.s ⁻²)
H	Enthalpie totale (ou d'arrêt)	(J.kg ⁻¹)
h_{can}	Hauteur de canal	(m)
H_F	Hauteur de flamme	(m)
$h_{\text{paroi-fluide}}$	Coefficient d'échange convectif entre la paroi et le fluide	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
ΔH_{comb}	Enthalpie massique de combustion	(J.kg ⁻¹)
I_{sp}	Impulsion spécifique	(s)
J	Perte de charge	(m)
j_q	Densité de flux de conduction	(W.m ⁻²)
k	Coefficient de rugosité de la conduite	()
k, k'	Constantes de vitesse de réaction chimique	(s ⁻¹)
K_i	Constante d'étalonnage de l'espèce chimique i	(V.s)
l	Longueur	(m)
LII	Limite Inférieure d'Inflammabilité	()
LSI	Limite Supérieure d'Inflammabilité	()
L_v	Chaleur latente de vaporisation	(J.kg ⁻¹)
L_{veh}	Longueur du véhicule	(m)
M	Masse molaire	(g.mol ⁻¹)
$m_{\text{véhicule}}$	Masse du véhicule	(kg)
$\dot{m}$	Débit massique	(kg.s ⁻¹)
$N_{A,i}$	Nombre d'atomes dans la molécule i	()
ne	Nombre d'entretoises	()
p	Périmètre d'une section droite	(m)
P	Pression	(Pa)
pl	Pas longitudinal des entretoises	(m)

Nomenclature.

P^+ ou P_r	Pression réduite	()
pt	Pas transversal des entretoises	(m)
P_{th}	Puissance thermique	(W)
$P_{véhicule}$	Poids du véhicule	(N)
ΔP_{reg}	Pertes de charge régulière	(Pa)
Q_v	Débit volumique	(m ³ .s ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (=8,314)	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r	Constant des gaz	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
r_j	Vitesse de réaction de l'équation j	(mole.s ⁻¹)
$r_{W,300K}$	Résistivité du tungstène à 300 K	(Ω.m)
s	Densité fictive	()
S	Entropie	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
S	Section de passage ou section droite	(m ²)
S_{col}	Section au col	(m ²)
S_L	Vitesse fondamentale de flamme	(m.s ⁻¹)
S_{port}	Surface porteuse	(m ²)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
$\bar{T}$	Température moyenne	(K)
$T_{ébu}$	Température d'ébullition à pression atmosphérique	(K)
T^+ ou T_r	Température réduite	()
ΔT	Ecart de température	(K)
U_{GF}	Vitesse des gaz frais	(m.s ⁻¹)
V	Vitesse	(m.s ⁻¹)
V	Volume	(m ³)
V_{fy}	Vitesse de filtration à travers la paroi poreuse	(m.s ⁻¹)

Nomenclature.

X	Fraction molaire	()
Y	Fraction massique	()
Z	Facteur de compressibilité	()
Z_c	Facteur de compressibilité critique	()
Lettres Grecques		
α	Incidence du vaisseau	(°)
α_i, β_i	Ordres partiels du corps chimique	i
β	Coefficient d'expansion thermique	()
β_c	Coefficient de compressibilité thermique	()
γ	Constante isentropique (Rapport des capacités thermiques isobare sur isochore)	()
γ	Pente du vaisseau	(°)
δ_{dyn}	Epaisseur de couche limite dynamique	(m)
δ_{th}	Epaisseur de couche limite thermique	(m)
$\Delta_T, \Delta_P, \Delta_V, \Delta_{T_{eb}}$	Contribution des groupements fonctionnels de Joback	()
ε	Emissivité	()
$\mathcal{E}$	Porosité ouverte de la paroi	()
η_{comb}	Rendement de combustion	()
κ	Perméabilité	(m ²)
λ	Conductivité thermique	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_{PDC}	Coefficient de perte de charge	()
μ	Viscosité dynamique	(Pa.s)
V	Volume molaire	(m ³ .mol ⁻¹)
ρ	Masse volumique	(kg.m ⁻³)
σ	Constante de Stefan-Boltzman	(W.m ⁻² .K ⁻⁴)
τ	Contrainte de frottement	(Pa.m ⁻¹)
τ	Constante de temps	(s)

Nomenclature.

ν	Viscosité cinématique	(m.s ⁻¹)
$\nu_{i,j}$	Coefficients stoechiométriques de l'espèce i dans la réaction j	()
φ	Coefficient de fugacité	()
φ_b	Richesse brûlée	()
Φ	Flux de chaleur	(W)
ω	Facteur acentrique de Pitzer	()
ω_i	Taux de production nette de l'espèce i	()
Indices		
0	conditions standards à 298 K	
air	air	
ath	athermane	
atm	atmosphère	
c	critique	
C12	n-dodécane	
can	canal	
carb	carburant	
CC	chambre de combustion	
CF	convection forcée	
CN	convection naturelle	
condensat	condensat liquide	
dyn	dynamique	
éb	ébullition	
elec	électrique	
essai	essai	
ext	environnement externe	
ext	extérieur	
f	fluide	
fc	face chaude (de paroi poreuse)	
fe	face externe	
ff	face froide (de paroi poreuse)	
fi	face interne	
fil	fil chaud	
finale	finale	
fm	film	
g	gaz	
gaz	gaz	
gazé	gazéification	

Nomenclature.

i	espèce chimique
initiale	initiale
inj	injecté en chambre de combustion
int	intérieur
mél	mélange
NIDA	nid d'abeille
pe	paroi externe
pp	paroi poreuse
pyro	pyrolyse
r	réduit
rec	récupération
s	statique
sat	saturation
séj	séjour
sol	solide
stoe	stoechimétrique
sup	supérieure
tot	totale
vaisseau	vaisseau
véh	véhicule
vol	vol
x	direction principale de la modélisation unidimensionnelle
y	direction orthogonale à l'axe x

Exposants

(0), (1)	Identifient les variables d'un développement limité à l'ordre 1.
+	Adimensionnement de la grandeur

Nombres adimensionnels

<i>Bi</i>	Nombre de Biot (rapport de la résistance conductive d'un solide sur celle convective à sa surface), formulation au chapitre 3, paragraphe 2.5.	()
<i>Ec</i>	Nombre de Eckert (rapport de l'énergie cinétique d'un fluide sur son enthalpie statique), formulation au chapitre 3, paragraphe 2.8.10.	()
<i>Fr</i>	Nombre de Froude (rapport des forces de vitesse sur celles de pesanteur) = Ri^{-2} , formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.3.	()
<i>Gr</i>	Nombre de Grashof (rapport des forces de gravité sur les forces visqueuses agissant sur un fluide), formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.1.3.	()

M	Nombre de Mach (rapport local de la vitesse d'un fluide sur celle du son dans ce même fluide) , formulation au chapitre 3, paragraphe 2.3.	()
Nu	Nombre de Nusselt (rapport de la résistance conductive d'un fluide sur celle convective de celui-ci) , formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.1.1.	()
Pe	Nombre de Péclet (rapport du transfert de chaleur par convection forcée sur celui par conduction) = $Re \cdot Pr$, formulation en annexe 10.	()
Pr	Nombre de Prandtl (rapport du transfert de chaleur à travers la couche limite dynamique sur celui à travers celle thermique) , formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.2.	()
Ra	Nombre de Rayleigh (rapport de la vitesse d'un fluide mis en mouvement par la convection naturelle sur celle caractéristique des échanges thermiques) = $Gr \cdot Pr$, formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.2.	()
Re	Nombre de Reynolds (rapport des forces d'inertie sur les forces visqueuses agissant sur un fluide), formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.3.	()
Ri	Nombre de Richardson (rapport de l'énergie potentielle sur celle cinétique d'un fluide) = $Gr \cdot Re^{-2}$, formulation au chapitre 3, paragraphe 2.6.3.	()
St	Nombre de Stanton (rapport de la quantité de chaleur transférée à un fluide sur la capacité thermique de celui-ci = Nu / Pe), formulation au chapitre 3, paragraphe 2.2.3.1.	()
St_0	Nombre de Stanton sans effusion	()

Introduction

L'intérêt du vol atmosphérique à haute vitesse est principalement militaire mais il trouve également des applications dans les lanceurs spatiaux réutilisables. Si celui-ci est envisagé dans les décennies à venir, avec une propulsion par statoréacteur (RAMJET en anglais), cette technologie présente certains défis scientifiques et techniques. La résistance en température des matériaux, même celle des composites thermostrocturaux, devient critique à cause du séjour prolongé à haute vitesse dans l'atmosphère et à cause de l'apport de chaleur dû à la combustion. La température totale de l'air atteint 1650 K à Mach¹ 6 et 4950 K à Mach 12. Un des enjeux actuels est d'assurer la bonne tenue structurale de la chambre de combustion (CC) tout en maîtrisant le bilan aéro-propulsif. En raison des très faibles temps de séjour dans la chambre de combustion, de l'ordre de 1 ms, il est nécessaire d'utiliser un carburant à faible délai d'auto-allumage pour garantir une combustion complète avant la sortie de chambre, et ne pas endommager ainsi le divergent.

Afin de limiter la masse embarquée, un système de refroidissement du moteur utilisant le carburant comme fluide refroidisseur est étudié. Ce type de technologie est appelé "refroidissement régénératif" car le fluide refroidisseur, après avoir été chauffé, est réutilisé pour être brûlé. L'avantage est de pouvoir répondre aux impératifs liés à la combustion et la propulsion du véhicule car le fluide ainsi pyrolysé s'enflamme plus facilement. A l'efficacité de refroidissement de l'échangeur contre-courant s'ajoute l'effet du film mince, qui réduit les échanges entre gaz chauds et paroi du moteur par filtration de carburant. L'effet endothermique de la décomposition du fluide permet d'absorber davantage de chaleur, en plus de l'effet sensible ou latent. La circulation du carburant à haute pression est privilégiée pour diminuer la formation de dépôt carboné notamment grâce au pouvoir de solvation du fluide, alors à l'état supercritique. L'utilisation du n-dodécane dans le présent travail est due à sa représentativité des carburants aéronautiques et à la disponibilité d'un modèle cinétique très détaillé et bien validé de sa pyrolyse. Le vol au-delà de Mach 6 et pendant de longues durées, assuré par statoréacteur grâce au refroidissement des parois par le carburant, fait l'objet de nombreuses études, notamment en France, aux Etats-Unis, en Russie, au Japon et en Chine.

Si la solution de refroidissement envisagée ici semble répondre à tous les besoins identifiés, elle pose également plusieurs problèmes technologiques. La mesure du débit de carburant injecté dans la chambre de combustion est nécessaire pour le contrôle du moteur.

¹ Le nombre de Mach est un nombre adimensionnel. C'est le rapport de la vitesse d'un engin sur la vitesse locale du son. Ainsi, pour une vitesse de vol égale à la vitesse du son, le Mach vaut 1 (c'est le "mur du son").

Aucun capteur n'existant actuellement pour un fluide chaud multi-espèces à l'état supercritique, une méthode de mesure reste à établir. La combustion du mélange pyrolysé agit sur la poussée du moteur mais elle dépend de la composition injectée. Ce point est donc à mesurer, directement ou indirectement.

Dans ce contexte de recherche, un projet a été mis en place par le "Pôle Capteur et Automatismes" de Bourges (intervenant en qualité de gestionnaire de projet pour assurer l'interface entre l'Université d'Orléans, l'industriel MBDA-France et les différents bailleurs de fond). Nommé COMPARER (COntôle et Mesure de PARamètres dans un Ecoulement Réactif), ce projet a pour but l'étude de mesures du refroidissement d'un moteur de technologie statoréacteur. Il vise à identifier un ou plusieurs paramètres pertinents pour caractériser l'écoulement de fluide refroidisseur. Les laboratoires de l'Université d'Orléans, le LEES (Laboratoire Energétique, Explosions, Structures) et le LVR (Laboratoire Vision et Robotique), interviennent selon leurs domaines de compétences. Le LEES possède une expertise en énergétique et en génie des procédés ce qui répond au besoin de simulation d'écoulements réactifs et au montage d'un dispositif expérimental. Le LVR intervient sur les aspects automatique et capteurs qui correspondent à l'évaluation de méthodes de mesure et la gestion d'une régulation du système (refroidissement, contrôle moteur). Le projet comme la thèse s'effectuent au sein d'une équipe composée des spécialités du LEES, du LVR et de MBDA-France.

La maîtrise du refroidissement du moteur et des performances de l'engin hypersonique nécessite une compréhension accrue des phénomènes mis en jeu et la caractérisation de ceux-ci. Puisque le carburant est utilisé comme fluide refroidisseur, sa pyrolyse apparaît et ses propriétés de combustible s'en trouvent modifiées. Le comportement de la cinétique chimique selon les paramètres d'études doit tout d'abord être compris. Les relations entre les phénomènes thermiques, hydrauliques et chimiques demandent ensuite d'être étudiées. Ceci afin de pouvoir caractériser ultérieurement, de façons qualitative et quantitative, le carburant pyrolysé et sa combustion en chambre de combustion, par exemple par la composition et le débit de fluide. Enfin, la réponse du système en régime transitoire à une sollicitation hydraulique ou thermique est un point d'étude primordial pour la régulation du système car la maîtrise du refroidissement doit être en accord avec celle de la poussée du moteur. La modélisation se révèle être un outil d'étude préliminaire indispensable mais également un très bon outil d'accompagnement de l'expérimentation en terme d'exploitation, d'analyse et de test.

En raison de l'approche fortement pluridisciplinaire du présent travail, des points d'étude bibliographique seront proposés tout au long du manuscrit.

Dans le chapitre 1, consacré à la technologie du statoréacteur, les objectifs du projet COMPARER seront détaillés et la méthodologie employée également. L'utilité de cette technologie aérobique hypersonique sera rappelée, son principe et ses limites y seront abordés. Une revue bibliographique sur le sujet sera présentée. La description de la structure du moteur met en relief l'intérêt du système de refroidissement régénératif. Ce dernier consiste à utiliser le carburant, qui sert normalement à la combustion donc à la poussée, comme fluide refroidisseur. Ceci entraîne un couplage fort entre le canal de refroidissement et la chambre de combustion, sièges de phénomènes thermiques, chimiques et hydrauliques complexes. La problématique du projet permet de cerner les enjeux de COMPARER et d'expliquer la démarche de recherche adoptée ici.

Le chapitre 2 présente une première approche numérique du refroidissement. Les phénomènes mis en jeu seront détaillés ainsi que la prise en compte physico-chimique du carburant. Une validation complète de cette première modélisation thermo-cinétique stationnaire sera exposée avec ses limitations. L'effet endothermique fort de la décomposition thermique, pyrolyse, sur la thermique du système sera démontré ainsi que l'influence du temps de séjour sur la décomposition. L'existence d'un optimum de composition sera mis en évidence vis-à-vis de la combustion. Un critère d'auto-allumage sera défini.

Le chapitre 3 décrit la modélisation transitoire, indispensable à l'objectif du projet COMPARER en terme de simulation. Il est composé essentiellement du détail des équations utilisées, du mode de résolution et des hypothèses posées. La description complète du véhicule hypersonique refroidi y est proposée et modélisée bien que seule la partie du canal de refroidissement sera validée et utilisée dans le cadre de la thèse.

Dans le chapitre 4, dédié à l'aspect expérimental du projet, un exposé complet du banc d'expérimentation COMPARER permet de bien appréhender son adéquation au besoin exprimé. Le choix des similitudes par rapport au moteur réel sera justifié. Les calculs de prédimensionnement, les essais de caractérisation des différents éléments et le principe de certains appareils de mesure seront présentés. Le montage expérimental permet de confirmer et d'accroître les connaissances de pyrolyse acquises par la simulation, de tester les méthodes de mesure envisagées et de disposer de données de validations supplémentaires pour les codes numériques.

Le chapitre 5 présente les résultats expérimentaux obtenus à l'état stationnaire et en régime transitoire. L'exploitation de ceux-ci par le code instationnaire s'avère être d'une aide précieuse. Les analyses chimiques seront présentées et mises en relief par rapport aux conditions d'essais. Une étude paramétrique complète a été conduite selon la température, la pression, le débit du fluide et la section du canal de pyrolyse notamment. Les interactions entre les différents paramètres et phénomènes physiques seront étudiées. Une relation entre la pyrolyse du fluide et sa gazéification sera identifiée. La formation du dépôt carboné sera abordée. Une validation poussée du code numérique mettra en exergue ses points forts et ses points faibles. Son utilisation sur quelques cas d'essais en régime transitoire permettra une analyse plus poussée des résultats expérimentaux.

Les conclusions et perspectives du travail de thèse associée au premier projet COMPARER permettent de mettre en lumière les avancées scientifiques et techniques obtenues. Une ouverture sur les méthodes de mesure pensées, calculées et testées au cours de la thèse est proposée. La suite du projet, COMPARER-2, ouvre de nouvelles perspectives de travail.

Chapitre 1 :

La propulsion par statoréacteur, son principe et sa problématique.

La propulsion est l'action de propulser, *i.e.* de faire avancer un mobile au moyen d'une force, spécialement d'un moteur [1]. Elle est obtenue par le principe d'action-réaction. Celui-ci veut que lorsqu'un élément est projeté dans un sens, une force s'applique sur l'objet lanceur dans le sens opposé. C'est ainsi que les gaz brûlés, produits de la combustion d'un comburant² et d'un carburant, propulsent le moteur.

1. Le statomixte

Ce premier paragraphe présente tout d'abord la technologie du statomixte, ses enjeux et principes. Le contexte international est ensuite détaillé afin de mieux situer le cadre de l'étude.

1.1. Raison de son utilisation

Deux principaux types de propulsion à réaction sont à distinguer dans l'aéronautique et le spatial. Le fonctionnement aérobie, d'une part, utilise l'oxygène de l'air environnant comme comburant pour brûler le combustible embarqué, hydrocarbure ou hydrogène. Celui anaérobie, d'autre part, se suffit à lui-même puisque le comburant et le combustible sont embarqués en vol. Les moteurs les plus connus dans chacun des types sont respectivement les turboréacteurs, pour les avions civils ou militaires, et les moteurs fusées, pour les lanceurs spatiaux ou certains missiles. Chacun de ces types de propulseurs a ses propres caractéristiques. Ils sont adaptés à des besoins différents selon l'altitude ou la vitesse de vol et la masse de l'engin notamment.

En fonctionnement aérobie, la masse du véhicule est allégée par l'absence de comburant embarqué. En revanche, la phase de compression est indispensable au cycle thermodynamique. Bien évidemment ce type de moteur ne fonctionne que dans l'atmosphère et à une altitude raisonnable où la pression ambiante reste suffisante. Les moteurs anaérobie n'ont pas les mêmes limites puisque comburant et carburant sont embarqués dans le véhicule³. Ils fonctionnent donc même en atmosphère raréfiée, comme sur les lanceurs orbitaux, mais leur inconvénient est d'alourdir la masse de l'engin en raison de la quantité importante de comburant nécessaire au vol complet. Le stockage sous forme cryogénique est intéressant car il réduit le volume d'encombrement mais il se révèle difficile à mettre en œuvre, notamment en terme de sécurité et d'infrastructure.

² Composé pur ou en mélange, constitué d'atomes fortement électronégatifs tels que les atomes d'oxygène et ceux d'halogènes [2].

³ Le combustible et le comburant sont parfois appelés propergols s'ils sont mélangés, ou ergols sinon.

Parmi les deux modes aérobie/anaérobie, il existe de multiples techniques de propulsion, parfois combinées. Sans entrer dans les détails techniques de chacune d'elles, il faut préciser que les moteurs anaérobie offrent fréquemment des poussées bien plus élevées que ceux aérobie. En revanche, pour un nombre de Mach donné, ils ont des impulsions spécifiques⁴ plus faibles (Figure 1) notamment à cause du débit massique élevé d'ergol nécessaire à leur fonctionnement. L'efficacité propulsive du moteur anaérobie est donc plus faible. Ils présentent aussi l'inconvénient de ne pas être "facilement" réutilisables au contraire des propulseurs aérobie. Des portées similaires peuvent être atteintes dans les deux cas mais au détriment de la taille du vecteur pour les techniques anaérobie, dont la masse est accrue par celle d'ergol embarquée.

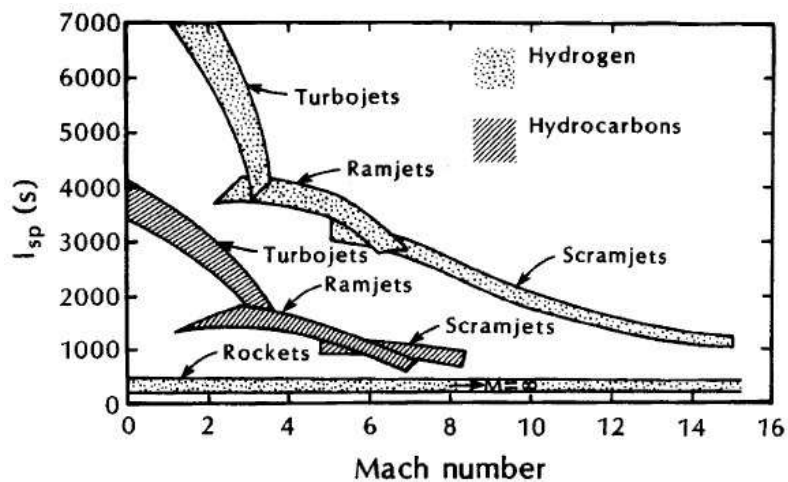


Figure 1. Impulsions spécifiques des principaux modes aéronautiques et spatiaux de propulsion [3].

La vitesse à atteindre participe au choix de la technologie des propulseurs : vol subsonique (Mach inférieur à 1), vol transsonique (Mach proche de 1), vol supersonique (Mach compris entre 1 et 5) ou vol hypersonique (Mach supérieur à 5). Une distinction s'opère à partir de Mach 5 en raison de l'apparition d'un "mur de la chaleur" pour lequel la température totale de l'air, estimée par $T_{totale} = T_{statique} + V_{vol}^2 / 2.C_p$, dépasse 1500 K. A ces vitesses, la résistance thermo-structurale des matériaux actuels devient critique.

⁴ L'impulsion spécifique (I_{sp}) est définie comme le rapport de la poussée du moteur sur le débit masse d'ergol. C'est donc le temps durant lequel le moteur délivre 1 kg de poussée (9,81 N) en consommant 1 kg d'ergol. Le débit masse d'ergol comprend uniquement le combustible en propulsion aérobie alors qu'il inclut aussi le comburant en mode anaérobie. Pour une tuyère adaptée, l'impulsion spécifique est égale à la vitesse d'éjection des gaz divisée par l'accélération de la pesanteur. La vitesse d'éjection des gaz étant une fonction de la masse molaire des gaz de combustion, plus leur masse est faible, plus la vitesse est grande et l' I_{sp} élevée.

La société MBDA-France étudie le statoréacteur comme moyen de propulsion de dimension raisonnable, de deux mètres environ, qui permette d'évoluer sur une grande plage de vitesse, de Mach 2 à Mach 12. Pour libérer de l'espace dans le vecteur, il est préférable d'utiliser un tel système aérobie n'embarquant pas de comburant. Pour avoir une plage de fonctionnement du moteur assez étendue, la figure 2 montre que le turboréacteur reste limité au contraire des technologies à base de statoréacteur. Le choix s'est donc naturellement orienté vers ce dernier [4],[5]. Si la technologie statoréacteur fonctionne pour un Mach de vol inférieur à 1, sa poussée n'est pas suffisante pour assurer le vol d'un véhicule autonome.

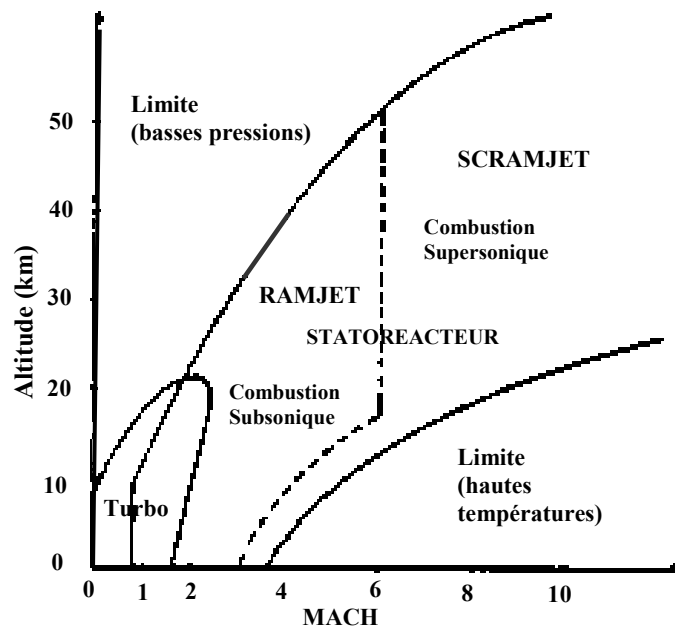


Figure 2. Domaines d'application de technologies aérobie (turboréacteur, RAMJET, SCRAMJET) [6].

Le statoréacteur (RAMJET) utilise une combustion subsonique, bien que son domaine de vol soit environ compris entre Mach 1 et Mach 6. L'air entrant en supersonique par l'avant du véhicule est comprimé et ralenti pour transiter en régime subsonique. Ce ralentissement n'est plus possible aux environs de Mach 6 en raison des températures élevées dues aux ondes de recompression qui sont la cause de décomposition. De plus, le ralentissement en régime subsonique de l'air, vers Mach 0,3 environ, augmenterait trop fortement l'entropie de l'écoulement. Cela en diminuerait dramatiquement la pression. La traînée devenant alors trop forte, le moteur ne pourrait pas la compenser. La combustion doit donc se faire en régime

supersonique au-delà de Mach 6. Le moteur est appelé super-statoréacteur (SCRAMJET⁵). Pour assurer une grande plage de fonctionnement avec un moteur unique, le statoréacteur doit donc fonctionner en combustion subsonique en-deçà de Mach 6 et en supersonique au-delà [7]. Il est alors dénommé statomixte. Le type de combustion n'est pas le même selon le régime. Il est plutôt de prémélange en combustion subsonique et plutôt de diffusion en supersonique.

Ces premiers éléments sur les différents modes de propulsion et de régime de vol permettent de mettre en lumière l'intérêt de la technologie du statoréacteur, qui s'impose notamment face au moteur de type fusée et face au turboréacteur, limité à Mach 2.

1.2. Principe et fonctionnement

Le statomixte se trouve généralement en dessous ou à l'arrière du véhicule (Figure 3, en foncé) pour faciliter l'éjection des gaz brûlés qui produiront la poussée. Le principe du statoréacteur est le même quelle que soit son utilisation ou sa version (RAMJET, SCRAMJET, mixte). Les ondes de recompression dans l'entrée d'air sont représentées en pointillés sur la figure 3 et les flèches indiquent le sens d'éjection des gaz brûlés.

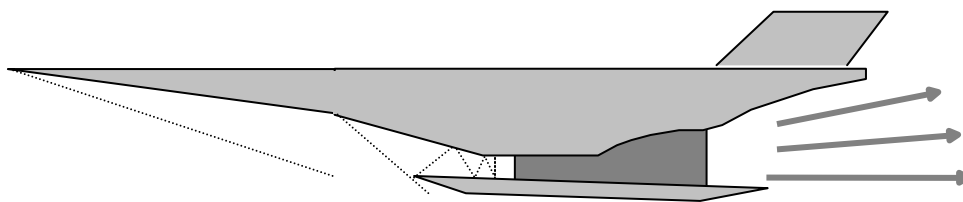


Figure 3. Vue de profil d'un véhicule équipé d'un statomixte.

Afin de comprendre le fonctionnement du moteur, il est préférable de définir des plans dans le sens de l'écoulement des gaz chauds pour mieux distinguer les différentes parties du moteur. Une définition des plans, propre au projet COMPARE, est adoptée en respect de celles communément admises pour le RAMJET et le SCRAMJET (Figure 4).

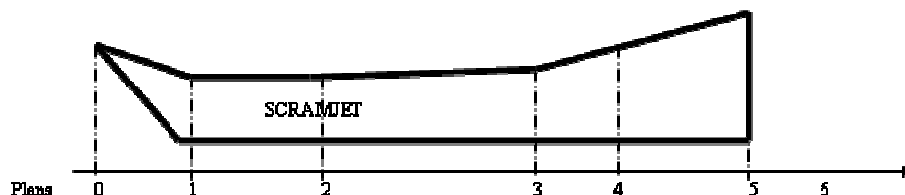


Figure 4. Définition des plans aéronautiques sur une vue de profil du statomixte refroidi.

⁵ Supersonic Combustion RAMJET

L'air extérieur (infini amont) est capté par l'avant corps en avant du véhicule (plan 0). Il est conduit vers la bouche d'air (plan 1) où il est comprimé. Aucun élément tournant n'est nécessaire pour cela, contrairement au compresseur d'un turboréacteur. Cette compression uniquement géométrique est donc statique; ceci explique le nom du moteur : **stato**-réacteur. La compression géométrique de l'air explique pourquoi il faut une vitesse minimum pour assurer le fonctionnement de ce type de moteur. La phase de décollage, de l'arrêt jusqu'au bas supersonique, est généralement assurée par un moteur fusée ou bien par un avion, si l'engin en question est un missile. La présente étude du statoréacteur porte sur une plage de vol donnée. Le couplage à un moteur fusée n'est pas abordé.

L'air, comprimé, entre ensuite dans la chambre de combustion (plan 2) qui prolonge l'entrée d'air. Il se mélange alors au carburant injecté en entrée de la chambre; injection faite par des mâts, souvent placés dans le sens de l'écoulement. Le mélange se fait par l'intermédiaire de la turbulence de l'écoulement, il est facilité par l'injection qui se fait souvent orthogonalement à l'écoulement d'air. La combustion est initiée par une torche plasma ou un dispositif pyrotechnique, elle est ensuite auto-entretenu. Des accroche-flammes peuvent être placés dans la chambre pour maintenir la combustion et ne pas souffler la flamme par la grande vitesse de l'air en entrée. Des zones de recirculation peuvent aussi être aménagées dans la chambre pour jouer ce rôle. Les flammes sont de prémélange en combustion subsonique et de diffusion en combustion supersonique. Cela est dû au temps de séjour des gaz dans la chambre. Ce dernier étant trop faible en écoulement supersonique, le mélange air/carburant est très difficile. Pour assurer le passage d'un mode de fonctionnement à un autre, le statomixte présente une géométrie de chambre de combustion variable.

Le besoin d'une géométrie adaptée et adaptable selon la valeur du nombre de Mach peut s'expliquer de la façon suivante. Afin d'obtenir une combustion subsonique, il est nécessaire que la chambre soit d'abord convergente en entrée, pour que la vitesse de l'air augmente mais reste subsonique, puis divergente pour que la vitesse diminue. Les principales équations des écoulements subsoniques et supersoniques en régime compressible sont données en annexe 1 afin de mieux illustrer ces phénomènes. Au col⁶, le Mach de l'écoulement est égal à 1. Le col est dit amorcé. En revanche en régime supersonique, il n'est pas souhaitable de réduire la vitesse de l'air à cause des températures trop élevées. Avec une géométrie de chambre

⁶ Le col est la jonction entre le convergent et le divergent. C'est l'endroit de la chambre où la section est la plus faible.

convergente, c'est pourtant ce qu'il se passerait, la vitesse d'entrée dans le convergent étant supérieure à celle du son. Ainsi, la chambre d'un SCRAMJET est continuellement divergente afin de toujours accélérer la vitesse de l'écoulement.

En sortie de chambre (plan 3), la combustion est normalement terminée bien que des réactions chimiques de recombinaison puissent toujours avoir lieu. Les gaz brûlés entrent dans le divergent où ils sont détendus et rejetés (plan 5) afin de produire l'effet propulsif. Le plan 4 correspond normalement au col de la tuyère pour le RAMJET et n'existe pas en SCRAMJET puisqu'il n'y a pas de col géométrique. Dans le cas présent, il est utilisé pour la sortie du moteur refroidi. Le plan 6 correspond à l'infini aval.

1.3. Recherche hypersonique

Le vol hypersonique est étudié depuis près d'un demi siècle [4] grâce au statoréacteur inventé par René Lorin en 1913. Avant dénommé CRJ pour l'anglais "Conventional RamJet", le statoréacteur a pris un essor plus particulier après l'avènement du super-statoréacteur [8],[9]. Aujourd'hui, le super-statoréacteur est privilégié pour le vol hypersonique dans les années à venir [5].

Si l'activité de la France, dans le domaine, est soutenue par plusieurs partenaires autour de MBDA-France et l'ONERA [10], celle d'autres pays est également très forte; notamment aux Etats-Unis, au Japon, en Russie, en Australie mais aussi au Royaume-Uni, en Inde, en Israël et plus récemment en Chine. Les travaux aux Etats-Unis sont parmi les plus anciens, comme le relate Andrews en référence [11], et surtout les plus avancés [12] puisqu'ils sont les premiers, et toujours les seuls en 2006, à avoir effectué un vol hypersonique autonome propulsé⁷. Les études expérimentales et les essais tant au sol qu'en vol sont nécessaires afin d'améliorer les connaissances techniques et scientifiques. Cela permet également de constituer des banques de données pour les outils numériques. Mais le besoin en infrastructure devient alors très lourd tant pour des essais à échelle réduite qu'à taille réelle [13],[14]. Le coût et les impératifs de sécurité rendent les réalisations particulièrement difficiles. La simulation est donc très largement employée mais les modèles doivent être validés et souvent améliorés.

De nombreuses études sont disponibles sur les phénomènes relatifs au super-statoréacteur, notamment dans la chambre de combustion [15]-[19] ou la tuyère [20]. L'outil

⁷ En 2006, le démonstrateur X-43A a atteint un nombre de Mach de vol de 7 puis 10 quelques mois plus tard.

de CFD⁸ [21],[22] est couramment employé mais il reste inadapté à une utilisation intensive tant les temps de calculs restent élevés (plusieurs jours sur des machines de calcul dédiées). De plus, il semble totalement exclu d'étudier en CFD les réactions chimiques de façon détaillée dans un écoulement, surtout en régime transitoire. Kouchi *et al.* [19] donnent par exemple un temps de calcul de 600 heures, soit environ 1 mois, avec 64 processeurs de 8 GFlops chacun pour obtenir un résultat stationnaire de la chambre de combustion avec réactions chimiques simplifiées (17 réactions, 9 espèces). La combustion reste d'un grand intérêt car elle conditionne la poussée du moteur et dépend fortement de l'écoulement supersonique. Ce dernier perturbe fortement les transferts thermiques, la stabilisation de la flamme et l'évolution des réactions cinétiques. La turbulence est également déterminante. L'autre point important d'étude concerne le refroidissement du véhicule entier ou du moteur seul [23],[24]. L'intérêt du super-statoréacteur a été démontré et la nécessité de son refroidissement également [25]-[27]. L'interaction entre refroidissement et combustion [28] est aussi intéressante puisqu'une forte dépendance existe. Celle-ci sera abordée dans le paragraphe suivant.

D'autres points technologiques ont fait l'objet d'études : comme les échanges entre le véhicule hypersonique et l'environnement extérieur [29] ou bien comme le vaisseau complet, grâce à une approche zéro-dimensionnelle [30],[31]. Ces travaux ne prennent cependant pas en compte les réactions chimiques pourtant fortes au sein des écoulements réactifs.

2. Le refroidissement du moteur

La température totale de l'air environnant⁹ est de 1650 K à Mach 6 et 4950 K à Mach 12, pour une altitude de 20000 m à 35000 m. Le vol hypersonique présente donc une difficulté majeure pour la tenue des matériaux aux températures très élevées. Les composites fibreux à matrice carbone ou SiC, notamment, tiennent de longues durées (une à plusieurs dizaines de minutes) en atmosphère oxydante et au maximum jusqu'à 2000 K [32]. L'échauffement est dû, d'une part, aux frottements¹⁰ entre l'air et le revêtement externe et, d'autre part, à la combustion dans la chambre et à la compression de l'air entrant. Des techniques ablatives sont

⁸ CFD: Computational Fluid Dynamics.

⁹ Elle est donnée par la formule approchée suivante : $T_{totale} = T_{statique} + V_{vol}^2 / 2.C_p$.

¹⁰ Ceux-ci augmentent avec la vitesse de vol.

souvent utilisées¹¹, notamment dans le domaine spatial pour les protections de l'enveloppe externe [33]-[35]. Mais celles-ci ne s'appliquent pas aux véhicules réutilisables ou aux missions longues de quelques dizaines de minutes, surtout pour des flux thermiques aussi importants.

Le travail de cette thèse est associé à la problématique du refroidissement régénératif du moteur statomixte et non pas sur la tenue de l'enveloppe externe du véhicule. Avant d'exposer le principe, le paragraphe suivant décrit la structure du moteur.

2.1. Description de la structure du moteur refroidi

La notion de moteur refroidi intervient ici. Elle englobe toutes les parties refroidies du moteur et non pas seulement la chambre de combustion. Il est prévu de refroidir la chambre dans sa totalité ainsi qu'une petite partie du divergent, là où la température des gaz chauds et le coefficient d'échange convectif sont très élevés et là où le rayonnement vers l'extérieur ne suffit pas à refroidir le moteur. Une petite partie en aval de l'entrée d'air est aussi traitée à cause de la compression de l'air, entraînant une forte augmentation de la température. Le plan 4 correspond donc à la fin du refroidissement du moteur, i.e. à la séparation entre tuyère refroidie et non refroidie [36].

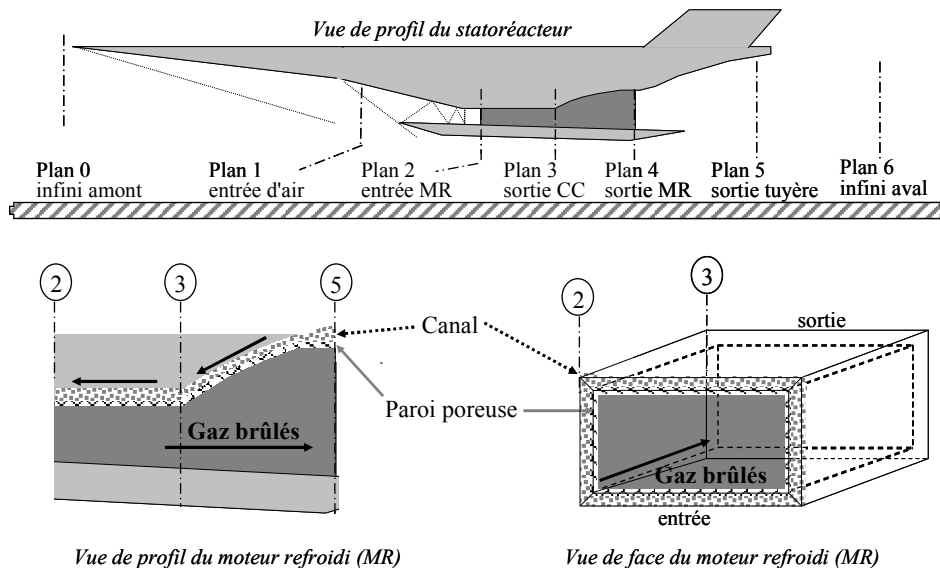


Figure 5. Véhicule équipé d'un statoréacteur. Schémas simplifiés du moteur pour la modélisation.

La figure 5 présente un statomixte placé sous le vaisseau, à l'intérieur duquel sont placés les équipements nécessaires au vol de l'engin. La définition des plans aéronautiques se

¹¹ Le matériau se détériore et son épaisseur diminue à mesure que son séjour aux fortes températures se prolonge.

retrouve ici. Le refroidissement est assuré par la circulation du fluide en double peau et à contre-courant des gaz chauds, autour de la chambre de combustion. Le fluide apparaît en points clairs sur les vues basses de la figure 5. Le moteur est supposé être de section rectangulaire constante pour simplifier l'étude. En réalité, comme il a été vu plus haut, la section est variable selon l'axe longitudinal du moteur. La structure rectangulaire peut surprendre puisqu'une géométrie à symétrie axiale, un tube, permettrait de mieux supporter les efforts de pression et serait plus simple à fabriquer. Le choix de la section rectangulaire a été fait pour intégrer plus facilement le moteur sous le vaisseau et sous la couche de choc issue du nez.

La figure 6 représente en coupe la structure composant le moteur refroidi. Elle sépare l'environnement extérieur, à l'extérieur du véhicule, des gaz chauds, à l'intérieur de la chambre de combustion. Les efforts appliqués sur le canal de refroidissement sont repris par une structure en nid d'abeille collée autour. Cette structure externe de vaisseau, et plus particulièrement du moteur refroidi, est donc un « sandwich » (Figure 6). Celui-ci est composé d'une plaque externe, typiquement en alliage métallique, en contact avec l'air environnant; d'un nid d'abeille en acier ou en composite thermostuctural, dénommé NIDA, choisi pour assurer l'isolation thermique et surtout la rigidité de la structure en reprenant les efforts mécaniques; d'une seconde plaque en alliage métallique ou en composite du côté intérieur, en contact avec le canal de refroidissement; et enfin de la structure du canal de refroidissement.

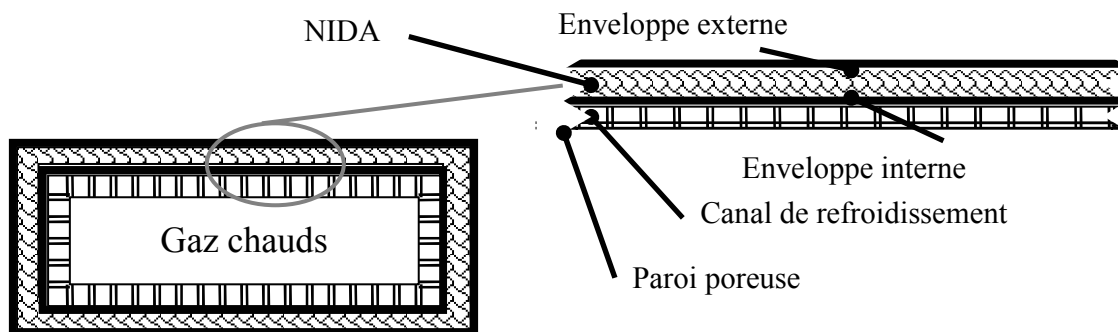


Figure 6. Eclaté du moteur refroidi avec quatre épaisseurs dans le sandwich constituant la structure.

La figure 7 est une coupe transverse du canal de refroidissement, dans le sens normal à celui de l'écoulement du carburant. Le canal est en composite thermostuctural C/SiC dont la cohésion entre les deux faces est assurée par une multitude d'entretoises. Ces petits picots sont réalisés dans le même matériau composite. L'unité du canal est assurée à la fabrication par tissage et chauffage de l'ensemble [32]. En anticipant sur la modélisation numérique, il est

préférable ici de bien comprendre les notations utilisées. La première paroi, appelée paroi externe, est celle du côté NIDA et l'environnement extérieur. Elle possède deux faces appelées externe, pour celle du côté NIDA, et interne pour celle du côté du fluide refroidisseur. L'autre paroi, poreuse pour des raisons abordées au paragraphe 2.2.3., possède deux faces. L'une est appelée face froide, en contact avec le fluide refroidisseur, et l'autre, face chaude, est en contact avec les gaz brûlés dans la chambre de combustion. C'est cette paroi poreuse qui est chauffée d'un côté par les gaz chauds et refroidie de l'autre par l'endocarburant. Une présentation détaillée du mode de fabrication de la structure composite, de technologie PTAH-SOCAR, est disponible en référence [32]. Les travaux présentés ici peuvent s'appliquer à d'autres types de circuit. Ce point sur la structure de l'ensemble permet désormais de faciliter la compréhension du système de refroidissement complet qui fait l'objet du paragraphe suivant.

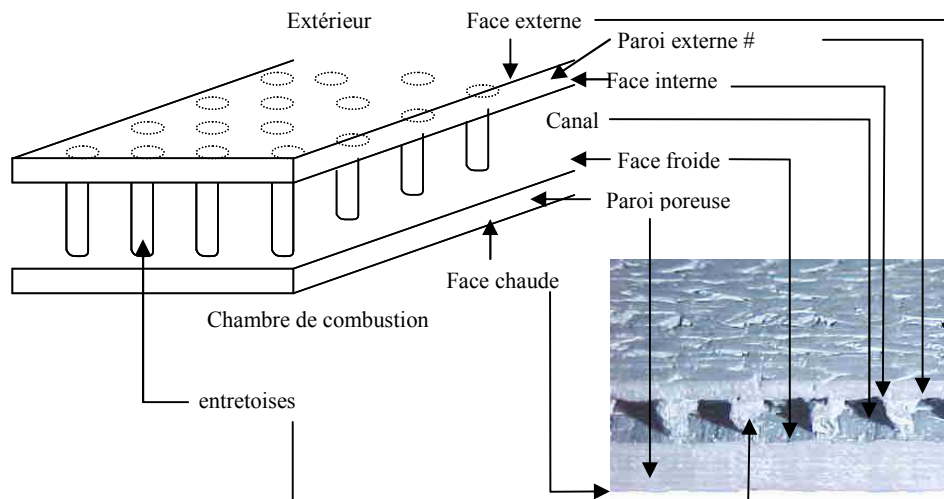


Figure 7. Identification des différentes parties du canal de refroidissement avec interface entre environnement extérieur et chambre de combustion.

2.2. Les différents éléments et phénomènes du refroidissement

Un système de refroidissement utilisant un fluide caloporteur dédié demande, pour une efficacité maximale, de pouvoir échanger avec une source froide ou de recourir à un système cryogénique (refroidissement indirect). Il est alors possible de moduler librement le débit de fluide refroidisseur selon le besoin. Mais cette technologie dédiée est trop pénalisante pour le véhicule par sa masse additionnelle et l'espace nécessaire pour son stockage. Une telle solution ne permet pas non plus d'apporter une solution au problème d'allumage et de combustion. L'hydrogène serait à priori bien adapté comme carburant très énergétique mais son stockage et sa dangerosité l'excluent pour certaines applications. Sa trop faible densité

(70 kg.m⁻³ en phase liquide) lui fait souvent préférer un hydrocarbure liquide (800 kg.m⁻³). Ces deux points, compacité du système refroidisseur et maîtrise de la poussée, suggèrent l'idée d'utiliser le carburant liquide, du type kérosène, servant à la propulsion afin de refroidir les parois du moteur [37]. Cette technique utilisée depuis 50 ans sur les moteurs fusées à ergols liquides est appelée refroidissement régénératif.

2.2.1. L'échangeur

Une double peau entourant le moteur permet de faire circuler le carburant le long des parois de la chambre de combustion jusqu'aux mâts d'injection. Le fluide refroidisseur circule d'aval en amont, i.e. en échangeur contre-courant par rapport aux gaz brûlés de la chambre de combustion. Si l'efficacité des échangeurs contre-courant est bien connue [38], ils conviennent tout particulièrement ici puisque la température des gaz brûlés croît de l'entrée de la chambre à la sortie. Aussi, il est préférable d'utiliser le carburant à sa température la plus basse pour refroidir les zones les plus chaudes, en aval de la CC. Le carburant est pompé des réservoirs à une température de l'ordre de 300 K et il est admis dans le canal de refroidissement. En circulant, il échange principalement par convection avec les parois, du canal, qui se refroidissent alors¹². Cette technique, bien connue et ne présentant pas de difficultés majeures, permet d'évacuer avec un hydrocarbure jusqu'à 1 MJ.kg⁻¹ par l'effet sensible du fluide. Elle fonctionne jusqu'à un Mach de vol de 3 à 5 [5]. Le paragraphe suivant montre que cette seule technique est insuffisante pour le vol hypersonique. La pression dans le canal de refroidissement est souvent supposée être d'environ 35 bars¹³ [39]. Cela est abordé au paragraphe 2.2.2.2.

A ce premier système basé sur l'hydraulique du fluide s'en ajoute un autre, chimique. C'est l'objet du paragraphe suivant, cœur du travail de cette thèse.

2.2.2. La décomposition endothermique

2.2.2.1. Son principe et ses intérêts

S'il était préférable de conserver intègre l'hydrocarbure refroidisseur, alors il serait nécessaire d'en augmenter le point de stabilité thermique¹⁴ afin d'absorber un maximum

¹² Si le transfert thermique privilégié s'effectue des parois vers le fluide refroidisseur, il est possible dans certains cas que le flux s'inverse. Il est à noter que si le fluide a pour vocation première de refroidir la paroi poreuse, il échange aussi avec la paroi externe et peut donc aussi être un moyen de refroidir la structure externe du véhicule.

¹³ En accord avec le Bureau International des Poids et Mesure, l'unité bar provenant de l'abréviation baromètre s'accorde au pluriel. Le symbole du millibar est mb. Cette unité est choisie ici à la place du Pascal.

¹⁴ Température maximale pour laquelle le fluide ne se décompose pas.

d'énergie. En revanche, si la décomposition thermique du fluide et ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques sont autorisées, alors la stabilité thermique n'est plus un facteur limitant.

Le fluide refroidisseur choisi pour le projet COMPARER est le n-dodécane. C'est un alcane linéaire de formule chimique $C_{12}H_{26}$ et de masse molaire $170,33 \text{ g.mol}^{-1}$. Il a été choisi parce qu'il est représentatif d'un hydrocarbure liquide riche en paraffines, comme tous les n-alcane [40]. Comme tous les hydrocarbures, sa décomposition présente l'intérêt d'être endothermique. Le fluide absorbe ainsi davantage de chaleur. Le puits thermique¹⁵ obtenu par son utilisation est donc bien supérieur à celui donné sans décomposition. Par exemple, pour du n-dodécane non décomposé, le puits thermique représente $1,25 \text{ MJ.kg}^{-1}$, avec une capacité thermique isobare C_p de $2500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et un échauffement de 300 K à 800 K. Il est de l'ordre de 5 MJ.kg^{-1} en cas de décomposition jusqu'à 1500 K, la capacité thermique isobare atteignant plus de $5500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il vaudrait encore davantage en cas de changement d'état, grâce à la chaleur latente, mais cela ne se produit pas toujours, si la pression de fonctionnement est trop importante. La figure 8 montre la capacité de refroidissement nécessaire, jusqu'à 5 MJ.kg^{-1} , à des vitesses de vol élevées. Ceci explique l'intérêt de l'effet endothermique de la décomposition.

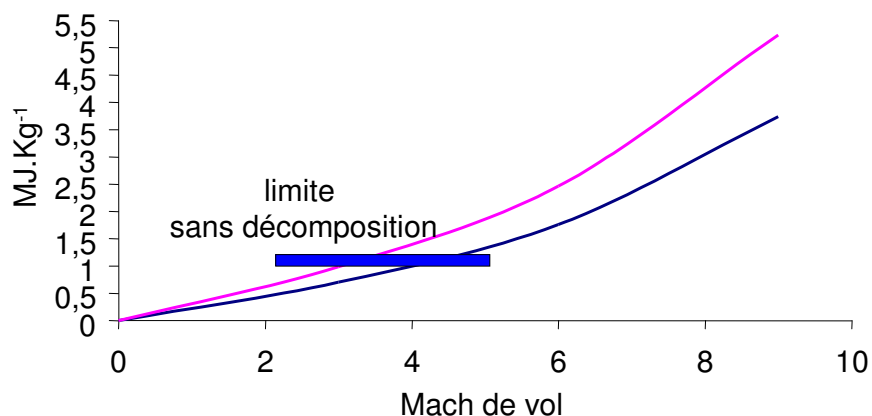


Figure 8. Charge thermique de deux hydrocarbures donnés selon le Mach de vol avec leur limite de stabilité [5].

L'avantage de la pyrolyse est donc clair du point de vue du refroidissement. Le fluide s'échauffe, il change de phase et/ou d'état puis il se décompose. Le mélange multi-espèces absorbe l'énergie thermique qu'il stocke sous forme chimique. La masse molaire élevée du n-

¹⁵ C'est la capacité thermique à pression constante multipliée par l'écart de température subi par le fluide.

dodécane est un avantage puisque sa décomposition produit beaucoup d'hydrogène et de composés hydrocarbonés de masses molaires plus faibles (méthane, éthylène,...). Ces espèces plus énergétiques sont ensuite injectées dans la chambre de combustion pour brûler avec le comburant et produire la poussée. Le délai d'auto-inflammation, donc l'allumage du mélange, est amélioré par rapport au n-dodécane initial, pour des conditions identiques, grâce aux délais généralement plus faibles des espèces produites au cours de la pyrolyse. Cela répond alors au besoin de poussée et d'efficacité de combustion, l'auto-allumage devant être assuré en moins de 1 ms. Il est à noter que la production d'espèces légères fortement hydrogénées, comme l'hydrogène ou le méthane, s'accompagne inévitablement d'une formation de carbone, sous forme de dépôt solide par exemple. Ce point sera abordé numériquement au paragraphes 2.7.5. du chapitre 3 et il sera étudié expérimentalement au paragraphe 2 du chapitre 5.

2.2.2.2. Sa problématique

Lorsque le fluide refroidisseur ne dépasse jamais son point de stabilité thermique, il est aisé de prévoir sa combustion puisque ses propriétés physico-chimiques et son débit massique sont connus. En revanche, en présence de pyrolyse, les propriétés du mélange multi-espèces sont inconnues ou mal connues. Il est donc nécessaire de suivre ou mesurer/quantifier si possible au moins un paramètre caractéristique du mélange afin de savoir quelle sera sa combustion et si elle correspond au besoin dans le moteur statomixte.

Ce point sur la composition chimique est le premier centre d'intérêt du projet COMPARER qui vise à identifier un ou plusieurs paramètres pertinents, caractéristiques de l'écoulement réactif qu'est la circulation du n-dodécane dans le canal de refroidissement. Une méthode de mesure de ce(s) paramètre(s) est ensuite à mettre en place, dans une optique de contrôle du moteur. L'aspect transitoire des phénomènes est ici primordial car les mécanismes de cinétique chimique, la dynamique thermique et le régime hydraulique ont chacun des temps de stabilisation différents. Si le temps d'établissement des phénomènes n'était pas un facteur limitant, il serait possible de les cartographier en fonction des conditions d'essais pour ensuite les prévoir et agir dessus en vol.

De plus, le couplage fort existant entre le canal et la chambre de combustion rend les phénomènes plus complexes à prendre en compte. Par exemple, pour obtenir une poussée plus importante sur le moteur, il semble nécessaire d'envoyer davantage de carburant dans la chambre. Mais la quantité de fluide étant alors plus grande dans le canal, sa décomposition sera plus faible. S'il est alors moins énergétique, il brûlera moins bien dans la chambre et la

poussée sera plus faible. Ce paradoxe montre la difficulté éventuelle de contrôler le moteur et milite pour une caractérisation de la capacité à brûler du carburant injecté.

Le second problème, soulevé par l'utilisation de la pyrolyse, est la formation d'un dépôt de carbone, appelé coke. Pour une quantité donnée de n-dodécane, $C_{12}H_{26}$, en entrée de canal de refroidissement, le rapport atomique carbone/hydrogène est de 12/26, soit 0,46 environ. En sortie, si les espèces principales formées sont l'hydrogène, H_2 , et le méthane, CH_4 ; le rapport passe respectivement à 0 et 0,25. Cela veut dire que du carbone est resté au sein du canal. Ce phénomène bien connu de cokage [41] est supposé être limité par l'utilisation de fluide à haute pression. En effet, si le fluide est injecté dans le canal à 35 bars ou plus, il peut devenir supercritique¹⁶ et pourrait conduire à une formation moins importante de particules carbonées. Dans le cas contraire, l'encrassement et à terme le bouchage du canal sont inévitables, surtout pour de longues durées de fonctionnement. Ce problème est inhérent à la pyrolyse, il a fait l'objet d'une attention particulière au cours du travail de thèse. Différentes techniques de mesure, utilisables à terme pour le contrôle d'un tel moteur, sont étudiées dans le cadre du projet COMPARER pour prédire l'apparition du coke.

2.2.3. Le film mince

2.2.3.1. Principe de refroidissement

La paroi entre la chambre de combustion et le canal de refroidissement est faite d'un composite à base de carbone, fils de Carbone dans une matrice de Carbure de Silicium, C/SiC. Elle est poreuse par conception. Sa perméabilité¹⁷ est très faible, proche de celle des filtres spatiaux à hydrogène. Elle laisse cependant passer un léger débit de carburant directement vers la chambre. Ceci est dû à l'écart de pression entre le canal, à 35 bars ou plus, et la chambre, à environ 2 bars. Le canal étant en surpression, le fluide s'écoule vers une zone de moindre pression, i.e. la chambre de combustion. Ceci reste valable tant que la pression dans la chambre est inférieure à celle du canal. Dans le cas contraire, le résultat serait dramatique puisque les gaz brûlés pénétreraient dans le canal de refroidissement. MBDA-France considère qu'un optimum d'environ 10% du carburant initial peut transiter à travers la paroi poreuse [32].

¹⁶ L'état supercritique d'une espèce pure s'obtient lorsque la pression et la température, auxquelles sont portées l'espèce, dépassent leurs valeurs critiques (18,2 bars et 658 K par exemple pour le n-dodécane). Ces coordonnées critiques sont spécifiques à chaque composé chimique. La notion de fluide supercritique est détaillée au paragraphe 3.

¹⁷ La perméabilité sera détaillée au paragraphe 2.7.4 du chapitre 2.

Le carburant transpirant est plaqué contre la paroi chaude à l'intérieur de la chambre à cause de l'écoulement des gaz chauds à très haute vitesse. Ce film de carburant s'interposant alors entre les gaz et la paroi protège cette dernière des échanges convectifs et aussi un peu radiatifs. De plus, le film diminue les frottements visqueux des gaz, non négligeables à ces vitesses proches de 1000 m.s^{-1} . La technique du refroidissement par film mince est très étudiée pour le refroidissement de moteurs-fusées mais aussi de super-statoréacteur [23],[24],[28].

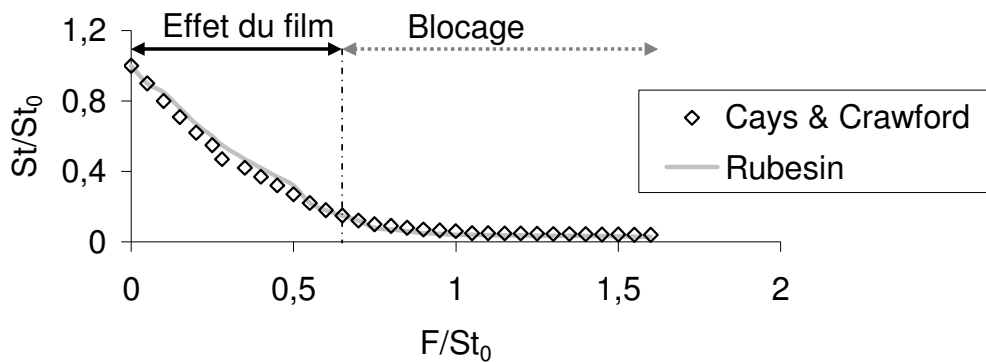


Figure 9. Effet de l'injection d'hydrogène à travers la paroi sur les paramètres d'une couche limite d'air chaud. Comparaison de deux corrélations (Hydrogène/gaz brûlés proche de l'air)

La figure 9 montre l'effet de l'effusion, notée F , sur le nombre de Stanton St . L'utilisation des termes "effusion" et "filtration" ou "transpiration" et "perméation", relatifs au phénomène physique, se fera indépendamment de la phase du fluide; bien que les premiers termes s'appliquent plutôt aux gaz et les seconds aux liquides. L'effusion, relative à la grandeur F , est aussi appelée taux de soufflage. C'est le rapport du débit surfacique du fluide transpirant sur celui des gaz dans la chambre : $F = \rho_f \cdot V_f / \rho_{cc} \cdot V_{cc}$. Le nombre de Stanton est le rapport du flux thermique à la paroi sur le débit de chaleur convectée, c'est aussi : $St = Nu/Pe$. Ce dernier permet de rendre compte du refroidissement. Plus il est faible, plus il y a de chaleur convectée, i.e. meilleur est le refroidissement. Pour une paroi étanche, le Stanton des gaz est noté St_0 . La figure 9 montre l'existence d'un seuil de blocage, i.e. une limite asymptotique, vers un rapport F/St_0 de 1 pour lequel toute augmentation du débit de fuite ne permet pas de diminuer les frottements en paroi ($St/St_0 \approx 0,05$). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au-delà de 3 % d'effusion, il existe un décollement de la couche limite [42]. Les échanges convectifs n'ont alors plus lieu et laissent la place uniquement aux

transferts radiatifs entre les gaz chauds et la paroi de la chambre de combustion. L'effusion n'est efficace que pour un taux de soufflage supérieur à 0,3 % [42].

La figure 9 est typique de l'effusion de gaz alors qu'en transpiration de liquide, deux domaines distincts sont observables selon que le liquide s'évapore avant ou après avoir traversé le matériau poreux [42]. La nature du fluide (liquide, gaz, supercritique) traversant le matériau ne sera pas étudiée dans le présent travail de thèse. Le refroidissement par film mince étudié par MBDA-France, dont le comportement est représenté par la figure 9, sera pris en compte grâce aux données expérimentales [32].

2.2.3.2. Problématique moteur liée à ces fuites

Pour connaître la poussée du moteur et établir une stratégie de contrôle, il est nécessaire de mesurer le débit de carburant injecté. Si l'effusion peut atteindre 10 % du débit initial, la connaissance du débit au niveau des mâts d'injection en amont de la chambre s'impose. De plus, en raison du cokage dans le canal, une part du débit qui reste à déterminer n'atteint pas la sortie puisqu'elle s'y dépose le long, probablement sur et dans les parois. Le dépôt de carbone dans la paroi poreuse modifie au cours du temps sa perméabilité et donc le débit de carburant filtrant. Le dépôt sur les parois change la section de passage du fluide dans le canal et influe sur les effets catalytiques. Les deux formes de dépôt modifient la conductivité thermique des parois et donc les transferts thermiques.

La donnée du débit massique n'est pas triviale en raison de la complexité du fluide refroidisseur avant injection. A haute température et à haute pression, typiquement 1500 K et 35 bars, le fluide comporte plusieurs espèces et se trouve à l'état supercritique. Pour un fluide monophasique gazeux ou liquide, même multi-espèces, un débitmètre de type Coriolis¹⁸ est bien adapté. Un descriptif complet des méthodes de débitmétrie massique est disponible à la référence [43]. En revanche, dans un milieu multi-phasique, aucune méthode de débitmétrie massique ne convient. La mesure pour un fluide supercritique est encore moins connue, surtout à chaud et en transitoire. Une méthode de mesure dédiée reste à proposer.

L'effet de compressibilité du fluide supercritique est également un phénomène pouvant entraîner une variation du débit en sortie de canal en fonction du temps. Dans une approche

¹⁸ Ce genre de débitmètre basé sur la force de Coriolis mesure le déphasage entre deux tubes, soumis à une fréquence de vibration donnée, de l'ordre de 120 Hz à 190 Hz. Selon le débit de fluide circulant dans les tubes, le déphasage varie. C'est une mesure directe du débit massique, celle de la fréquence de résonance des tubes correspondant à la masse volumique.

transitoire des phénomènes, la variation du débit en entrée de canal n'entraîne pas obligatoirement la même variation en sortie, instantanée ou non, à cause de cela.

3. Notion de fluide supercritique

Il peut être utile d'aborder la notion de fluide supercritique dès ce premier chapitre car cette spécificité de fluide est présente dans tout le projet. Cet état physique est recherché dans le projet COMPARER puisque son pouvoir de solvation notamment doit permettre de diminuer les effets du coke, en particulier le bouchage, au cours de la pyrolyse. Il permet aussi de conserver un coefficient d'échange convectif avec la paroi chaude suffisamment élevé par rapport à un fluide qui se vaporiserait. A titre indicatif, la température d'ébullition du n-dodécane est de 714 K à 35 bars et de 768 K à 60 bars. Ces valeurs sont supérieures à la température critique (659 K), ce qui montre qu'à ces pressions, l'état gazeux ne peut exister.

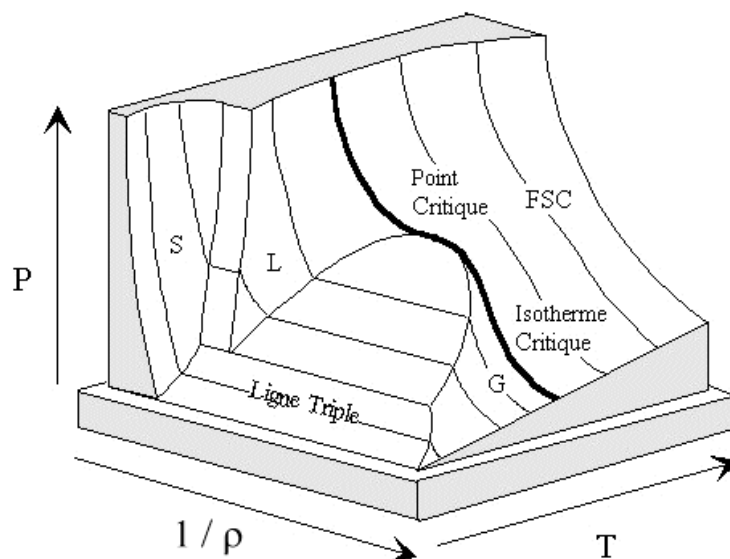


Figure 10. Représentation générale d'un diagramme de phase d'un corps pur, ici le CO_2 , [44]. S : phase solide, L : phase liquide, G : phase gazeuse, FSC : Fluide SuperCritique.

L'existence d'un autre état de la matière a été découverte historiquement par Cagniard de Latour en 1822 par chauffage de tubes contenant de l'alcool, de l'éther ou de l'eau [45]. C'est en 1869 que Thomas Andrews formalise cela en mettant en évidence l'existence d'un point critique. Ce point critique est défini par la température et la pression du fluide; comme le point triple de l'eau définit le point précis où les domaines solide, liquide et gazeux se rejoignent. La figure 10 montre que les phases liquides et gazeuses se rejoignent pour une certaine valeur de la pression et de la température. Ce point, au-delà duquel liquides et gaz ne

sont plus, est le point critique. Il marque le début du domaine supercritique. Ses coordonnées varient selon le corps pur étudié. Pour une même pression, supérieure à celle du point critique, une forte augmentation de la température d'un gaz au-delà de sa valeur critique le rend supercritique et inversement. De même pour un liquide. Un composé est supercritique lorsque la pression est supérieure à celle critique et que la température excède sa valeur critique [46]. Ceci est mal représenté sur la figure 10 qui laisse penser qu'un fluide peut être à l'état supercritique pour une pression inférieure à la pression du point critique.

La figure 11 permet de mieux visualiser les frontières entre état et phases. Il sera fait état de domaine subcritique, critique ou supercritique selon les conditions d'étude. Au-delà du point critique, en température ou pression par valeur supérieure, il n'est plus possible de distinguer de phases. C'est l'état supercritique.

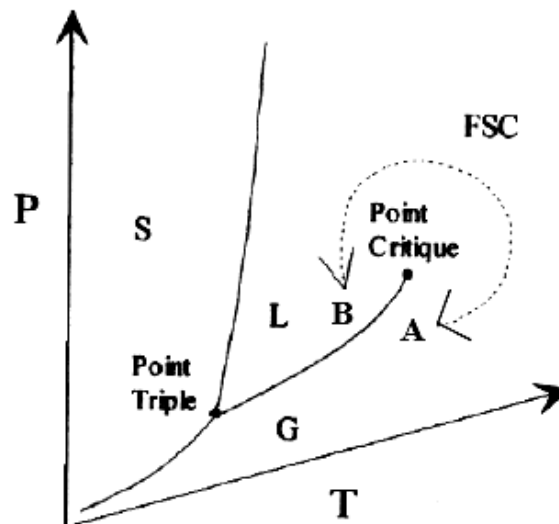


Figure 11. Diagramme de phase d'un corps pur en coordonnées (T,P) [45].

Le fluide supercritique a généralement une masse volumique variant de 100 kg.m^{-3} à 1000 kg.m^{-3} , ce qui le rapproche des liquides. Sa viscosité dynamique, qui est de l'ordre de 10^{-5} Pa.s , le rapproche des gaz. Un corps dans cet état est donc très dense mais en même temps très fluide, au sens courant de l'adjectif. Ses avantages sont multiples mais ses conditions d'obtention sont difficiles à réunir, hautes pressions et hautes températures. Son principal intérêt réside en son haut pouvoir de solvation. Il est couramment utilisé dans les procédés d'extraction de la caféine, des huiles essentielles, de la nicotine et d'autres produits en pharmacologie notamment. L'extraction de substances dans un mélange, la dépollution ou le traitement des déchets sont aussi facilités par l'utilisation de fluides supercritiques. Dans

certain cas, son avantage est son pouvoir de compressibilité qui le rend particulièrement intéressant pour le stockage.

Un mélange de plusieurs corps purs devient supercritique de façon homogène, i.e. tous ses composés sont supercritiques. Il n'est pas possible d'avoir un fluide supercritique lorsque certains de ses constituants ne le sont pas. Il est difficile de calculer les coordonnées critiques d'un mélange. Plusieurs méthodes existent et seront décrites au chapitre 2, paragraphe 3.6.2.

4. Conclusion sur la problématique de l'étude

Après avoir présenté l'intérêt du statomixte pour la propulsion hypersonique (encombrement réduit et Isp élevée sur une large plage de vitesse), le besoin de refroidissement (limite des matériaux en température) a été clairement démontré ainsi que celui du contrôle de la poussée du moteur, paramètre prépondérant dans la gestion du vol. La stratégie de refroidissement étudiée dans le cadre du projet COMPARER permet de répondre à ces deux impératifs. Elle semble intéressante en théorie : réduction au minimum du système de refroidissement et gain sur le délai d'auto-allumage du carburant. Avant la mise en application, deux problèmes ont été identifiés. La caractérisation du mélange injecté dans la chambre répond à l'aspect plutôt qualitatif : "Qu'est-ce qui est injecté...?". La connaissance du débit massique correspond à l'aspect quantitatif : "...et combien à chaque instant?". Ces deux paramètres permettent alors à tout instant de réguler le moteur et de le contrôler en fonction d'autres consignes, comme la température maximum de paroi autorisée, celle minimum de fluide en sortie de canal,...

Le sujet apparaît ici **fortement pluri-disciplinaire** (chimie, thermique, mécanique des fluides, automatique, propulsion,...). Afin de mener à bien l'étude, un "plan de route" a permis d'avancer pas à pas, d'explorer des pistes et d'en évaluer le potentiel, d'ouvrir des portes ou de les refermer. Il est important de rappeler ici les étapes du projet COMPARER afin d'en avoir une vision globale et de bien garder en tête les objectifs et les impératifs universitaires et industriels :

- ✎ Identification des sous-parties constituant le véhicule hypersonique et des phénomènes physiques mis en jeu. Hypothèses simplificatrices. Etat de l'art.
- ✎ Mise en œuvre des moyens de simulation immédiatement disponibles. Adaptation nécessaire. Compréhension de la décomposition et la combustion du

fluide refroidisseur. Identification des limites des codes numériques et du besoin spécifique au projet.

- ✎ Calculs préalables de différentes méthodes de mesure présélectionnées et état de l'art.
- ✎ Mise en évidence du besoin expérimental. Prédimensionnement du banc d'essai.
- ✎ Conception d'un outil de simulation dédié et adapté au projet. Validation.
- ✎ Mise au point de l'expérimentation, test, amélioration et exploitation.
- ✎ Comparaison des simulations et des expérimentations. Limites du modèle numérique.
- ✎ Tests des méthodes de mesure sur le banc expérimental. Evaluation des capacités des méthodes envisagées et de celles du banc pour les tester.
- ✎ Synthèse du travail effectué avec identification d'un nombre restreint de méthodes de mesure prometteuses.
- ✎ Perspectives sur le choix d'une ou plusieurs méthodes adaptées au besoin du statomixte, sur la mise en œuvre sur un véhicule au sol (puis en vol?), sur la création d'un premier contrôle moteur basé sur la modélisation mise en place.

La volonté d'utiliser la simulation numérique, pour mieux appréhender les phénomènes physiques, est liée au fait qu'aucun moteur réel n'existe. De plus, l'utilisation des simulations pour dimensionner le banc expérimental permet de concevoir une expérimentation mieux adaptée au besoin. L'aspect transitoire des phénomènes couplés est déterminant. Les échanges thermiques ont des temps caractéristiques très variés. La conduction nécessite quelques dizaines de secondes pour s'établir, la convection quelques secondes et le rayonnement encore moins. Les temps de stabilisation de l'hydraulique et de la cinétique chimique sont encore différents. Les écoulements dans le canal et dans la chambre de combustion ne sont pas non plus comparables, vitesse supersonique de près de 1000 m.s^{-1} dans la chambre contre moins de 100 m.s^{-1} pour le canal subsonique.

Chapitre 2 : Première approche numérique.

1. Codes de modélisation disponibles en début d'étude

En raison des phénomènes thermo-cinétiques fortement couplés apparaissant dans le système à l'étude, l'utilisation d'un code de transfert thermique pour le statoréacteur a été décidée en synergie avec la résolution de la chimie de la pyrolyse. Trois codes étant immédiatement disponibles (NANCY, SENKIN et HSC), ils se sont naturellement imposés.

1.1. NANCY

NANCY est un code de transfert thermique développé par MBDA-France afin de simuler le refroidissement des statoréacteurs [47]. Il est composé d'une succession de réacteurs stationnaires zérodimensionnels pour simuler un canal de refroidissement monodimensionnel. Il ne prend pas en compte les phénomènes dans la chambre de combustion mais les utilise comme conditions aux limites. Des bilans d'échanges thermiques locaux sont résolus sur chaque pas d'espace et une conservation du débit le long du canal permet de déterminer la vitesse du fluide. Les pertes de charge régulières sont considérées et les propriétés physico-chimiques du fluide sont tabulées en température et pression : masse volumique, capacité thermique isobare, conductivité thermique, viscosité dynamique. Les fluides déjà implémentés sous NANCY sont l'eau, l'air, l'azote, l'hydrogène et plusieurs types de kérosène. Tout fluide peut être considéré moyennant la tabulation en pression et température de ses propriétés physico-chimiques. Des corrélations semi-empiriques servent à déterminer les grandeurs utiles à chaque position du canal, comme les nombres de Reynolds et de Nusselt ou le coefficient de frottement. Plusieurs configurations géométriques peuvent être traitées : section rectangulaire, avec ou sans entretoises; serpentins; tubes développés plans. Des charges thermiques fixes (température, coefficient convectif), issues des gaz brûlés, sont imposées comme conditions aux limites sur les parois du canal. Pour cela, un profil de température de gaz chauds est donné ainsi qu'un coefficient d'échange convectif avec la paroi chaude. Il n'est pas possible d'imposer une température de paroi. Les calculs débutent en première tranche du canal et se poursuivent jusqu'à sa sortie. Les données d'entrée de chaque tranche sont celles de sortie de la précédente. Les calculs sont menés en régime permanent et nécessitent environ une minute.

1.2. SENKIN

SENKIN [48], code zérodimensionnel, permet de modéliser un réacteur statique pour lequel la température, la pression et le temps de séjour du fluide ainsi que sa composition

initiale sont donnés. Plusieurs options de calcul existent comme celles de travailler en régime adiabatique ou bien à volume, pression ou température constants. SENKIN fait partie du "pack" CHEMKIN. CHEMKIN [49],[50] est un interpréteur, sorte d'interface entre l'utilisateur et la machine. Il reçoit en entrée un fichier, écrit par l'utilisateur, spécifiant les réactions cinétiques étudiées, les espèces chimiques associées et les différentes constantes permettant de calculer les vitesses de réactions. CHEMKIN lit ces entrées, vérifie qu'aucune donnée ne manque et retranscrit les informations pour créer un fichier binaire. Par abus de langage, l'environnement complet (interpréteur, solveur cinétique et tout autre sous-programme comme SENKIN) est souvent appelé CHEMKIN.

Des modules, comme SENKIN, viennent ensuite s'ajouter à CHEMKIN afin d'adapter le calcul à la configuration étudiée. PREMIX [51], par exemple, traite des flammes de prémélange et permet la détermination de la vitesse fondamentale de flamme. PSR [52] modélise un réacteur parfaitement agité et prend en compte le temps de séjour des espèces. Pour cela, il simule un volume fini avec une entrée¹⁹ pour les réactifs et une sortie pour les produits. Le volume d'étude est donc constant mais il est traversé en permanence par un écoulement. D'autres modules de calculs existent aussi notamment pour l'étude des flammes de diffusion (OPDIFF), pour celle des réactions dans les tubes à chocs (SHOCK), pour des calculs thermodynamiques à l'équilibre (EQUIL) ou pour la gestion des risques (STANJAN). Les références [53] et [54] sont disponibles sur ce point. Dans le présent travail, SENKIN sera utilisé seul en réacteur parfaitement agité ou couplé à un code de thermique pour simuler la pyrolyse du carburant (choix justifié au paragraphe 2.1.) et pour des études de base en combustion (paragraphe 9.). Le temps de calcul sous SENKIN peut prendre quelques heures pour un point de fonctionnement selon le temps de séjour simulé, quelques secondes.

Enfin, un mécanisme réactionnel est nécessaire à CHEMKIN. Il contient une liste d'espèces chimiques considérées avec les équations de réaction associées. Des données doivent être fournies pour le calcul des vitesses de réactions et celui de la capacité thermique isobare. Pour résoudre le transport des espèces, d'autres paramètres sont requis. Un fichier d'entrée permet de spécifier les conditions de calcul, comme la température, la pression, le volume, le temps de séjour et la composition du mélange. SENKIN résout alors le mécanisme cinétique et il permet d'obtenir les fractions molaires du mélange en fonction du temps de

¹⁹ Voire deux si deux jets distincts, de comburant et de carburant notamment, sont considérés.

réaction. SENKIN ne donne pas davantage d'informations sur les propriétés physico-chimiques du fluide.

Le mécanisme détaillé de pyrolyse du n-dodécane mis au point pour MBDA-France par le laboratoire DCPR de Nancy [55] a été utilisé pour la présente étude (153 espèces et 1185 réactions). Il tient compte de la température et de la pression du milieu. Les réactions s'avèrent surtout dépendantes de la température mais certaines le sont aussi vis-à-vis de la pression. Peu de constantes de réactions varient selon la pression et toutes changent très peu en fonction de la phase du mélange. Le modèle est donc utilisable en phases liquide et gazeuse, il a été conçu dans cette optique. Aucun test de validation détaillée n'a pu être mené par les auteurs à l'état supercritique par absence de données expérimentales disponibles (essais en réacteurs limités en pression). Les expérimentations réalisées à haute pression montrent que le modèle reste adapté dans ces conditions puisqu'il a été validé à la frontière du régime supercritique [56]. Le mécanisme de réactions ayant été conçu pour une plage de température de 300 K à 1500 K et des temps de séjour de quelques dixièmes de secondes à quelques minutes, toute utilisation en dehors du domaine n'est pas garantie ni même souhaitée.

1.3. HSC

HSC²⁰ 4.0 [57] est un logiciel commercial permettant de déterminer la composition d'un mélange à l'équilibre thermodynamique, donc en zérodimensionnel, en fonction des conditions de température, de pression et de composition initiale. Il contient une banque de données de plus de 17000 composés. S'il n'a pas de limite de fonctionnement en température ou pression, il est basé sur des tables établies hors du régime critique. Les résultats obtenus sont donc à prendre avec précaution selon le domaine étudié. Le temps de calcul d'un point d'étude nécessite quelques secondes.

2. Prise en compte de l'interaction thermocinétique dans le canal chauffé

Dans la présente étude, il est indispensable de ne pas se limiter au calcul des phénomènes physiques dans le canal chauffé avec un modèle physique tabulé de carburant. Il est impératif de prendre en compte la pyrolyse par un calcul de cinétique chimique. Si

²⁰ HSC a son équivalent dans le pack CHEMKIN, c'est EQUIL.

l'utilisation de NANCY pour les calculs thermiques s'impose, il est préférable de ne pas pénaliser ses performances. Le temps de calcul d'une simulation étant de l'ordre de quelques secondes sous NANCY, il est souhaité ne pas trop l'alourdir avec la résolution de la cinétique chimique. Le principal atout de HSC vis-à-vis de SENKIN est le temps de calcul restreint nécessaire. Il suffit de quelques secondes à HSC pour fournir une composition à l'équilibre thermodynamique tandis que cela peut demander plusieurs dizaines de minutes à SENKIN pour des réactions rapides²¹. Mais une vérification s'impose pour déterminer si l'équilibre est atteint dans le canal; ce qui permettrait l'utilisation de HSC.

2.1. Equilibres thermodynamique et cinétique

Avant de débiter, quelques calculs de décomposition ont été menés avec HSC pour vérifier l'unicité des solutions trouvées, leur continuité ainsi que la fiabilité du logiciel.

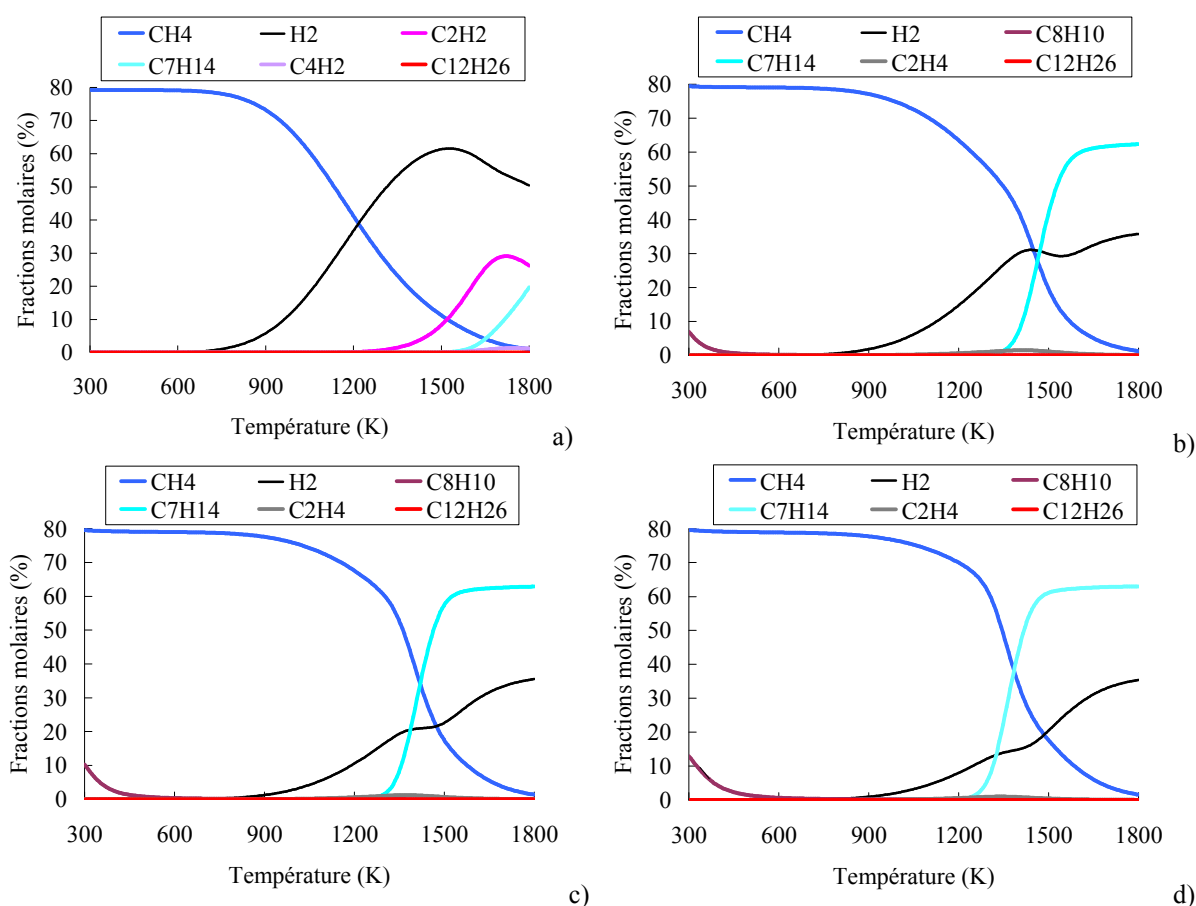


Figure 12. Décomposition du dodécane à l'équilibre en fonction de la température à 1 bar (a), 15 bars (b), 35 bars (c) et 70 bars (d). Les espèces majoritairement formées dans chaque cas sont tracées.

²¹ Le temps de calcul par SENKIN d'une décomposition sur 1 ms demande 4 minutes au minimum avec une station de calcul (HP 9600). Ce temps augmente en approchant les hautes températures car la décomposition s'accélère et les pas de temps intermédiaires doivent être fortement réduits.

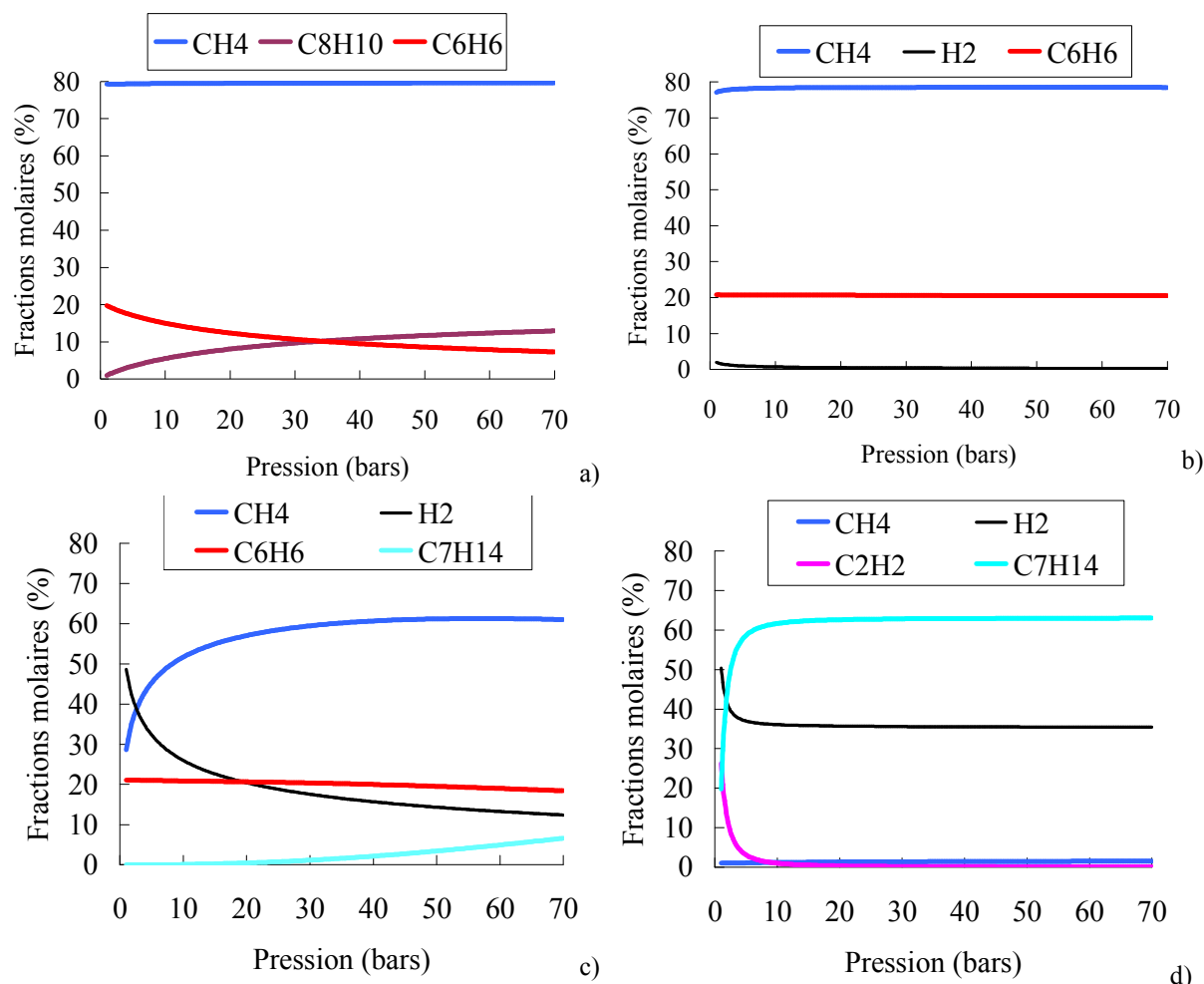


Figure 13. Décomposition du n-dodécane à l'équilibre en fonction de la pression à 300 K (a), 800 K (b), 1300 K (c) et 1800 K (d). Les espèces majoritairement formées dans chaque cas sont tracées.

La décomposition du n-dodécane a été calculée à l'équilibre en fonction de la température (de 300 K à 1800 K) pour 4 pressions différentes (1 bar, 15 bars, 35 bars, 70 bars). Inversement, pour quatre températures (300 K, 800 K, 1300 K, 1800 K) cette décomposition a été déterminée pour une pression variant de 1 bar à 70 bars. **Les composés chimiques retenus sur les figures 12 et 13 sont ceux étant majoritaires dans le mélange selon les conditions de calcul. La légende est souvent différente entre chaque graphique.** Il est à noter que le n-dodécane n'est thermodynamiquement pas stable pour une température inférieure à 600 K, quelle que soit la pression. Ceci n'est valable que pour des échelles de temps bien supérieures aux journées d'essai. Ceci explique la forte présence de méthane même à 300 K. A basse pression, la figure 12 montre que la pression est un paramètre influant sur la décomposition. Au-delà de 15 bars ou 20 bars, son effet diminue. La figure 13 confirme cela quelle que soit la température. En revanche, la décomposition est fortement dépendante de la température, quelle que soit la pression. Cela se voit sur l'évolution des courbes mais

également sur les espèces formées majoritairement qui diffèrent selon les cas. L'acétylène est fortement produit à 1 bar alors qu'il disparaît à partir de 15 bars. Le benzène est produit en quantité constante jusqu'à 1300 K où il disparaît ensuite.

La décomposition du n-dodécane étant commandée par la température et la pression du milieu, il est aussi nécessaire de connaître l'influence du temps de séjour afin de savoir si l'équilibre thermique est atteint. Pour cela, des calculs ont cette fois été menés avec SENKIN à une pression initiale de 35 bars et à une température de 300 K à 1500 K, par pas de 200 K. La pression augmente au cours du calcul mais il vient d'être vu (Figure 13) que la pression avait peu d'effet au-delà de 20 bars environ. Le volume fermé isochore est rempli initialement de n-dodécane. La décomposition du fluide en fonction du temps est observée. Les calculs sont menés pratiquement en isotherme. A une température initiale de 900 K, la température diminue au maximum de 20 K à cause de l'effet endothermique de la pyrolyse. Pour des décompositions plus avancées, à plus haute température, la température chute très rapidement. Par exemple, elle passe de 1500 K à 1240 K en moins de 0,1 ms puis chute encore à 1050 K en une seconde.

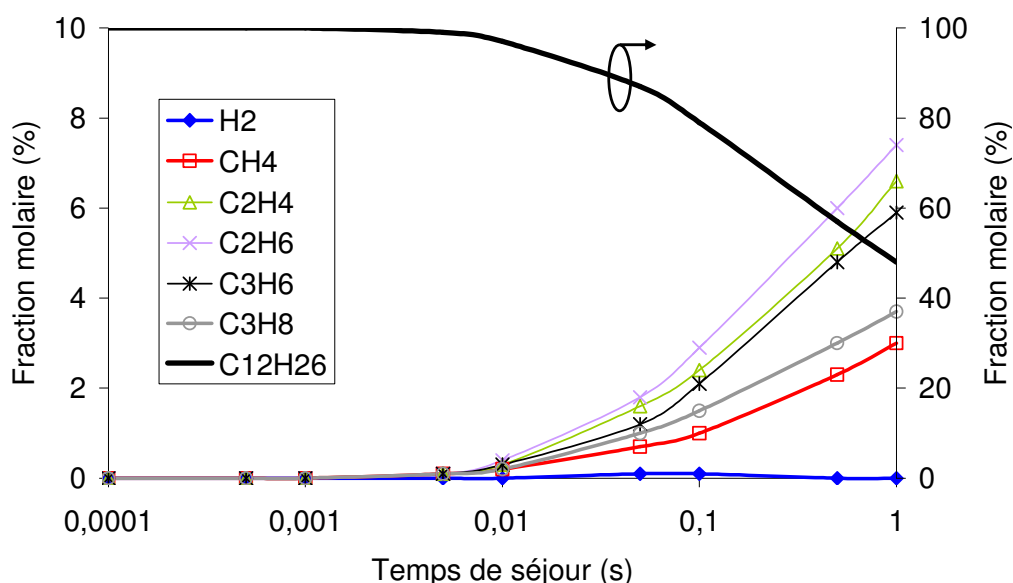


Figure 14. Décomposition du n-dodécane à 900 K et 35 bars en fonction du temps dans un réservoir statique isochore fermé.

A 900 K, la figure 14 montre que le temps de séjour a une grande influence sur la pyrolyse puisque le temps de demi-vie du n-dodécane est de l'ordre d'une seconde. Cela montre que l'équilibre thermique n'est pas atteint rapidement. Si celui-ci avait été atteint en un temps bien inférieur au temps de séjour du fluide dans une maille de calcul (quelques

millisecondes par exemple), il aurait peut-être été possible d'utiliser HSC. Ce n'est pas le cas ici. La figure 15 montre aussi l'influence du temps de séjour pour plusieurs températures du milieu. Le taux de conversion²² du n-dodécane dépend surtout du temps de séjour dans une plage de température comprise entre 850 K et 1100 K. En dessous de 800 K, tous les cas test présentent des taux de conversion nuls. Au-dessus de 1200 K, le taux de conversion tend vers 100 % quels que soient le temps de séjour. Il n'est donc pas possible de considérer l'équilibre thermodynamique pour la pyrolyse du dodécane. Cela a été vérifié plus tard grâce au couplage entre NANCY et SENKIN (paragraphe 8.3.). Les profils de décomposition à pression fixée et en fonction de la température ne correspondent pas à ceux de l'équilibre thermodynamique sous HSC. Cela est présenté au paragraphe 8.3. et également en annexe 2. Les paramètres prépondérants dans la décomposition sont donc d'abord la température puis le temps de séjour et enfin la pression.

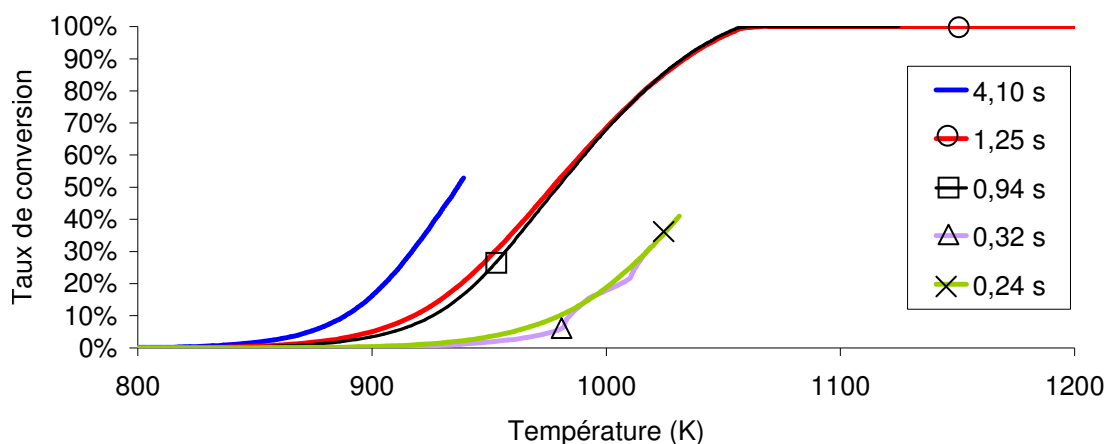


Figure 15. Taux de conversion du n-dodécane à 35 bars en fonction de la température du milieu et du temps de séjour.

La résolution de la cinétique chimique étant confirmée comme nécessaire, un choix se pose sur le type de solveur chimique à coupler avec l'hydraulique et la thermique. PSR est probablement mieux approprié puisqu'il tient compte de l'écoulement de fluide, transport et diffusion des espèces, tandis que SENKIN correspond à un réservoir statique fermé. SENKIN est plutôt adapté à un échauffement rapide tandis que PSR l'est pour un échauffement continu. De plus avec SENKIN, le choix entre un calcul à pression constante ou à volume constant n'est pas trivial. En effet, lors de la décomposition à volume constant, le nombre de moles

²² Le taux de conversion, exprimé en pourcentage molaire ou massique, est la quantité d'une espèce chimique restante à un instant donné divisée par celle initialement présente.

augmente. Une mole de composé lourd ($C_{12}H_{26}$) forme par exemple deux moles d'un composé deux fois plus léger (C_6H_{12}). La surpression qui devrait normalement être évacuée de part et d'autre de la tranche de réacteur ne peut l'être puisque le volume est fixe. Si cela milite en faveur de PSR, il n'a pas été possible de l'utiliser car il a été impossible de se procurer les fichiers sources.

2.2. Couplage des codes de calculs

Les logiciels NANCY et SENKIN ne sont pas immédiatement compatibles. La création d'une interface de dialogue est nécessaire. En effet, NANCY fonctionne avec des propriétés macroscopiques de fluide (viscosité dynamique, conductivité thermique, masse volumique, capacité thermique isobare) tandis que SENKIN utilise uniquement une composition chimique molaire. Il a été choisi de relier SENKIN et NANCY à chaque tranche de canal. Ainsi, pour un calcul du circuit de refroidissement du moteur par NANCY, SENKIN intervient autant de fois qu'il existe de pas d'espace.

Le couplage a été implémenté par dessus le code NANCY, choisi comme programme principal. Dans chaque tranche du moteur (une maille de calcul) SENKIN est appelé afin de déterminer la composition du mélange d'après la précédente et en fonction des conditions d'entrée de température et de pression (calculées par NANCY). La nouvelle composition obtenue est celle en sortie de maille. Elle servira en entrée de la suivante. Le temps de séjour dans la tranche, de longueur fixée, est déduit de la vitesse du fluide. Les calculs sont menés à pression constante. La composition calculée par SENKIN est envoyée au module « CARACMEL »²³ créé pour calculer les propriétés physico-chimiques utiles à NANCY. Les détails de son fonctionnement font l'objet des paragraphes 3 et 4 de ce chapitre. Le calcul sous NANCY se poursuit ensuite comme cela a été décrit dans le paragraphe concernant ce code.

Le nouveau code résultant du couplage ici présenté a été appelé NANCYNETIK. Il permet de modéliser, en régime stationnaire, le comportement thermique d'un statoréacteur tout en intégrant les phénomènes chimiques associés. Le module de calcul des propriétés d'un mélange de fluides réels, présenté dans le paragraphe suivant, et le couplage NANCYNETIK ont fait l'objet de plusieurs communications [47],[58]-[60].

²³ CARACTéristiques des MELanges

3. Calcul des propriétés d'un mélange de fluides réels

Afin de bénéficier d'une méthode de calcul qui soit adaptée à tout type de fluide (liquide, gaz, état supercritique, corps purs ou mélanges), le travail présenté ici vise à être suffisamment large pour correspondre à un besoin ultérieur de modélisation dans des conditions variées d'utilisation. Il a été choisi de ne pas modéliser le mélange comme un fluide parfait pour rendre compte des effets de fluide réel, notamment ceux de forte compressibilité à l'état supercritique. Afin de ne pas surcharger les simulations en temps de calcul et par manque de données sur l'ensemble des espèces chimiques prises en compte dans le modèle numérique de décomposition du n-dodécane, une sélection sur les espèces a été faite. Il a été constaté en utilisant SENKIN et le mécanisme de pyrolyse du n-dodécane, qu'une quarantaine d'espèces (42 ont été sélectionnées) restent majoritaires au cours de la pyrolyse²⁴. De par la faible concentration cumulée des autres espèces, leur participation sur les propriétés du mélange est jugée négligeable. Les corps purs conservés sont principalement des alcanes, des alcènes et des cycles. Une liste des 42 espèces est fournie en annexe 3.

3.1. Equations d'état

Une équation d'état permet de caractériser un fluide ou un mélange, qu'ils soient liquides, gazeux ou supercritiques. Elle met en relation trois grandeurs qui définissent les conditions du milieu : température, pression et masse volumique. Certaines équations, notamment celles dites cubiques, sont utilisées pour développer des méthodes de détermination des propriétés physico-chimiques. Les lois d'état cubiques sont caractérisées par l'utilisation d'un terme répulsif, provenant de l'équation d'état des gaz parfaits, et d'un terme attractif, pour tenir compte des forces de Van der Waals. Ce dernier terme permet de tenir compte des changements de phases.

Les trois équations cubiques les plus utilisées sont celles de Redlich – Kwong (RK) [61], de Redlich – Kwong modifiée par Soave (Soave – Redlich – Kwong -SRK-) [62] et de Peng – Robinson (PR) [63]. Elles sont construites sur le même modèle et mettent en œuvre :

1. un coefficient a positif représentant les forces attractives de Van der Waals. Celui-ci peut être constant ou dépendre de la température, il est alors noté $a(T)$.

²⁴ Fractions molaires dans le mélange typiquement supérieures à 10^{-8} .

2. un coefficient b positif représentant le volume occupé par les molécules elles-mêmes.
3. le facteur acentrique de Pitzer ω ²⁵ représentant la correction de la géométrie de la molécule, i.e. son écart à la sphéricité (ou l'effet d'encombrement sphérique).

Par exemple, l'équation d'état (2.1) de Peng-Robinson présente des coefficients a et b (Equations (2.2) et (2.3)) qui font bien intervenir le facteur de Pitzer.

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a(T)}{V.(V+b)+b.(V-b)} \quad (2.1)$$

$$a(T) = 0,45724 \times \frac{R^2.T_c^2}{P_c} \times \left(1 + (1 - T_r^{0,5}) \times (0,37464 + 1,54226.\omega - 0,26992.\omega^2)\right)^2 \quad (2.2)$$

$$b = 0,07780 \times \frac{R.T_c}{P_c} \quad (2.3)$$

D'autres équations d'état existent pour les composés hydrocarbonés (notamment celle de Benedict-Webb-Rubin -BWR- [64]) mais ne couvrent pas un domaine de température et de pression suffisant. La loi des gaz parfaits modifiée par le facteur Z de compressibilité (2.4) est utilisée pour déterminer la masse volumique. Le paragraphe 3.3. détaille la prise en compte du mélange de fluides réels et présente en particulier le facteur Z (paragraphe 3.3.1.).

$$\frac{P}{\rho} = Z.r.T \quad (2.4)$$

3.2. Masse volumique du mélange

Une loi de mélange (2.5) valable pour des corps peu ou non polaires²⁶ a été choisie pour le calcul de la masse volumique moyenne $\rho_{mél}$ du mélange²⁷. Cette écriture est indépendante de l'état ou de la phase du fluide. Quant à la masse volumique de chaque espèce, elle est déterminée par une loi d'état (2.4). Le paragraphe 3.3.1. traite du facteur de compressibilité Z , introduit pour tenir compte de l'état du fluide. La masse molaire du mélange $M_{mél}$ est

²⁵ Dont l'existence est évoquée au paragraphe 3.3.1. et le mode de calcul au paragraphe 3.3.4.

²⁶ Une molécule polaire est une molécule dont les barycentres de charges positive et négative ne convergent pas. Ces molécules sont caractérisées par un moment dipolaire qui mesure leur polarité. Les composés polaires sont facilement solubles dans d'autres composés polaires et pratiquement insolubles dans des composés apolaires.

²⁷ Il est intéressant de noter que le logiciel Fluent utilise une loi différente: $\rho_{mél} = 1 / \left(\sum_{\text{espèces}} \frac{Y_i}{\rho_i} \right)$ faisant intervenir les fractions massiques.

calculée par la relation (2.6) et les fractions massiques de chaque espèce s'en déduisent par (2.7). La somme des fractions molaires et celle des fractions massiques sont égales à l'unité.

$$\rho_{mél} = \sum_{i=1}^{42\text{espèces}} X_i \cdot \rho_i \quad (2.5)$$

$$M_{mél} = \sum_{i=1}^{42\text{espèces}} X_i \cdot M_i \quad (2.6)$$

$$Y_i = \frac{X_i \cdot M_i}{M_{mél}} \quad (2.7)$$

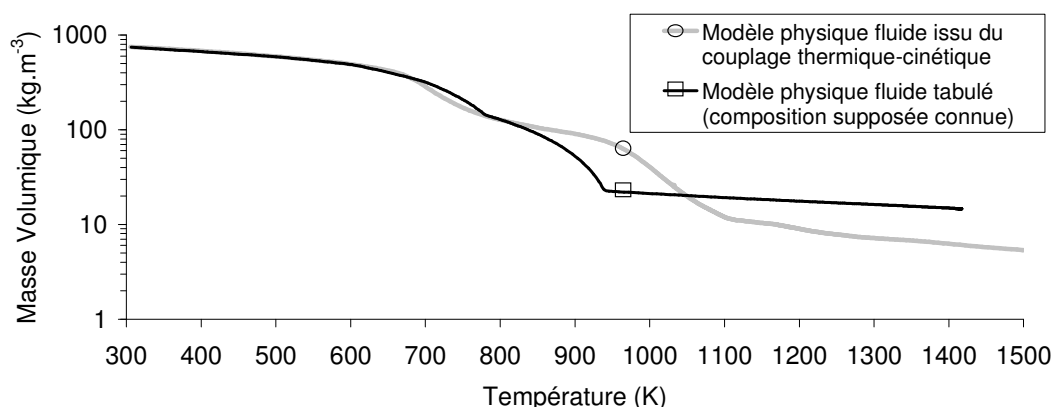


Figure 16. Comparaison du calcul de masse volumique au cours d'une pyrolyse par rapport à des données empiriques tabulées.

La figure 16 présente le calcul de masse volumique du mélange multi-espèces issu de la pyrolyse du n-dodécane, de 300 K à 1500 K. Une comparaison est faite avec des données semi-empiriques tabulées. Les écarts maximums, d'un rapport 3, apparaissent vers 950 K. Pour une même masse volumique, cela correspond à une variation thermique de 100 K environ. Cela peut être dû au temps de séjour dont l'effet, dans cette gamme de température, a été abordé au paragraphe 2.1. Celui-ci est pris en compte explicitement dans NANCYNETIK mais il est inconnu pour le modèle tabulé. Les écarts ne sont pas dûs à la décomposition du n-dodécane considérée par NANCYNETIK puisque le code donne une masse volumique plus importante que celle du modèle physique. Or, une décomposition plus forte résulterait en une augmentation du nombre de moles d'espèces plus légères donc en une diminution de masse volumique. La différence peut être due aux effets de fluide supercritique (la masse volumique augmente en supercritique [65]) et à la différence de composition chimique entre les endocarburants. L'augmentation de masse volumique très prononcée près du point critique s'atténue lorsque le passage en supercritique a lieu loin du point critique. Certaines études le montrent pour l'eau [66] [67] mais il est plus difficile de trouver des informations pour le n-dodécane. Parmi les 42 espèces sélectionnées, les pressions critiques sont comprises entre 13

bars et 61 bars et les températures critiques entre 33 K et 660 K. Ce large éventail de points critiques ne correspond pas à la température de fluide pour laquelle l'augmentation de masse volumique est constatée. Le facteur de compressibilité et la précision des tables de Lee-Kesler peuvent également être mis en cause. La validation du calcul de masse volumique a été présentée dans deux communications [59],[60]. Elle est jugée satisfaisante pour le projet.

3.3. Prise en compte du fluide supercritique

3.3.1. Existence et détermination du facteur de compressibilité

Les 42 espèces retenues pour l'étude sont toutes non polaires ou faiblement polaires (polarité inférieure à 0,4 Debye). Dans ces conditions, il est possible d'utiliser l'approche proposée par Pitzer. Il introduit la notion de facteur acentrique ω [68] et il propose d'en écrire un développement limité au premier ordre. Toute grandeur peut ainsi être représentée par une variable adimensionnée (2.8). Cette démarche s'intègre dans celle du principe des états correspondants²⁸. Les 42 composés chimiques sont tous bien représentés par la prise en compte du facteur ω . La référence [69] fournit une explication détaillée.

$$\chi^+ = \chi^{+(0)} + \omega \chi^{+(1)} \quad (2.8)$$

Les deux paramètres $\chi^{+(0)}$ et $\chi^{+(1)}$ doivent être tabulés selon la température réduite²⁹ et la pression réduite, indépendamment de l'espèce considérée. Lee et Kesler ont repris la notion de facteur acentrique de Pitzer et ont proposé des tables [68], $Z^{+(0)}$ et $Z^{+(1)}$, pour le calcul du facteur de compressibilité (2.9). Cela demande néanmoins de connaître le facteur acentrique ω pour chacun des corps purs dont le calcul est présenté au paragraphe 3.3.4.

$$Z = Z^{+(0)} + \omega Z^{+(1)} \quad (2.9)$$

La notion de fugacité f apparaît parfois dans la littérature. Elle est définie par Lewis pour tenir compte des effets de gaz réel [69] [70] [71]. Cette notion rend mieux compte du comportement du fluide réel pour les gaz et devrait être utilisée plutôt que la notion de facteur de compressibilité pour cette phase précise. Cependant, pour des pressions réduites de 0 à 20 environ, pour la phase gazeuse, il est possible d'écrire que le coefficient de fugacité ϕ est égal au facteur de compressibilité Z (2.10). Ceci permet de lier les deux notions. La fugacité étant limitée à la phase gazeuse, l'utilisation du facteur de compressibilité lui a été préférée.

²⁸ Cette approche vise à établir plusieurs classes de composés afin d'en exprimer les propriétés thermodynamiques en fonction de grandeurs sans dimension.

²⁹ Une grandeur est dite réduite lorsqu'elle est divisée par sa valeur au point critique.

$$\varphi = \frac{f}{P} = Z \quad (2.10)$$

3.3.2. Limitations des tables de Lee-Kesler

Les tables de Lee-Kesler, données pour des grandeurs adimensionnées, permettent de couvrir une très large plage de température et de pression. La gamme de température réduite est de $[0,3 ; 4]$ et celle de pression réduite de $[0,010 ; 10]$. Il est à noter que les températures visées par le projet COMPARER sont comprises entre 300 K et 1500 K environ. La pression de travail du projet se situe aux environs de 35 bars mais pour une utilisation plus large, la gamme de 10 bars à 80 bars semble plus appropriée.

Parmi les 42 corps utilisés, l'acétylène possède la pression critique la plus élevée (61,4 bars). Une valeur minimale de 0,01 en pression réduite correspond donc à une pression absolue de 0,614 bars. Cela signifie donc que la limite basse de la tabulation en pression réduite permet de couvrir une gamme suffisante de pression, par valeur inférieure, pour toutes les espèces chimiques étudiées. L'hydrogène, quant à lui, possède la pression critique la plus faible (13 bars). Pour une pression réduite de 10, cela correspond à une pression absolue maximale de 130 bars. Le domaine d'étude est donc restreint, pour l'ensemble des corps purs, à une plage de pression absolue comprise entre 0,614 bars et 130 bars; ce qui est satisfaisant pour le projet.

En ce qui concerne la température, le tétradécane possède la température critique la plus élevée (692 K) tandis que l'hydrogène possède la plus faible (33,2 K). Pour une plage de température réduite de 0,3 à 4, le tétradécane ne pose aucun problème (températures couvertes de 207,6 K à 2768 K) contrairement à l'hydrogène (10 K à 132,8 K). Il existe donc une limitation en température pour certains composés.

Pour pallier cet inconvénient, il convient d'observer les tables de Lee-Kesler utilisées [68]. A haute température, le comportement des fluides est proche de celui des gaz parfaits. Les valeurs de $Z^{+(0)}$ tendent vers l'unité, contre zéro pour celles de $Z^{+(1)}$. Il a été choisi, pour toute espèce, d'utiliser la valeur limite si celle réduite de température de travail dépasse la borne maximale du tableau. Pour l'hydrogène, les valeurs correspondant à une température réduite de 4 sont utilisées puisque la température de travail est toujours supérieure à 132,8 K. Cette démarche est appliquée pour toute sortie du tableau; les valeurs de $Z^{+(0)}$ et $Z^{+(1)}$ sont prises égales à la valeur disponible la plus proche.

3.3.3. Facteur de compressibilité critique des corps purs

Afin de déterminer le facteur de compressibilité critique Z_c pour chaque espèce chimique, il s'avère nécessaire de calculer d'autres paramètres intermédiaires. Certains sont disponibles dans la littérature [72], mais pour d'autres moins étudiés, certaines valeurs peuvent manquer. Les nombreuses méthodes, analytiques ou basées sur les groupements fonctionnels, disponibles pour le calcul de ces paramètres ne sont pas abordées. La référence [73] en contient une présentation très complète avec une évaluation des erreurs commises selon la méthode.

La méthode des incréments de Lydersen modifiée par Joback [74] a été choisie car elle ne nécessite aucune donnée spécifique aux espèces chimiques considérées. De plus, les 42 molécules étant principalement hydrocarbonées, il semble plus adapté d'utiliser une méthode sur les groupements pour assurer une prise en compte globale de ces espèces. La méthode de Lydersen-Joback consiste à décomposer la molécule en groupements élémentaires. Leurs contributions, apportées au calcul de la température, de la pression, du volume et de la température d'ébullition, sont sommées. Ces contributions sont notées respectivement Δ_T , Δ_P , Δ_V et $\Delta_{T_{eb}}$. Les incréments utilisés par Joback sont donnés en annexe 4. Seuls les groupements utiles à l'étude sont présentés mais la méthode fonctionne aussi avec d'autres corps (composés oxygénés, composés azotés, halogènes,...).

Après identification des groupements de la molécule, la température d'ébullition normale est déterminée par la relation (2.11) et celle critique par (2.12). La pression critique de chaque espèce est calculée d'après (2.13), $N_{A,i}$ étant le nombre d'atomes dans la molécule considérée. Le volume molaire critique (donc indirectement la masse volumique critique) est donné par l'expression (2.14). Ces calculs donnent accès au facteur de compressibilité critique de chaque composé chimique (2.15).

$$T_{eb,i} = 198 + \sum_{\substack{\text{groupements} \\ \text{de l'espèce } i}} \Delta_{T_{eb}} \quad (2.11)$$

$$T_{c,i} = \frac{T_{eb,i}}{\left(0,584 + 0,965 \times \left(\sum_{\substack{\text{groupements} \\ \text{de l'espèce } i}} \Delta_T \right) - \left(\sum_{\substack{\text{groupements} \\ \text{de l'espèce } i}} \Delta_T \right)^2 \right)} \quad (2.12)$$

$$P_{c,i} = \frac{1}{\left(0,113 + 0,0032 \cdot N_{A,i} - \left(\sum_{\text{groupements de l'espèce } i} \Delta_P \right) \right)^2} \quad (2.13)$$

$$V_{c,i} = 17,5 + \left(\sum_{\text{groupements de l'espèce } i} \Delta V \right) \quad (2.14)$$

$$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \quad (2.15)$$

La liste des 42 composés étudiés avec les valeurs des paramètres présentés ici est donnée en annexe 5. D'après la référence [65], la méthode de Joback est assez simple et se révèle relativement précise. Sa seule limitation est de ne pas prendre en compte les interactions entre les différents groupements fonctionnels, qui le sont en revanche par la méthode de Benson³⁰. Le calcul des coordonnées critiques d'un mélange est abordé en fin de paragraphe 3.6.2.

3.3.4. Facteur acentrique de Pitzer

Il existe plusieurs méthodes de calcul du facteur acentrique ω . Seules celles correspondant aux corps non polaires sont abordées. La définition initiale du facteur acentrique, selon Pitzer, est faite au point de température réduite 0,7 sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Pitzer a utilisé comme référence le xénon, le krypton et l'argon. Pour ces corps à symétrie sphérique, la pression de vapeur saturante est proche de 1 bar à $T_r = 0.7$. Il pose alors l'expression (2.16) valable pour $T_r = 0.7$.

$$\omega = 1 - \ln(P_r) \quad (2.16)$$

Le facteur acentrique représente généralement, pour la molécule, l'écart à la sphéricité, son anisotropie. Il est nul pour les corps monoatomiques. Plus la molécule est complexe (hydrocarbure lourd par exemple), plus ses caractéristiques s'écartent de celles d'un corps monoatomique sphérique; son facteur acentrique augmente alors.

S'il est possible de déterminer expérimentalement les facteurs acentriques, la littérature ouverte ne permet pas de les obtenir pour les 42 espèces. Il a donc été choisi de les calculer.

³⁰ La référence [65] détaille la méthode de Benson *et al.*. Cette dernière est notamment utilisée dans le code CHETAH distribué par le NIST [142].

La formule d'Edminster³¹ [68] donnée à la relation (2.17) ou la formulation de Bondi [75],[73] donnée par (2.18) permettent d'y accéder. Bondi utilise la notion de température d'ébullition réduite ($\theta = T_{eb}/T_c$). Une écriture plus répandue [68] est utilisée ici (2.19) bien que d'autres formulations existent encore comme (2.20) [68] et (2.21) [73]. Une étude critique sur le mode de calcul du facteur acentrique est disponible à la référence [76].

$$\omega = \frac{0,186}{\left(\frac{T_c}{T_{eb}} - 1\right) \cdot \ln(P_c)} \quad (2.17)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \times \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \times (5 - \ln(P_c)) \text{ avec } \theta = T_{eb}/T_c \quad (2.18)$$

$$\omega = \frac{0,2901 - Z_c}{0,0879} \quad (2.19)$$

$$\omega = \frac{0,291 - Z_c}{0,08} \quad (2.20)$$

$$\omega = \frac{1}{1,28} \times \left(\frac{1}{Z_c} - 3,41\right) \quad (2.21)$$

Cependant, l'expression (2.19) pose un problème pour les corps dont le facteur critique Z_c est supérieur à 0,2901. Dans ce cas, le facteur acentrique ω devient négatif ; ce qui n'a plus de signification physique puisque ce facteur est assimilé à l'écart à la sphéricité. Il n'y a rien de plus sphérique qu'une sphère ! Cependant, si le cas d'une valeur de ω négative se présente (pour l'hydrogène), elle est conservée. Cette négativité est connue et détaillée dans [65]. La raison principale de cette curiosité est liée à la molécule de dihydrogène dont le comportement particulier ne se conforme pas au potentiel d'interactions intermoléculaires 12-6 de Lennard-Jones qui fait apparaître un terme d'attraction et un autre de répulsion [68]. Ainsi, le dihydrogène est un fluide très quantique (comme l'hélium et le deutérium) pour lequel le facteur acentrique n'est théoriquement pas adapté, sauf au premier ordre. L'approche utilisée ici a donc une précision limitée qu'il serait sans doute possible d'évaluer en observant les résultats obtenus sur une grandeur calculée avec un facteur de Pitzer nul pour l'hydrogène.

³¹ Aussi appelée loi d'Antoine [70].

3.4. Capacité thermique moyenne isobare du mélange

3.4.1. Calcul

Dans NANCYNETIK, les tables polynomiales CHEMKIN (tables JANAF³² améliorées) sont utilisées dans un souci de cohérence avec SENKIN. Elles permettent de calculer, en mole, la capacité thermique isobare, l'enthalpie et l'entropie (relations (2.22) à (2.24)). Les tables sont composées pour chaque corps de 7 paramètres (a_1 à a_7) donnés pour deux plages de température (généralement de 300 K à 1000 K et de 1000 K à 5000 K). Les coefficients a_1 à a_7 sont les mêmes pour chacune des grandeurs (C_p , H et S). La capacité thermique C_p est donnée en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Il est à noter que les tables CHEMKIN présentent parfois des discontinuités entre les deux plages de températures. D'autres tables comparables plus récentes existent; comme celles fournies dans [78] et obtenues par le logiciel THERGAZ du laboratoire DCPR de Nancy.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (2.22)$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2.23)$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (2.24)$$

3.4.2. Corrections

Lee et Kesler ont tabulé des valeurs de $\left(\frac{C_p - C_p^0}{R}\right)^{+(0)}$ et $\left(\frac{C_p - C_p^0}{R}\right)^{+(1)}$ [68] pour tenir

compte de la variation de la capacité thermique en fonction de la pression. Les mêmes limites que celles mises en évidence pour le facteur de compressibilité existent. Toute sortie du tableau, par limite supérieure de la température réduite notamment, est traitée de la même façon. Le terme correctif complet sur la pression est donné par (2.25); il est ajouté à la capacité thermique déterminée d'après les tables CHEMKIN. La capacité thermique moyenne du mélange, dont la composition est connue, est obtenue en utilisant une loi de mélange pour des fluides non polaires (2.26).

³² La version 1998 des tables JANAF est disponible sur le site internet du NIST [77].

$$\left(\frac{C_P - C_P^0}{R} \right) = \left(\frac{C_P - C_P^0}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{C_P - C_P^0}{R} \right)^{(1)} \quad (2.25)$$

$$C_{P\text{ mél}} = \sum_{\text{espèces}} X_i \cdot C_{P_i} \quad (2.26)$$

$$L_v = \int_{T_{\text{début_transition}}}^{T_{\text{fin_transition}}} C_p \cdot dT \quad (2.27)$$

Un second point de correction concerne le passage en phase gazeuse et celui à l'état supercritique pour lesquels l'enthalpie augmente brusquement, sauf au passage précis du point critique [79]. L'expression (2.27) montre que ceci correspond mathématiquement à une capacité thermique "infinie" puisque ce type de transition se produit à une température donnée. En réalité, il est admis que la capacité thermique n'est pas définie au point de transition. L'enthalpie de vaporisation est égale à la différence entre l'enthalpie de la phase vapeur et celle de la phase liquide.

Pour résoudre ce problème d'augmentation brutale, la méthode du saut enthalpique est utilisée. Elle consiste à augmenter artificiellement l'enthalpie sur une plage de température donnée. La capacité thermique s'en déduit par le rapport de l'enthalpie sur la différence de température. L'idéal serait d'utiliser une distribution gaussienne de l'enthalpie centrée sur la transition à l'étude. Les tables de Lee Kesler [68] ont donc été modifiées pour intégrer directement le terme : $L_v/\Delta T$. La chaleur latente du n-dodécane est choisie comme référence à pression atmosphérique. La correction est la même pour toutes les transitions afin s'assurer l'unicité de la capacité thermique quelles que soient les conditions de température et pression.

3.4.3. Bien fondé des corrections

La figure 17 a été obtenue numériquement en pyrolysant du n-dodécane pur de 300 K à 1600 K et en observant la capacité thermique isobare moyenne du mélange résultant. La partie tracée correspond à une plage de 850 K à 1150 K où le taux de conversion varie continuellement de 0 % à 100 %. La figure 17 montre l'existence d'un maximum de capacité thermique, près de $6000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, lors de la décomposition du n-dodécane. Cela est dû à un maximum d'enthalpie de réaction qui correspond à un maximum de décomposition, taux de conversion de 100 %. Ce pic de capacité thermique correspond à une quantité maximale d'énergie stockée dans le fluide sous forme chimique. Il est dû au pic d'enthalpie standard de référence dont l'augmentation est provoquée par la production de certaines espèces ayant une enthalpie supérieure à celle de l'espèce initiale.

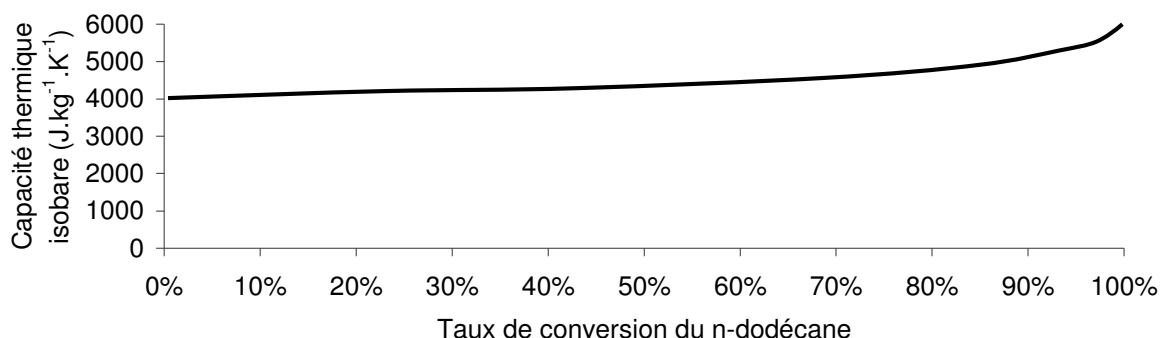


Figure 17. Evolution croissante de la capacité thermique du mélange à mesure de la consommation du n-dodécane.

La valeur maximale de $6000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ calculée ici est plus faible que celle déduite de mesures expérimentales, qui est de l'ordre de $8000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $9000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans [27]. L'explication de ce phénomène n'est pas aisée mais plusieurs observations peuvent amener un début de compréhension. Il est d'abord possible que l'exploitation des mesures expérimentales ait été menée sans tenir compte de la variation de l'enthalpie de référence des espèces en fonction de la température. Ceci entraînant alors une hausse artificielle de la capacité thermique. De plus, une valeur aussi forte du pic expérimental ne peut s'expliquer que par la production d'un corps possédant une enthalpie massique très élevée comme l'hydrogène³³. Deux mécanismes, absents du modèle cinétique utilisé, sont susceptibles de fournir des quantités supplémentaires d'hydrogène. Il s'agit de la cokéfaction oxydante et du cokage pyrolytique. Si expérimentalement un dépôt de carbone se forme, alors un dégagement en hydrogène a eu lieu et permet d'expliquer cette forte capacité thermique. De plus, il est observé que les produits majoritaires issus de la décomposition d'un hydrocarbure sont le méthane, l'éthylène et l'hydrogène [55]. Un bilan de conservation indique qu'avec ces composés la fraction molaire d'hydrogène ne peut pas être supérieure à 10 % (cas de la réaction globale $\text{C}_{12}\text{H}_{26} \rightarrow 6\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$). De même, la fraction molaire de méthane ne peut pas être supérieure à 20 % (cas de la réaction globale $\text{C}_{12}\text{H}_{26} \rightarrow \frac{11}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$). L'équation de décomposition du n-dodécane en éthylène, méthane et hydrogène ne possède qu'un seul degré de liberté. La seule possibilité pour obtenir des fractions molaires importantes pour ces trois composés est donc d'y ajouter une quatrième espèce : le carbone, donc le coke.

³³ La capacité thermique isobare de l'hydrogène est de 2160 kJ.kg^{-1} à 400 K et 1 bar, contre seulement 1430 kJ.kg^{-1} pour le méthane et 1140 kJ.kg^{-1} pour le propane dans les mêmes conditions.

De plus, le modèle numérique sous-estime la formation de certaines espèces. C'est notamment le cas de l'éthylène. Il est possible que cela le soit aussi pour l'hydrogène mais ce serait très limité. Une deuxième version du mécanisme de pyrolyse a été mise au point et est disponible depuis début 2006. Son test serait intéressant pour confirmer ou infirmer ce point, bien que cela ne suffise pas pour expliquer les écarts de $2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $3000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur la capacité thermique.

Enfin, d'après [65], plus la pression s'approche de la valeur critique, à la température critique, plus l'amplitude du pic de capacité thermique est élevée. Sur la figure 17, la pression de travail de l'étude étant de l'ordre de 35 bars, cet effet est négligeable. Cela n'est peut-être pas le cas des résultats expérimentaux présentant un maximum de capacité thermique de $8000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $9000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Selon la pression à laquelle ils ont été obtenus, ce point pourrait contribuer à expliquer les écarts constatés.

3.5. Conductivité thermique du mélange de fluides réels

3.5.1. Choix de la méthode utilisée

De nombreuses méthodes permettent de déterminer la conductivité thermique des corps purs en liquide et en gaz [65],[80]. Des données tabulées existent aussi [81] mais pas pour les 42 espèces choisies pour l'étude, encore moins à l'état supercritique. De plus, il est nécessaire de recourir à des lois de mélange qui sont parfois mal adaptées aux fluides réels. Des méthodes pour les plasmas (milieux ionisés) existent mais celles-ci s'appuient sur des lois de mélanges et sont souvent dérivées des méthodes appliquées aux liquides. Pour ces raisons, une méthode dédiée aux mélanges a été choisie afin de calculer la conductivité thermique quels qu'en soient la phase ou l'état. **L'approche de Guo *et al.* [82] utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson a été retenue.** Les auteurs ont étendu l'écriture de l'équation pour un corps pur à des mélanges réels. Des lois de mélange sont appliquées sur les paramètres de l'équation mais pas sur la conductivité thermique directement. La méthode traite tout type de fluide (liquide, gazeux ou supercritique) à basses et hautes pressions. Elle est non-itérative, ce qui n'entraîne pas de surcoût notable en temps de calcul.

La principale limite de cette méthode est d'utiliser des coefficients empiriques tabulés. Cela suppose donc que le domaine d'étude est restreint aux composés présentés par les auteurs, au nombre de 13 et principalement des hydrocarbures. Il a donc été choisi de calculer la conductivité thermique du mélange complet de 42 corps en utilisant, pour les espèces non recensées, les coefficients tabulés de la formule brute la plus proche (ceux de l'éthane pour

l'éthylène par exemple). Une seconde limite de la méthode est la non prise en compte de l'hydrogène. Seuls le diazote et le dioxyde de carbone sont pris en compte dans les composés non hydrocarbonés; ceux-ci étant sans intérêt pour notre étude. Plusieurs solutions ont alors été envisagées afin de pallier ce problème, elles seront abordées au paragraphe suivant. Il sera montré au chapitre 5, paragraphe 1.4.1., que la formation d'hydrogène reste faible au cours de la pyrolyse (quelques pour-cent molaires).

Les méthodes de Chung *et al.* (1988) ou TRAPP (1996) [65] sont à citer ici. Elles sont validées sur de nombreux cas, leur domaine d'utilisation n'étant pas limité à quelques alcanes. Ces dernières méthodes n'ont pu être utilisées initialement par manque d'informations bibliographiques. Cependant, la méthode de Chung *et al.* ayant été implémentée par MBDA-France en fin de thèse, une évaluation par rapport à la méthode de Guo *et al.* est donnée au paragraphe 3.5.5.

3.5.2. Description de la méthode

Guo *et al.* ont inversé l'équation d'état de Peng-Robinson puis l'ont modifiée pour obtenir un polynôme de degré trois en conductivité thermique (2.28). La résolution de cette équation cubique est abordée dans le paragraphe suivant. L'intérêt de la méthode est de faire apparaître directement la conductivité thermique du mélange $\lambda_{mél}$. Les termes utiles à la résolution de (2.28) sont donnés par les équations (2.29) à (2.33) et les termes intermédiaires propres aux corps purs le sont par les relations (2.34) à (2.40).

$$T = \frac{r_{mél} \cdot P}{\lambda_{mél} - b'_{mél}} - \frac{a_{mél}}{\lambda_{mél} \cdot (\lambda_{mél} + b_{mél}) + b_{mél} \cdot (\lambda_{mél} - b_{mél})} \quad (2.28)$$

$$a_{mél} = \sum_i X_i \cdot a_i \quad (2.29)$$

$$b_{mél} = \sum_i X_i \cdot b_i \quad (2.30)$$

$$b'_{mél} = b_{mél} \cdot \phi_{mél} \quad (2.31)$$

$$\phi_{mél} = \sum_i \sum_j X_i \cdot X_j \sqrt{\phi_i \phi_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.32)$$

$$r_{mél} = \sum_i X_i \cdot r_i \quad (2.33)$$

$$a = 0,45724 \times \frac{r_c^2 \cdot P_c^2}{T_c} \quad (2.34)$$

$$b = 0,07780 \times \frac{r_c \cdot P_c}{T_c} \quad (2.35)$$

$$r = r_c \times \tau(P_r) \quad (2.36)$$

$$\tau(P_r) = [1 - Q_1(1 - P_r^{0,5})]^{-2} \quad (2.37)$$

$$r_c = \frac{\lambda_c T_c}{P_c Z_c} \quad (2.38)$$

$$\lambda_c = \frac{T_c^{-\frac{1}{6}} M^{-\frac{1}{2}} P_c^{\frac{2}{3}}}{21} \quad (2.39)$$

$$\phi(T_r, P_r) = 1 + Q_2 |1 - T_r|^{0,0125} + Q_3 |1 - T_r|^{1,75} + Q_4 [P_r^{0,25} - 1]^2 \quad (2.40)$$

Les coefficients k_{ij} , représentant les interactions binaires entre composés, sont supposés tous nuls par manque de données. Ce point est une limitation de plus de la méthode. La valeur des coefficients Q_1 à Q_4 pour chacun des corps hydrocarbonés est donnée en [82]. Une étude de sensibilité a été menée sur ces valeurs, données par les auteurs avec 6 chiffres significatifs. Un arrondi à deux décimales introduit un écart de quelques pour-cent. Les six décimales ont donc été conservées. Une relation entre ces coefficients et une grandeur caractéristique des espèces (masse molaire, facteur acentrique de Pitzer,...) a été cherchée afin d'améliorer leur prise en compte. Cela n'a pas abouti. Il n'a pas non plus été possible de déterminer les coefficients Q_1 à Q_4 pour l'hydrogène.

3.5.3. Résolution numérique des équations cubiques

En raison du caractère itératif de la dichotomie, une méthode dédiée aux équations cubiques a été choisie [83]. La représentation d'un tel polynôme (2.41), dont les coefficients a , b , c et d sont réels, est donnée par la figure 18. Si l'équation est bien de degré 3 ($a \neq 0$), il est possible de la réécrire avec des coefficients $b' = \frac{b}{a}$, $c' = \frac{c}{a}$ et $d' = \frac{d}{a}$ (2.42).

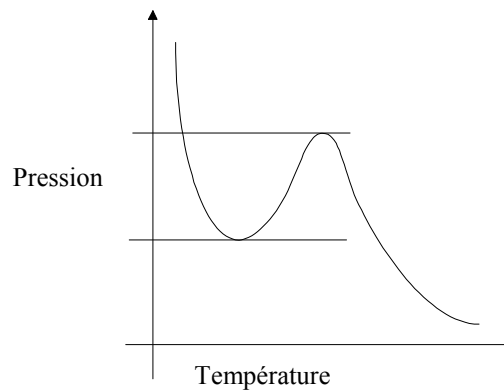


Figure 18. Représentation graphique d'une équation d'état cubique en fonction de P et T.

$$a.x^3 + bx^2 + cx + d = 0 \quad (2.41)$$

$$x^3 + b'.x^2 + c'.x + d' = 0 \quad (2.42)$$

Un test sur les paramètres Q (2.43) et R (2.44) permet de savoir si l'équation cubique possède trois racines réelles x_1 , x_2 et x_3 . En effet, si $Q^3 - R^2 \geq 0$, les solutions de l'équation sont données par les équations (2.45) à (2.47) (avec $\theta = \arccos(R/Q^{3/2})$).

$$Q = \frac{b'^2 - 3.c'}{9} \quad (2.43)$$

$$R = \frac{2.b'^3 - 9.b'.c' + 27.d'}{54} \quad (2.44)$$

$$x_1 = -2.Q^{0.5} \cdot \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{b'}{3} \quad (2.45)$$

$$x_2 = -2.Q^{0.5} \cdot \cos\left(\frac{\theta + 2.\pi}{3}\right) - \frac{b'}{3} \quad (2.46)$$

$$x_3 = -2.Q^{0.5} \cdot \cos\left(\frac{\theta + 4.\pi}{3}\right) - \frac{b'}{3} \quad (2.47)$$

D'après Guo *et al.*, un test sur l'état ou la phase du mélange est effectué pour déterminer laquelle des trois valeurs doit être choisie. Il sera vu au paragraphe 4 comment sont déterminés la phase ou l'état du mélange.

Si le régime est supercritique ou si la phase est liquide, la racine à choisir est la plus grande valeur parmi x_1 , x_2 et x_3 . Pour la phase gazeuse, la plus faible valeur est conservée. Ce point n'est malheureusement pas mieux détaillé par les auteurs et aucune raison à ce choix n'est donnée. Dans l'absolu, il serait nécessaire de vérifier cela mais en pratique, le cas uniquement rencontré dans les simulations est le suivant. Lorsque $Q^3 - R^2 < 0$, l'équation cubique ne possède qu'une seule racine réelle x_1 (2.48).

$$x_1 = -sign(R) \cdot \left\{ \left[(R^2 - Q^3)^{0.5} + |R| \right]^{\frac{1}{3}} + \frac{Q}{\left[(R^2 - Q^3)^{0.5} + |R| \right]^{\frac{1}{3}}} \right\} - \frac{b'}{3} \quad (2.48)$$

avec $sign(R) = 1$ si $R > 0$ et $sign(R) = -1$ si $R < 0$.

3.5.4. Prise en compte de l'hydrogène

L'hydrogène ne représente en moles que quelques pour-cent du mélange et encore bien moins en masse. Malgré cela, en raison d'une conductivité thermique élevée vis-à-vis des autres espèces, facteur 4 par rapport au méthane par exemple, sa contribution dans le mélange doit être étudiée pour savoir si elle est négligeable ou pas. Des tests ont donc été menés en utilisant des valeurs tabulées pour l'hydrogène à diverses conditions de température et pression [81]. Une loi de mélange a été nécessaire (2.49). Cette loi est issue du code de calcul de chimie FYDAT (1999 Version 6.0). Dans ce nouveau mélange, deux composés sont donc considérés, l'hydrogène d'une part et le mélange pris en compte par la méthode de Guo *et al.* d'autre part.

$$\frac{1}{\lambda_{mél}^2} = \sum_i \frac{Y_i}{\lambda_i^2} \quad (2.49)$$

Le figure 19 en échelle semi-logarithmique donne un exemple de prise en compte de l'hydrogène avec le méthane. Une concentration molaire de 80 %, soit 33 % en massique pour ce mélange binaire, influe peu sur la conductivité thermique. Par conséquent, il a été choisi de traiter le mélange en excluant l'hydrogène. Pour cela, une remise à niveau temporaire des fractions molaires est faite sur chaque composé afin d'obtenir une somme de fractions molaires égale à l'unité en absence d'hydrogène. Cela ne concerne que les calculs utilisant la méthode de Guo *et al.*. Les fractions molaires initiales, en incluant l'hydrogène, sont ensuite réutilisées.

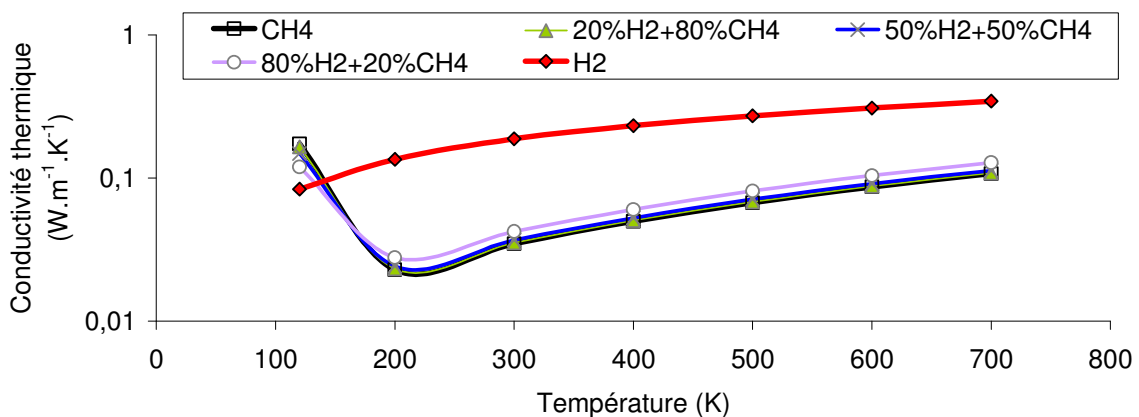


Figure 19. Variation de la conductivité thermique dans un mélange binaire (en mole).

3.5.5. Validation de la méthode utilisée

Plusieurs exemples de validation menés sur la méthode de Guo *et al.* sont présentés ici. La figure 20 illustre les écarts maximums constatés, ici sur le n-butane, par rapport aux

données empiriques [81]. Les écarts se réduisent généralement à plus haute température. C'est justement à partir de 800 K que des produits de pyrolyse apparaissent. Cela permet d'utiliser plus sereinement la méthode de Guo *et al.*

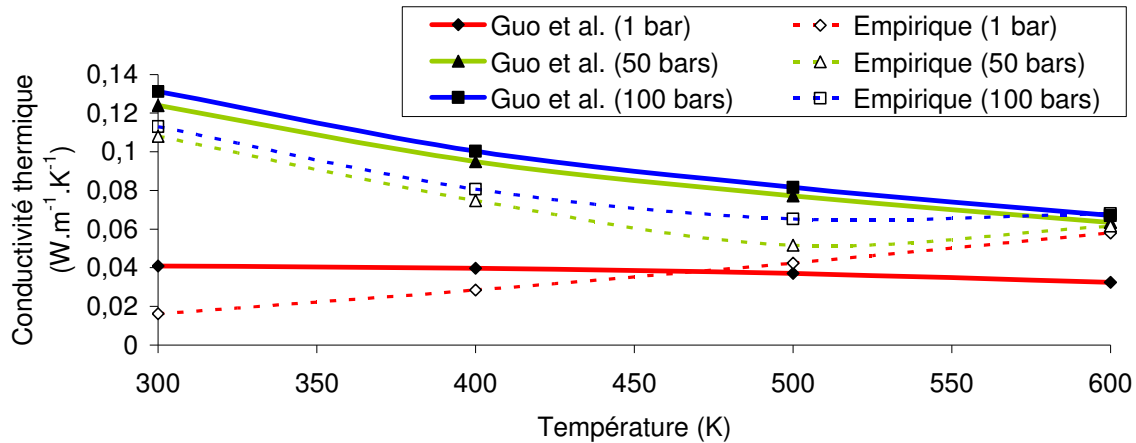


Figure 20. Evolution de la conductivité thermique du n-butane en pression et en température.

La figure 21 montre la bonne adéquation de la méthode choisie sur le n-dodécane malgré des écarts jusqu'à 50 % à 300 K. Le comportement est meilleur à basse pression. Un mélange binaire de méthane et de n-butane est donné en exemple (Figure 22). Les résultats sont satisfaisants bien que l'évolution graphique des courbes diffère quelque peu. Une comparaison avec la méthode de Chung *et al.*, fournie et implémentée par MBDA-France en fin de thèse, montre que le calcul de conductivité thermique est améliorable (Figure 23). La méthode de Guo *et al.* reste limitée et n'est qu'une étape dans la démarche engagée ici puisque l'approche de Chung *et al.* est d'ores et déjà utilisée dans la suite du programme COMPARER. Une étude de sensibilité est proposée au paragraphe 4. Celle-ci montre que la conductivité thermique peut être connue, de façon acceptable pour le projet, à un facteur 5 près.

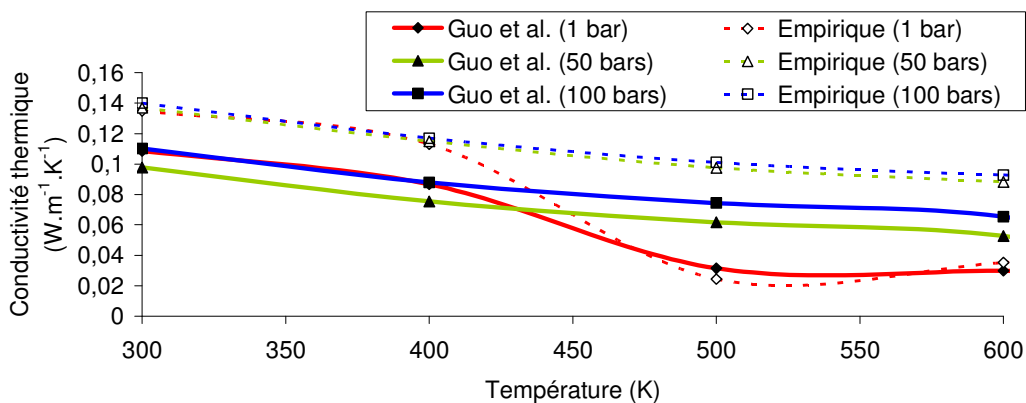


Figure 21. Evolution de la conductivité thermique du n-dodécane en pression et en température.

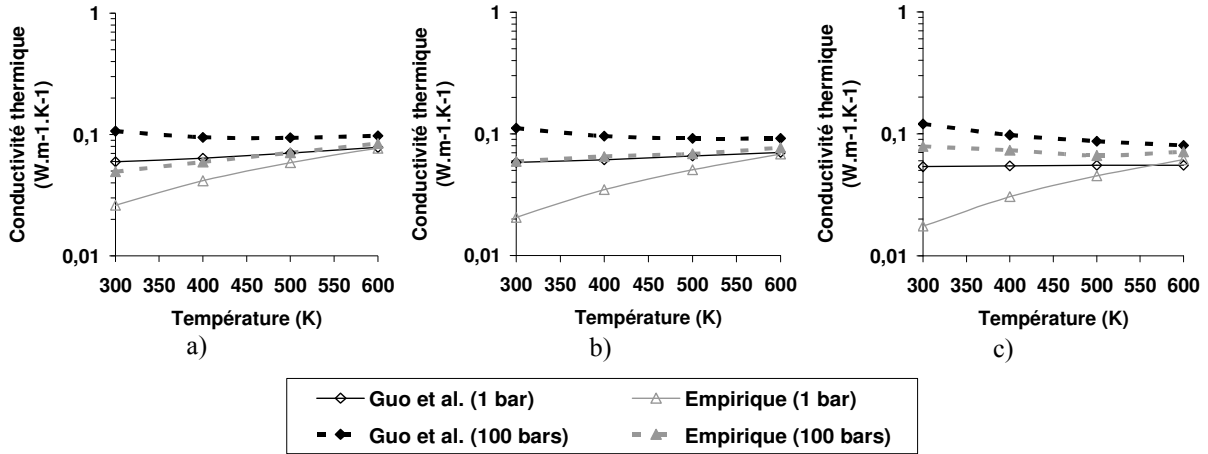


Figure 22. Evolution de la conductivité thermique pour un mélange binaire de méthane et de n-butane en proportion molaire respective de 80%-20% (a), 50%-50% (b) et 20%-80% (c).

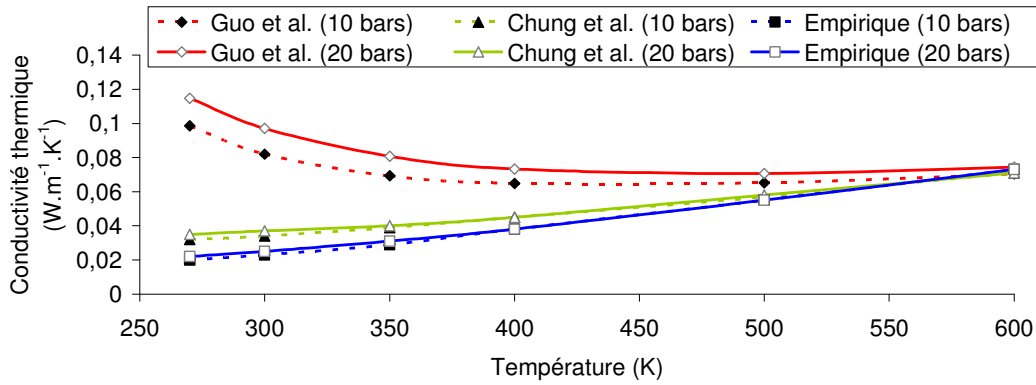


Figure 23. Comparaison sur l'éthane de la méthode de Guo *et al.* à celle de Chung *et al.* et à des données empiriques.

3.6. Viscosité dynamique du mélange de fluides réels

3.6.1. Présentation de la méthode utilisée

Pour ne pas utiliser de loi de mélange sur la viscosité dynamique et pour garder une certaine homogénéité dans les calculs, **la méthode de Guo *et al.* est de nouveau utilisée**³⁴. Celle-ci reste basée sur l'équation de Peng-Robinson (2.50) dont les termes intervenant dans sa résolution sont donnés par les équations (2.51) à (2.62).

$$T = \frac{r_{mél} P}{\mu_{mél} - b'_{mél}} - \frac{a_{mél}}{\mu_{mél} \cdot (\mu_{mél} + b_{mél}) + b_{mél} \cdot (\mu_{mél} - b_{mél})} \quad (2.50)$$

³⁴ Il est possible de citer les méthodes de Chung *et al.* (1988) ou TRAPP (1996) qui traitent également de la viscosité dynamique. Elles ne sont pas utilisées par manque de données bibliographiques.

$$a_{mél} = \sum_i X_i . a_i \quad (2.51)$$

$$b_{mél} = \sum_i X_i . b_i \quad (2.52)$$

$$b'_{mél} = \sum_i \sum_j X_i . X_j \sqrt{b'_i b'_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.53)$$

$$r_{mél} = \sum_i X_i . r_i \quad (2.54)$$

$$a = 0,45724 \times \frac{r_c^2 P_c^2}{T_c} \quad (2.55)$$

$$b = 0,07780 \times \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (2.56)$$

$$b' = b \times \phi(T_r, P_r) \quad (2.57)$$

$$\phi(T_r, P_r) = \exp[Q_2 (\sqrt{T_r} - 1)] + Q_3 (\sqrt{P_r} - 1)^2 \quad (2.58)$$

$$r = r_c \times \tau(T_r, P_r) \quad (2.59)$$

$$r_c = \frac{\mu_c T_c}{P_c Z_c} \quad (2.60)$$

$$\mu_c = 7,7 \times T_c^{-\frac{1}{6}} M^{\frac{1}{2}} P_c^{\frac{2}{3}} \quad (2.61)$$

$$\tau(T_r, P_r) = [1 + Q_1 ((P_r T_r)^{0,5} - 1)]^{-2} \quad (2.62)$$

Les auteurs annoncent une compatibilité de leur méthode avec la phase tant liquide que gazeuse. Les coefficients Q_1 à Q_3 sont calculés d'après des polynômes fonctions du facteur acentrique de Pitzer. Leurs expressions varient selon la valeur de ce facteur ($\omega < 0,3$ ou $\omega \geq 0,3$). La résolution de l'équation cubique donnant la viscosité dynamique est menée comme pour la conductivité thermique.

3.6.2. Modification apportée pour la phase liquide

La méthode proposée par Guo *et al.* ne semble pas adaptée à la phase liquide. Cette dernière est traitée différemment. L'approche de Letsou et Stiel [84] a été utilisée puisqu'elle concerne les liquides à basses ou hautes températures. Son avantage est de ne pas utiliser de loi de mélange sur la viscosité mais seulement sur des grandeurs intermédiaires.

La viscosité dynamique est donnée par la relation (2.63) en 10^{-3} Pa.s. La formulation est similaire au calcul du coefficient de compressibilité notamment. Les paramètres intermédiaires de calcul sont déterminés, d'après la référence [75], par les équations (2.64) à

(2.73). La pression critique du mélange est exprimée ici en atmosphères. La continuité de la viscosité est vérifiée entre les deux méthodes de détermination.

La formulation de Letsou et Stiel utilise la notion de viscosité réduite, elle-même basée sur une observation empirique. En effet, l'écart de viscosité dynamique entre la phase liquide et celle gazeuse ne dépend quasiment pas de la température mais uniquement de la densité en première approche. Des méthodes ont d'ailleurs été développées sur cette notion pour calculer la viscosité d'un fluide ou d'un gaz. Par exemple, la référence [85] semble efficace sur le domaine assez large étudié par les auteurs mais elle ne s'applique pas à la présente étude puisque le cas supercritique n'est pas traité.

$$\mu_{mél} = \frac{1}{\xi_{mél}} \left[(\mu\xi)_{mél}^0 + \omega_{mél} (\mu\xi)_{mél}^1 \right] \quad (2.63)$$

$$\xi = \frac{T_{c,mél}^{\frac{1}{6}}}{M_{mél}^{\frac{1}{2}} \times P_{c,mél}^{\frac{2}{3}}} \quad (2.64)$$

$$(\mu\xi)_{mél}^0 = 0,015174 - 0,02135 \times T_{r,mél} + 0,0075 \times T_{r,mél}^2 \quad (2.65)$$

$$(\mu\xi)_{mél}^1 = 0,042552 - 0,07674 \times T_{r,mél} + 0,034 \times T_{r,mél}^2 \quad (2.66)$$

$$T_{c,mél} = \sum_i X_i \cdot T_{c,i} \quad (2.67)$$

$$T_{éb,mél} = \sum_i X_i \cdot T_{éb,i} \quad (2.68)$$

$$M_{mél} = \sum_i X_i \cdot M_i \quad (2.69)$$

$$\omega_{mél} = \sum_i X_i \cdot \omega_i \quad (2.70)$$

$$Z_{c,mél} = \sum_i X_i \cdot Z_{c,i} \quad (2.71)$$

$$V_{c,mél} = \sum_i X_i \cdot V_{c,i} \quad (2.72)$$

$$P_{c,mél} = \frac{Z_{c,mél} \cdot R \cdot T_{c,mél}}{V_{c,mél}} \quad (2.73)$$

Le calcul des coordonnées critiques d'un mélange est tiré de la référence [75] et il correspond au besoin de la relation (2.63). L'utilisation des lois simples, en particulier (2.67) et (2.73), est discutable. En effet, la littérature relate l'existence de plusieurs points critiques pour un mélange dont plusieurs méthodes de calcul sont proposées. La référence [86] donne un bon aperçu de celles-ci. Par souci de cohérence, celles-ci ne sont pas utilisées, même dans

le reste de la modélisation. Un point critique unique sera donc déterminé pour chaque mélange considéré.

3.6.3. Prise en compte de l'hydrogène

Une vérification a été conduite sur la non prise en compte de l'hydrogène pour savoir s'il est négligeable ou pas. Une loi de mélange issue du code de calcul FYDAT (2.74) permet de considérer l'hydrogène qui est pris en compte par une formule semi-empirique [84] ou par des données expérimentales [84]. Un exemple est donné par la figure 24 pour un mélange binaire méthane-hydrogène. Les barres d'erreurs placées sur le méthane pur sont à $\pm 10\%$. Cela montre que pour un mélange à près de 80 % en mole d'hydrogène, une erreur de 10 % seulement serait commise si cette espèce n'était pas considérée pour le calcul. Cela montre qu'il est possible d'en négliger la contribution. En raison de la difficulté, pour les lois de mélanges, à rendre vraiment compte des spécificités du mélange (interactions entre molécules, co-existence de plusieurs phases), une seconde loi³⁵ (2.75) a été utilisée pour vérifier ce premier résultat. Aucune différence notable n'a été révélée. Cela conforte le premier résultat.

$$\mu_{mél} = \frac{\sum X_i \mu_i M_i^{0,5}}{\sum X_i M_i^{0,5}} \quad (2.74)$$

$$\ln\left(\frac{\mu_{mél} M_{mél}}{\rho_{mél}}\right) = \sum X_i \ln\left(\frac{\mu_i M_i}{\rho_i}\right) \quad (2.75)$$

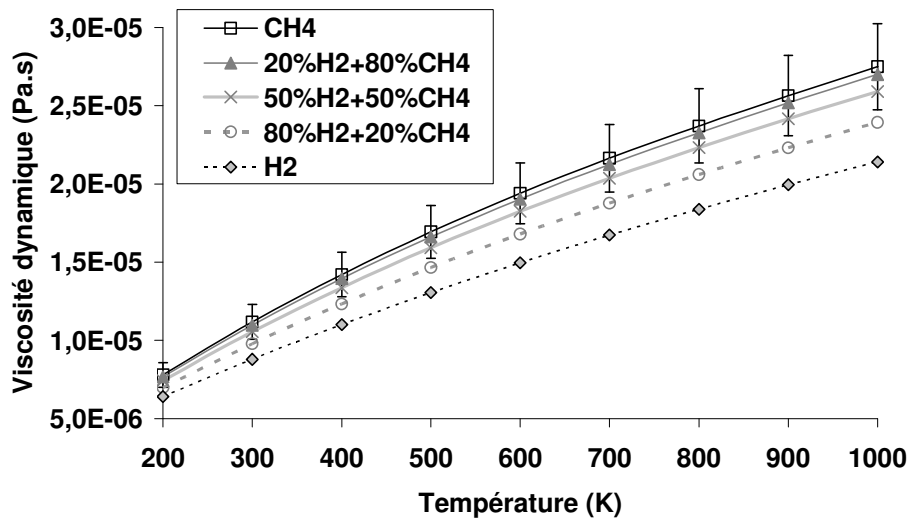


Figure 24. Evolution de la viscosité dynamique d'un mélange binaire hydrogène-méthane (en mole).

³⁵ Cette loi suppose que les interactions moléculaires sont faibles.

3.6.4. Validation de la méthode utilisée

Le calcul de la viscosité dynamique, par les méthodes de Guo *et al.* et de Letsou et Stiel, a été validé au cours de cette thèse. Un point est présenté ici pour donner une évaluation de la précision de la méthode employée. Il est difficile d'obtenir des données de comparaison complètes en raison du manque de données adaptées aux corps purs et aux mélanges, en phase liquide, gazeuse ou bien à l'état supercritique [65],[84],[87]. Les viscosités, pour une pression atmosphérique, ont été comparées principalement à la référence [84]. Il s'avère que la prise en compte du méthane et de quelques composés lourds, comme le n-heptane et le n-octane, est plutôt mauvaise selon la température d'étude.

La figure 25a, en échelle semi-logarithmique, présente des écarts pouvant atteindre un facteur 2 pour le méthane. Un facteur 10 existe même sur les composés lourds (Figure 25b). Pour tous les autres corps purs, les écarts sont généralement inférieurs à 20 % entre les données calculées ici et celles obtenues dans la littérature (Figure 26 et figure 27 par exemple). Cela montre donc qu'en présence marquée de méthane ou de certains composés lourds, la viscosité calculée risque de s'éloigner de celle réelle. Certaines plages de température peuvent donc être moins bien décrites par le code. Une comparaison de la méthode de Guo *et al.* est fournie avec celle de Chung *et al.* dont les données, ainsi que celles empiriques, proviennent de MBDA-France (Figure 28). Cela montre la meilleure adéquation de la méthode de Chung *et al.* qui est désormais celle utilisée pour la suite du programme de recherche COMPARER.

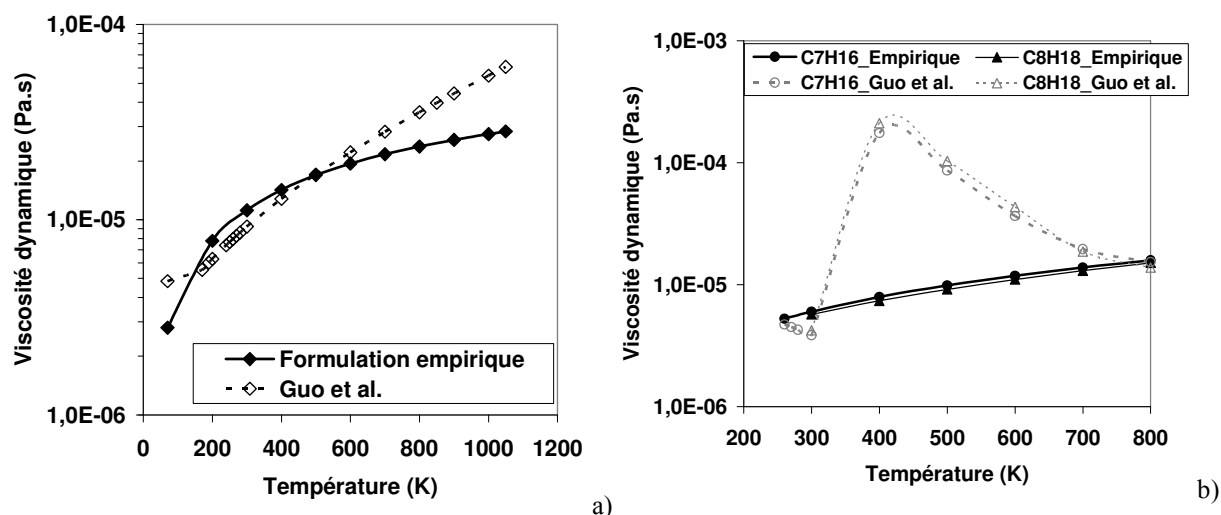


Figure 25. Validation du calcul de la viscosité dynamique du méthane (a), du n-heptane et du n-octane (b) à 1 bar environ.

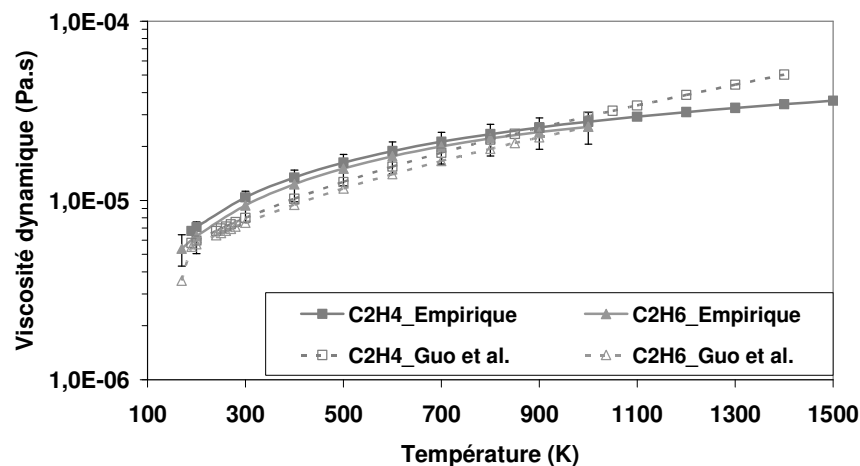


Figure 26. Validation de la méthode de Guo *et al.* Les barres d'erreur sur C_2H_6 empirique sont de $\pm 20\%$.

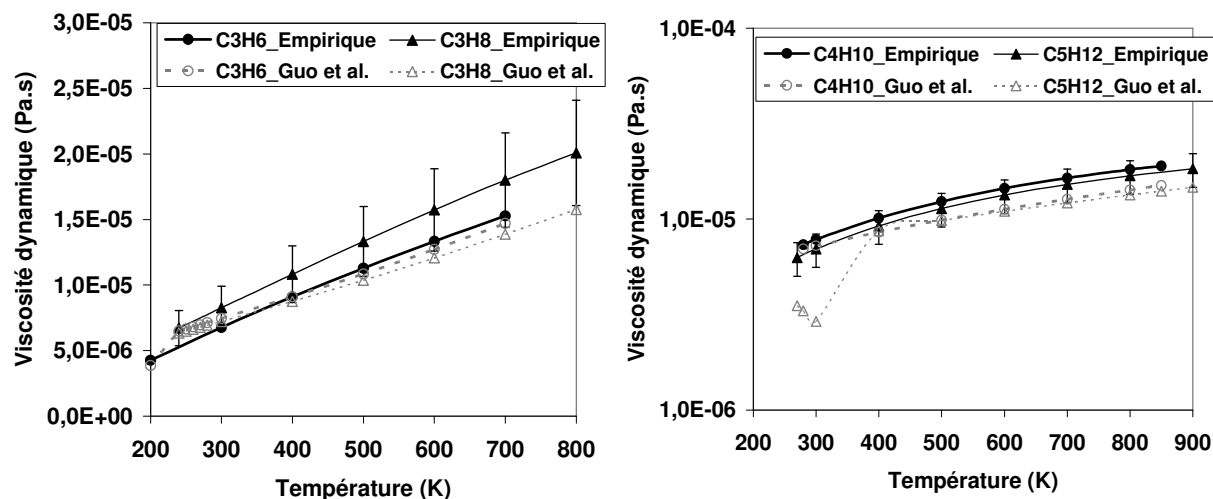


Figure 27. Validation de la méthode de Guo *et al.* Les barres d'erreur sur C_3H_8 et C_5H_{12} empiriques correspondent à $\pm 20\%$.

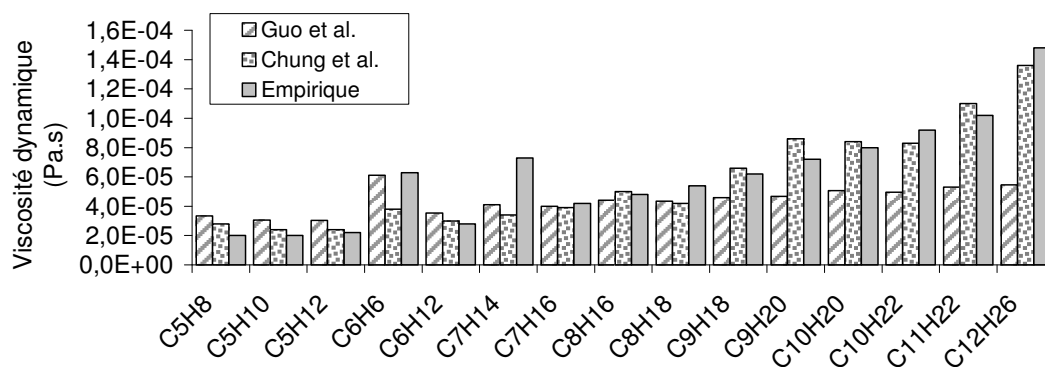


Figure 28. Evolution de la viscosité dynamique des corps purs à 293 K.

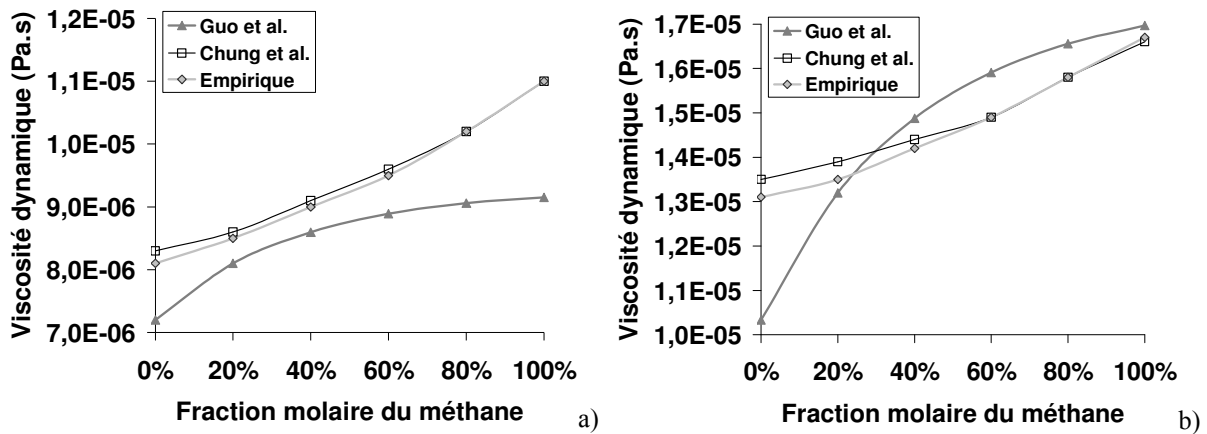


Figure 29. Viscosité dynamique d'un mélange binaire méthane-propane à 298 K (a) et 498 K (b).

Enfin, la figure 29 présente un exemple de mélange binaire (méthane-propane) à 298 K et 498 K. Les allures des courbes, concaves ou convexes, sont tout à fait dissemblables. La méthode de Guo *et al.* ne constitue qu'une première approche. Celle de Chung *et al.* lui a été préférée depuis la fin de la thèse. Les incertitudes liées à Guo *et al.* ne portent pas à conséquence pour le travail présentée ici puisque l'étude paramétrique (paragraphe suivant) montre qu'un facteur 10 est admissible sur la viscosité dynamique.

4. Etude de sensibilité des propriétés du fluide

En raison des nombreuses approximations faites sur le calcul des propriétés physico-chimiques, notamment par les méthodes de Guo *et al.*, une étude paramétrique permet de déterminer la sensibilité du système à ces grandeurs et de conclure sur la précision requise quant aux méthodes de calcul. La viscosité dynamique du fluide et sa conductivité thermique ont donc été multipliées arbitrairement par un facteur 10. L'effet de la viscosité est plus faible que celui de la conductivité thermique mais les deux restent cependant modérés (Figure 30). La température maximale de fluide varie de 11 % pour une conductivité modifiée contre moins de 6 % pour la viscosité. La vitesse du fluide est modifiée en conséquence. La température de paroi chaude variant assez peu en sortie de canal, les écarts constatés sont donc bien dus à la conductivité et à la viscosité. Ce point permet de conclure qu'il peut être acceptable de connaître la viscosité dynamique à un facteur 10 près. Quant à la conductivité thermique, un facteur 5 maximum est acceptable pour limiter les écarts de température à quelques pour-cent. La méthode de Guo *et al.* est donc suffisante pour le projet COMPARER malgré ses imprécisions.

La figure 31 présente les effets d'un doublement de la masse volumique et de celui de la capacité thermique du fluide sur le système. A isodébit, un facteur 2 sur la masse volumique se traduit par une vitesse d'écoulement plus faible (Figure 31a). Les températures de paroi chaude étant supérieure dans ce cas, il est difficile de purement évaluer l'influence de la masse volumique sur la température du fluide mais il semble malgré tout préférable de limiter l'erreur sur cette propriété physique du fluide. En effet, la vitesse du fluide étant plus faible, le coefficient d'échange convectif entre la paroi chaude et le fluide diminue quelque peu par rapport au cas de base. Le flux échangé avec le fluide étant plus faible, la température de paroi chaude à flux incident constant est plus élevée et celle du fluide également.

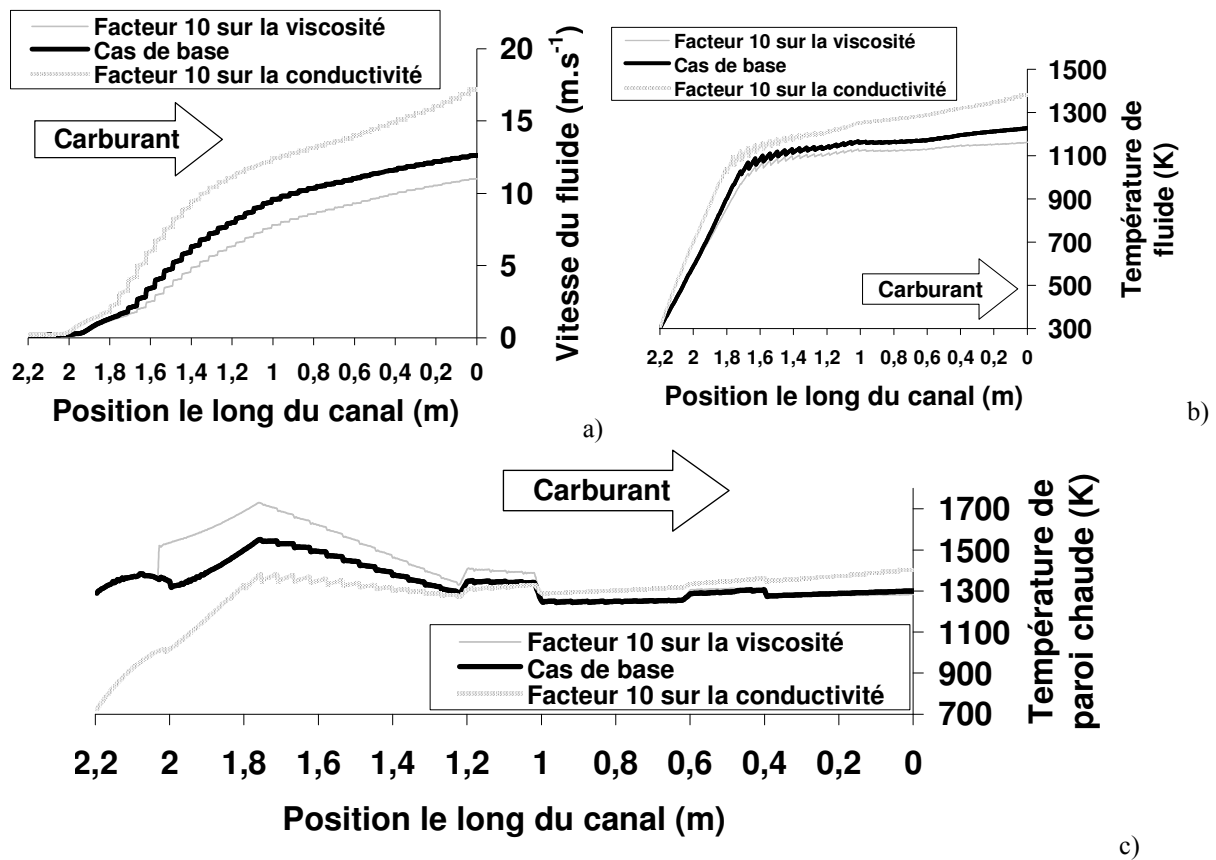


Figure 30. Effet de la viscosité et de la conductivité thermique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).

Concernant le doublement de la capacité thermique, la température du fluide diminue de près de 600 K par rapport au cas de base. Il en va de même pour la paroi chaude. La vitesse du fluide est plus faible car la masse volumique reste plus élevée à température modérée. Ceci est une conséquence de la thermique contrairement au doublement de masse volumique qui joue prioritairement sur l'hydraulique. Cela montre que la capacité thermique doit être connue précisément et cela confirme bien que le refroidissement est meilleur pour une forte capacité thermique.

Pour les applications considérées ici, compte-tenu des incertitudes sur les conditions expérimentales et de l'importance de paramètres thermiques intégrés, les écarts constatés en modélisation ont relativement peu d'effet sur le refroidissement des parois du canal chauffé.

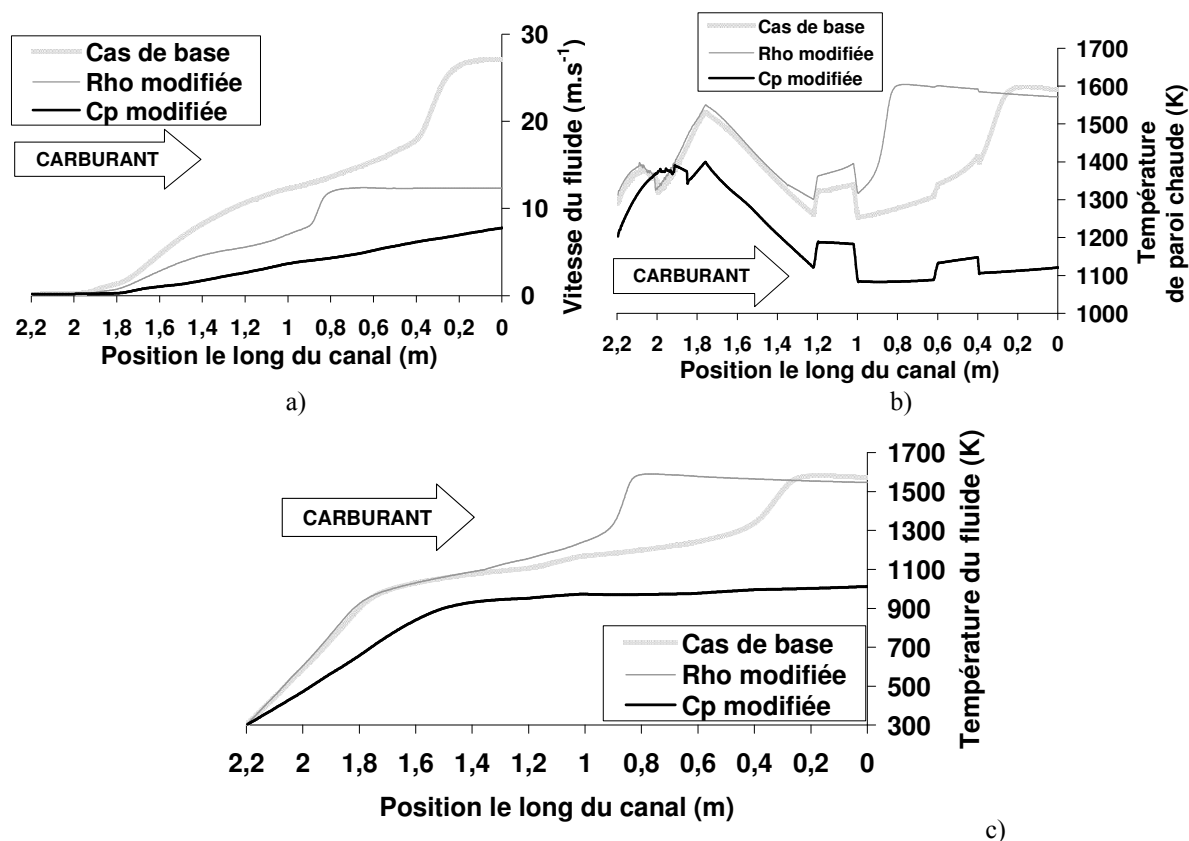


Figure 31. Effet de la capacité thermique et de la masse volumique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).

5. Déroulement du calcul des propriétés du mélange

Le module CARACMEL développé au cours de la thèse est autonome et peut être couplé à tout code de thermique ou de mécanique des fluides. Il est organisé comme suit. La pression et la température du milieu sont données par le calcul de thermique sous NANCY. Un test est effectué sur les espèces pour ne garder que celles choisies préalablement (42 composés). Une remise à niveau des fractions molaires est alors effectuée sur les espèces restantes pour conserver une somme de fractions molaires égale à l'unité. D'après les auteurs du mécanisme de pyrolyse du n-dodécane, la concentration de certaines espèces atteint un maximum de l'ordre de 10^{-9} . Ces corps sont principalement des radicaux libres, des radicaux

libres lumpés³⁶ et des bi-radicaux. De plus, leur formation dure de l'ordre de 10^{-7} s. En prenant l'exemple d'un canal caractéristique de l'étude visée par le projet COMPARER, le temps de séjour y est au minimum de l'ordre de la seconde. Avec des pas d'espace de calcul de quelques millimètres, le temps de séjour par pas d'espace est de l'ordre de 10^{-3} s. Ce temps est tout à fait suffisant pour former les composés à leur concentration maximale. Aussi, les espèces, autres que les 42 retenues, peuvent être supprimées et voient donc "perpétuellement" leur fraction molaire remise à zéro. Cette astuce³⁷ a été utilisée en s'assurant de reformer en même proportion les espèces mises à zéro et donc d'en tenir compte dans l'évolution de la composition du mélange des 42 autres espèces.

Pour chacune des 42 espèces, la température d'ébullition à la pression du système est calculée par l'équation (2.76) et la pression de saturation l'est par (2.77) [72]. Les formules ont été vérifiées sur quelques cas par comparaison à la relation de Clausius-Clapeyron³⁸.

$$T_{éb,i}(P) = \frac{T_{éb,i}(P_{atm}) \times T_{c,i} \times \ln(P_{c,i})}{T_{c,i} \times \ln(P_{c,i}) + (T_{éb,i}(P_{atm}) - T_{c,i}) \times \ln(P)} \quad (2.76)$$

$$P_{sat,i} = P_{c,i} \times \exp\left(1 - \frac{T_{éb}(P_{atm})}{T} \times \frac{T_{c,i}}{T_{c,i} - T_{éb}(P_{atm})}\right) \quad (2.77)$$

Un test permet alors de savoir si chaque espèce est liquide, gazeuse ou supercritique. Pour la phase liquide, la température est inférieure à celle d'ébullition à la pression du système. Si le point critique est dépassé, $P > P_c$ et $T > T_c$, l'état supercritique est atteint. Sinon, la phase est gazeuse. Le code traitant le fluide comme une phase unique, il est impératif de déterminer la phase moyenne en présence. Pour cela, un critère a été choisi. Si une espèce au moins est en phase liquide aux conditions de température et de pression du système, le mélange est traité comme un liquide. Cela revient à supposer le mélange liquide même pour une seule goutte. Dans une application concrète, en vol ou au sol, le fluide est injecté liquide dans un canal chauffé. Si la pression est suffisamment élevée, il passe directement de la phase liquide à l'état supercritique. En effet, l'espèce dont la température d'ébullition est la plus élevée est le n-dodécane (489 K sous 1 atm). Sa température critique

³⁶ Les molécules lumpées (de l'anglais lumped) sont des fragments issus de la pyrolyse.

³⁷ Elle facilite la convergence du calcul sous SENKIN.

³⁸ Celle-ci assimile la vapeur à un gaz parfait et suppose une chaleur latente constante sur la gamme de température étudiée. Elle s'écrit $\ln(P_{sat}/P_0) = \left(M_i \cdot L_v / R\right) \cdot \left(1/T_0 - 1/T\right)$ et permet de déterminer la pression de saturation P_{sat} à une température T donnée d'après celle d'ébullition T_0 à une pression connue P_0 .

est aussi l'une des plus élevées des 42 espèces sélectionnées (659 K). Or, il ne se décompose pas en dessous de 700 K (taux de conversion inférieur à 0,1 % pour des temps de séjours inférieurs à 10 s). La phase liquide est donc quasi exclusivement composée de n-dodécane et le début de la phase supercritique également. Il est donc raisonnable de supposer que s'il reste une seule goutte de liquide, il faut traiter le mélange comme un liquide puisque cette espèce sera *a priori* le n-dodécane, largement majoritaire. Ce choix reste discutable.

0,002 4	0,011 9	0,023 9	0,047 7	0,095 3
0,002 2	0,011 0	0,022 1	0,044 2	0,088 2
0,002 1	0,010 3	0,020 7	0,041 3	0,082 5
0,980 4	0,009 8	0,019 5	0,039 0	0,077 8
0,984 9	0,009 3	0,018 6	0,037 1	0,074 1
0,988 1	0,937 7	0,017 8	0,035 6	0,071 0
0,990 4	0,950 4	0,895 8	0,034 4	0,068 7
0,992 2	0,959 8	0,916 5	0,033 6	0,067 0
0,993 5	0,966 9	0,931 9	0,853 9	0,066 1
0,994 6	0,972 5	0,943 6	0,881 0	0,066 1
0,995 4	0,976 8	0,952 8	0,901 5	0,780 0
0,995 9	0,979 0	0,957 3	0,911 5	0,805 9
0,996 1	0,980 3	0,960 0	0,917 4	0,820 6
0 996 3	0 981 5	0 962 5	0 922 7	0 833 8

Tableau 1. Exemple de valeurs du paramètre $Z^{+(0)}$ des liquides (en haut) et des gaz (en bas) séparés par des barres horizontales [68].

Les températures et pressions réduites sont ensuite calculées pour chaque espèce, ce qui permet d'obtenir les paramètres tabulés $Z^{+(0)}$ et $Z^{+(1)}$. Deux valeurs au maximum peuvent être obtenues pour chaque paramètre puisque la tabulation ne garantit pas d'avoir une grandeur réduite, température ou pression, correspondant exactement à celles du tableau. Une interpolation est nécessaire. Selon la position dans le tableau, par rapport à la ligne de vaporisation de l'espèce, des valeurs peuvent correspondre à la phase liquide et d'autres à celle du gaz (Tableau 1). Les valeurs sont donc testées pour être certain qu'elles correspondent à la phase identifiée plus haut. Pour cela, la valeur limite de 0,5 pour le paramètre $Z^{+(0)}$ est fixée³⁹. Au dessus de cette valeur, pour un liquide, la valeur n'est pas considérée. Il en va de même en dessous pour un gaz. En effet, les liquides ont des valeurs de $Z^{+(0)}$ très faibles qui augmentent près de la transition liquide/gaz et vers les hautes pressions. Cela s'explique par le fait que la loi des gaz parfaits n'est pas adaptée aux liquides. Il faut donc beaucoup la corriger, avec un facteur Z qui est donc assez différent de l'unité, valeur d'un gaz parfait. Cela est vrai pour la phase liquide mais pas pour l'état supercritique dont le comportement s'apparente

³⁹ Les mêmes indices de tableau correspondant sont utilisés pour le paramètre $Z^{+(1)}$.

d'avantage aux gaz sur ce point là. Le code CARACMEL calcule ensuite la masse molaire moyenne du mélange, la capacité thermique isobare, la viscosité dynamique puis la conductivité thermique comme énoncé précédemment.

6. Approche numérique du phénomène de cokage

Le coke, dépôt de carbone, peut avoir deux origines distinctes. La première est due à la formation de coke oxydant (cokéfaction). Les carburants contiennent souvent quelques impuretés diluées (CO , CO_2 , H_2O , Soufre,...) et systématiquement de l'oxygène, quelques pour-cent. Des réactions d'oxydation ont lieu dès 400 K. Pour éviter ce phénomène, des méthodes de désoxygénation existent [88], dont la plus connue mais pas la plus efficace est de faire circuler un gaz neutre comme l'azote au travers du carburant. La formation du coke oxydant s'interrompt dès que la concentration en oxygène tombe à quelques ppm.

La seconde origine du coke est due à la pyrolyse à haute température (cokage). Pour le n-dodécane, cela commence vers 700 K environ et l'importance de ce phénomène dépend du temps de séjour et de la température. Le dépôt de coke peut avoir lieu dans le canal, sur les parois, ou dans les porosités du matériau. Il est impératif de le prendre en compte afin d'en comprendre la formation et de l'éviter ensuite. Le fonctionnement complet du système est pénalisé si le coke bouche les porosités (influence sur le refroidissement par film mince), s'il bouche le canal (perturbation du refroidissement), ou si du dépôt est transporté par l'écoulement jusqu'aux injecteurs (modification de l'injection de carburant dans la chambre de combustion). Les taux de formation des cokes oxydant et pyrolytique sont indépendants.

Des études [27] [41] [90] abordent la quantification des dépôts de coke oxydant et pyrolytique. Ceux-ci sont fonction de la nature du matériau du réacteur, de sa géométrie, des températures et des pressions du système, des quantités de carburant utilisées. Ce point sera abordé expérimentalement dans le chapitre 5 et une étude bibliographique sera proposée (paragraphe 2.2.1.). Pour la modélisation stationnaire, la prise en compte du coke a été testée. Numériquement, du carbone a été enlevé à des espèces comme les radicaux pour former le dépôt tabulé et produire de l'hydrogène. De plus, SENKIN renvoie parfois des fractions molaires négatives, typiquement moins de 1 %, à cause du solveur mathématique utilisé et des erreurs numériques liées à la machine lorsque les vitesses de production ou de disparition d'espèces sont élevées. Ces erreurs correspondant à une certaine masse de carbone et d'hydrogène manquante, la concentration de n-dodécane est alors réduite d'autant afin de

libérer cette matière et d'obtenir finalement un dépôt de l'ordre de $100 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des dépôts pyrolytiques observés dans la littérature [41],[87],[90]. Fréquemment, en équilibrant le bilan de matière, un dégagement d'hydrogène se produit et il se traduit par une augmentation du pic de capacité thermique de l'ordre de $200 \text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ. Cela contribue d'ailleurs à expliquer les écarts de capacité thermique isobare constatés plus haut entre calcul et expérience. Cette prise en compte numérique du coke, qui semble rejoindre les données physiques expérimentales, reste délicate à manier car aucune relation n'existe en théorie. De plus, la dynamique thermique et le régime hydraulique sous NANCY n'ont pas été modifiés pour tenir compte du cokage alors que c'est sur ce point que l'effet est *a priori* le plus marqué. Le coke est traité différemment sous RESPIRE (paragraphe 2.7.5., chapitre 3).

7. Validation du code NANCYNETIK

Le code NANCY a fait l'objet de plusieurs publications en terme de validation et d'utilisation [7],[32],[89]. Le mécanisme de pyrolyse du n-dodécane a été mis au point par le laboratoire DCPR (Nancy-France) en collaboration avec MBDA-France. Il a fait l'objet d'une validation par comparaison à des données expérimentales [47]. NANCYNETIK (développé au cours de la thèse) étant basé sur des éléments validés séparément, il bénéficie de bases solides. Il reste à déterminer la pertinence des résultats obtenus sous NANCYNETIK sur le plan physico-chimique et surtout cinétique. Le comportement purement thermique a été vérifié. Il est en conformité avec NANCY, ce qui permet d'exclure la présence d'erreurs de programmation.

7.1. Aspects physico-chimiques

Les validations menées au paragraphe 3 permettent de mieux connaître les capacités et limites du code. D'autres validations ont été menées par rapport à des propriétés de fluide semi-empiriques tabulées selon les conditions de température et pression. Un exemple est donné à la figure 32. Pour deux cas-test, la conductivité thermique montre, sous NANCYNETIK, un comportement raisonnablement proche des données semi-empiriques. Les écarts sont conformes à ceux évoqués au paragraphe 3.

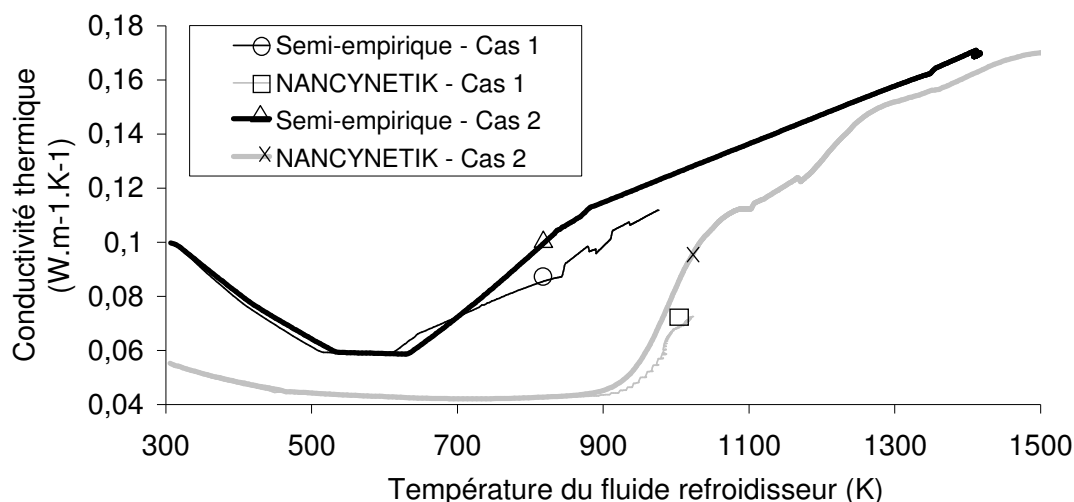


Figure 32. Validation du calcul de conductivité thermique du fluide refroidisseur.

7.2. Aspects cinétiques

Des résultats expérimentaux en régime stationnaire, internes à MBDA-France et réalisés avec le CIAM de Moscou, sont utilisés ici. Deux cas test sont simulés par NANCYNETIK à 50 bars. Le premier cas est un réacteur chimique tubulaire d'un mètre de long avec un débit de $2,8 \text{ g.s}^{-1}$. Le second correspond à une longueur de 2 m et un débit de $0,45 \text{ g.s}^{-1}$. Les réacteurs chimiques en acier sont chauffés symétriquement sur leurs faces externe et chaude. La principale difficulté de cette validation est de pouvoir obtenir exactement les mêmes températures de faces chaude et externe, condition aux limites. Or NANCY, *a fortiori* NANCYNETIK, ne permet pas de spécifier des températures de paroi mais seulement des flux thermiques incidents. De forts écarts sont à noter en figure 33. Les mesures expérimentales nous ayant été fournies en l'état, il est difficile d'y apporter un regard critique, notamment sur la mesure des températures.

La distribution des produits de pyrolyse en sortie de réacteur permet d'évaluer les capacités du code de thèse NANCYNETIK par rapport aux données expérimentales (Figure 34). Les résultats obtenus sont jugés tout à fait satisfaisants compte tenu des écarts de température de faces chaude et externe. Le seul point d'interrogation concerne le cas de calcul numéro 2 pour les espèces C_2H_4 et C_2H_6 . Les valeurs semblent être inversées. Il est connu que le modèle de cinétique utilisé sous-estime les quantités formées de C_2H_4 [55] mais les écarts sont ici plus importants que ceux relevés lors de la validation du modèle. Il est possible que les valeurs de ces deux espèces aient été inversées sur le document technique puisque la mise en page change au niveau des résultats de ce cas-test pour ces deux espèces. Une erreur dactylographique a pu se glisser mais il n'a pas été possible de vérifier cela.

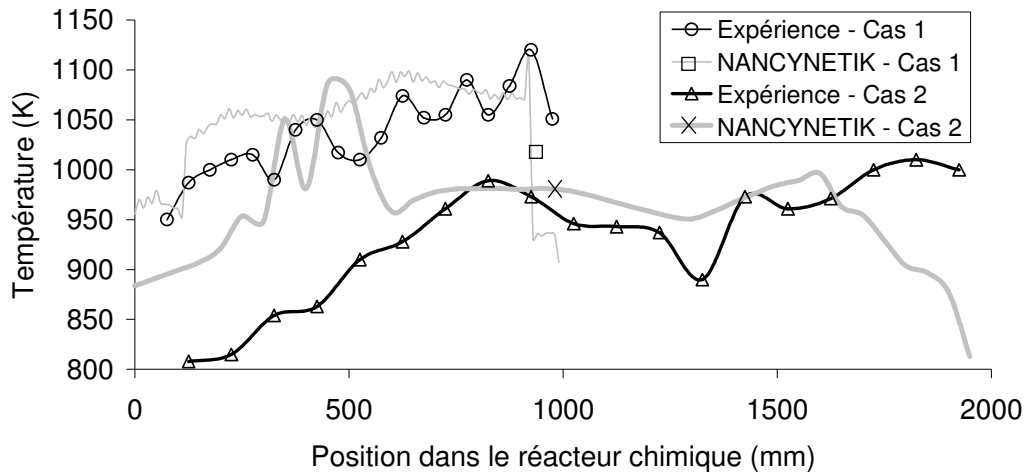


Figure 33. Températures de face chaude des réacteurs expérimentaux et calculés par NANCYNETIK.

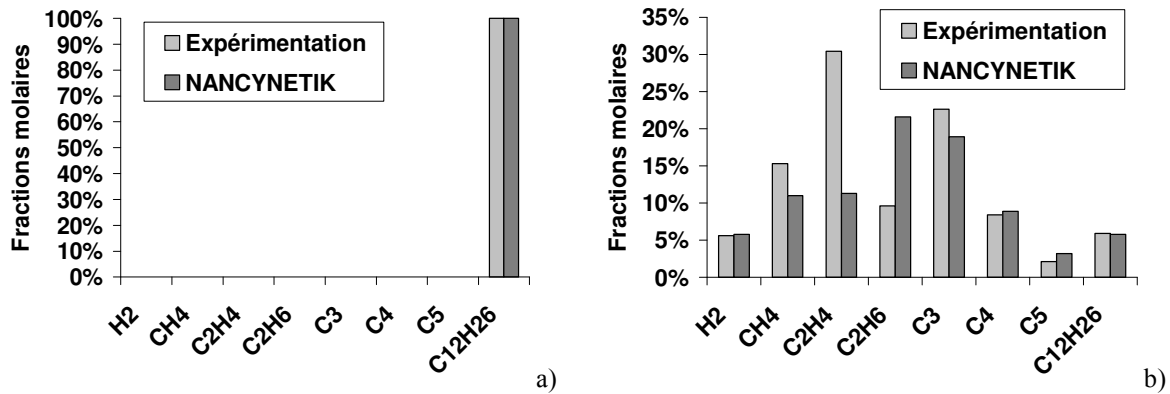


Figure 34. Comparaison des données calculées à celles expérimentales des cas test 1 (a) et 2 (b).

7.3. Aspects calculatoires

Les effets des entretoises sur la mécanique des fluides et la thermique sont globalisés par des formules semi-empiriques. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser un pas de calcul inférieur à la dimension inter-entretoises. SENKIN demande énormément de temps de calcul surtout à partir de 1000 K car les réactions s'emballent et le mélange change rapidement et notablement de composition. Des pas de temps⁴⁰ très courts sont alors nécessaires à SENKIN pour résoudre les équations de cinétique. Il n'est pas envisageable de réduire le mécanisme détaillé de pyrolyse disponible pour le projet COMPARER car cela conduirait à des erreurs fortes selon les auteurs. Le temps de calcul sous NANCYNETIK est un point capital pour en permettre une utilisation fréquente et aisée. Celui-ci doit typiquement être de l'ordre d'une nuit

⁴⁰ L'utilisation de pas de temps malgré le caractère stationnaire des calculs vient du fait que le temps de séjour du fluide par tranche de moteur est communiqué à SENKIN. La résolution de la cinétique a temporellement lieu selon un pas de temps défini.

pour un cas donné. Une première solution pour diminuer le temps de calcul est d'augmenter la valeur du pas d'espace et diminuer ainsi l'utilisation de SENKIN. En effet, l'étape limitante dans NANCYNETIK est la cinétique qui peut nécessiter plusieurs heures pour les décompositions les plus avancées, à hautes températures, tandis que NANCY ne requiert pas plus de quelques secondes par pas d'espace. Cependant, il a été constaté que la précision des calculs se dégrade lorsque le pas d'espace est trop grand.

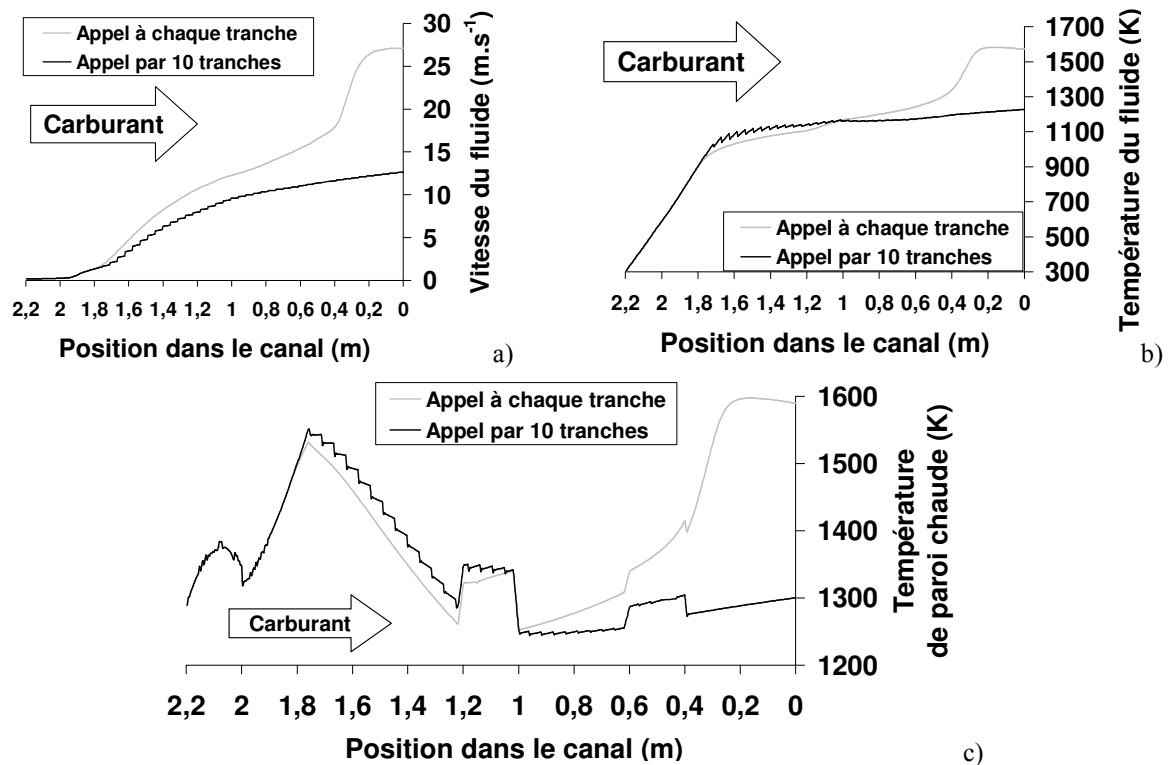


Figure 35. Importance de la fréquence de calcul de la chimie par rapport à la thermique sur la vitesse du fluide (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).

Une seconde solution est donc envisagée pour réduire le nombre d'appels de SENKIN. La figure 35 présente deux calculs, sous NANCYNETIK, obtenus avec un bouclage entre NANCY et SENKIN à chaque pas d'espace, d'une part, et un appel de SENKIN tous les dix pas d'espace d'autre part. Tant que le comportement chimique change peu, de 2,2 m à 1,7 m dans le canal soit 1000 K environ, les deux calculs se superposent. En revanche, dès que la chimie évolue notablement, les différences apparaissent peu à peu, conduisant alors à un très net écart des grandeurs en sortie. A l'abscisse 0 m (sortie du canal), plus de 25 % d'erreur sont possibles sur la température du fluide et celle de la face chaude. Un facteur 2 existe sur la vitesse du fluide. Cela montre à quel point l'effet endothermique du fluide est important sur le système. Cela illustre aussi la raison d'être d'un outil de simulation thermo-cinétique comme NANCYNETIK. Mais l'appel moins fréquent de SENKIN est ici à exclure. Il est impératif

d'assurer un bouclage régulier. **La figure 35c présente des sauts de température brusques caractéristiques de la géométrie interne de la chambre de combustion (accroche-flammes) et liés aux flux thermiques issus de la combustion.**

8. Première utilisation de NANCYNETIK pour le projet

8.1. Calcul du moteur de référence

Un outil de calcul adapté au besoin étant désormais disponible et validé, il est nécessaire d'avoir certaines données numériques sur le système complet pour des conditions de vol hypersonique fixées, du type de celles données en [7]. Ceci permet alors de savoir à quoi s'attendre quant à la composition chimique et la température du fluide au niveau des injecteurs et quant au temps de séjour dans le canal. Deux cas de référence ont été donc définis. Les principales données sont présentées dans le tableau 2. Celles complètes sont fournies en annexe 6.

	Moteur 2.2	Moteur 1.1
Longueur du système	2,2 m	1,1 m
Débit massique	65 g.s ⁻¹	
Pression d'entrée du fluide	35 bars	
Configuration	entretoises	
Point de vol	Mach 6	

Tableau 2. Principales caractéristiques des moteurs de référence.

	Moteur 2.2	Moteur 1.1
Temps de séjour du fluide dans le canal (s)	1,66	1,65
Vitesse maximale (m.s ⁻¹)	27,1	4,1
Reynolds maximal ()	333000	316000
Température maximale de paroi chaude (K)	1598	1455
Température maximale d'hydrocarbure (K)	1584	1022
Capacité thermique maximale du mélange (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	5980	4640
Taux de conversion du n-dodécane	100 %	58,6 %
Proportion du canal parcourue par le fluide à l'état supercritique	91 %	82 %

Tableau 3. Ordres de grandeurs calculés pour les moteurs de référence.

Les évolutions des principaux paramètres le long du moteur calculées pour ces deux cas d'étude sont fournis en annexe 2. Le tableau 3 en rappelle les points importants. La différence

principale entre les deux longueurs de moteur est liée à la température maximale atteinte par le fluide. La pyrolyse résultante est différente et naturellement plus importante à haute température. La capacité thermique isobare n'atteint pas de maximum pour la plus courte longueur de moteur, signe d'une décomposition limitée. Cela se répercute sur la masse volumique du fluide et sur sa vitesse. Ces résultats seront utilisés comme référence pour définir l'expérimentation avec certaines similitudes choisies (chapitre 4).

8.2. Premiers aspects de régulation

Une étude paramétrique a été menée sur le débit de fluide envoyé dans un canal de refroidissement pour voir les effets d'une variation de débit sur la dynamique du système, restant ici en régime permanent (Figure 36). L'effet hydraulique de l'incrément de débit (Figure 36a) se répercute sur la thermique (Figure 36b,c) à cause des échanges convectifs mais l'effet sensible qui s'y oppose est prépondérant. La température du fluide peut augmenter de 200 K pour une diminution de 10 % du débit. Ce point reste à être étudié en régime transitoire pour connaître le temps de réponse des phénomènes notamment.

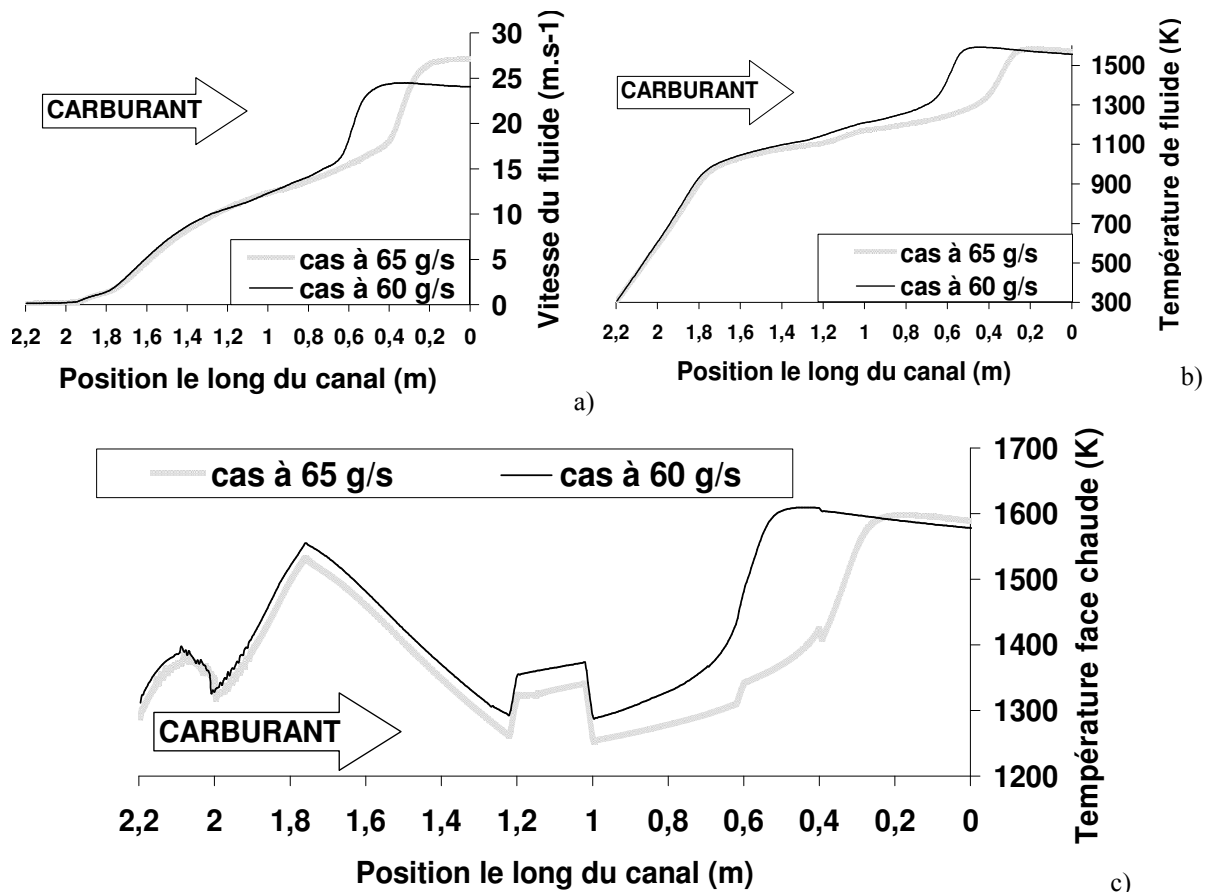


Figure 36. Effets du débit de refroidissement sur la vitesse du fluide refroidisseur (a), sa température (b) et celle de la face chaude (c).

8.3. Limites de la modélisation stationnaire

Le logiciel NANCY, et *a fortiori* NANCYNETIK, ne permet pas de simuler des cas de fonctionnements en transitoire. Cet aspect fait défaut puisque la charge thermique appliquée au canal évolue dans le temps selon la vitesse du véhicule et l'altitude de vol notamment (accélération de Mach 2 à Mach 8 en quelques minutes). De plus, un couplage existe entre le fluide décomposé, sa combustion et donc la charge thermique appliquée au fluide refroidisseur. Les temps caractéristiques du système sont de l'ordre de la milliseconde pour l'écoulement dans la chambre, de la seconde pour l'écoulement dans le canal et de l'ordre de la minute pour la conduction dans les parois. Les temps de réponse de la cinétique chimique et de l'hydraulique à un changement brusque restent à définir. Sur ce point, l'intérêt de la modélisation instationnaire est capital.

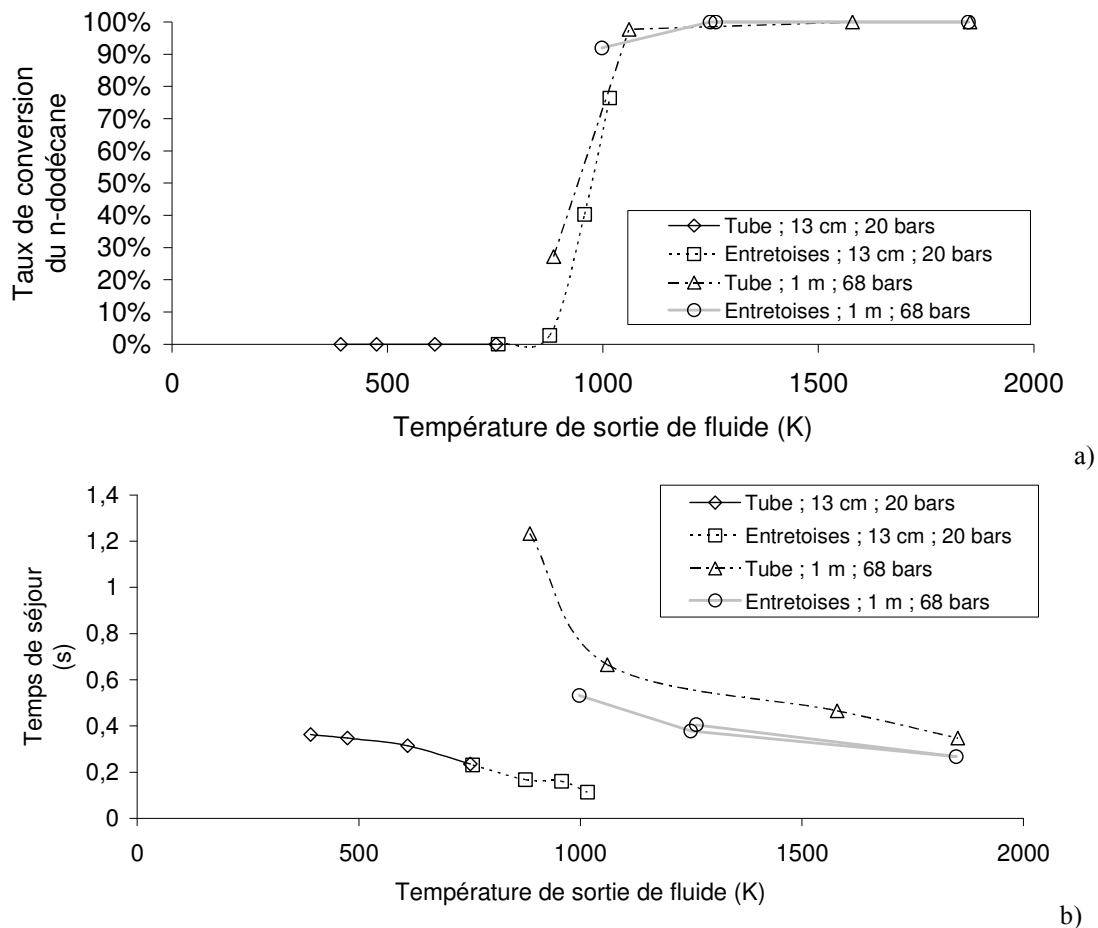


Figure 37. Mise en évidence du caractère prépondérant de la température sur la cinétique chimique (a) par rapport au temps de séjour (b) pour différentes configurations de calcul.

Pour mieux comprendre l'influence du temps de séjour et de la température de fluide sur la cinétique chimique du n-dodécane, deux réacteurs ont été modélisés : un en configuration entretoises, comme le composite réel, et un en configuration tube. Pour chacun des réacteurs,

deux cas tests sont étudiés : réacteur d'un mètre de long à 68 bars d'une part et de 13 cm à 20 bars d'autre part. Pour chacun de ces quatre cas, quatre cas de charge thermique isotherme ont été simulés : températures en face froide de 800 K à 1900 K. Seize cas sont donc disponibles. Le débit de carburant est fixé à 5 g.s^{-1} . Les temps de séjours des différents cas test varient de 0,1 s à 1 s (Figure 37b). Le taux de conversion du n-dodécane semble principalement dépendant de la température du fluide (Figure 37a), au moins jusqu'à 900 K et au-delà de 1100 K. En revanche, entre 900 K et 1100 K, il semble qu'un facteur 10 sur le temps de séjour puisse entraîner une incertitude d'un facteur 2 sur le taux de conversion du n-dodécane (Figure 37a). Cela a été également constaté au paragraphe 2.1. Considérer le mélange à l'état stationnaire peut donc poser des problèmes dans le cas de variations de débit puisque le temps de séjour peut alors influencer sur la pyrolyse. Un premier lien apparaît donc ici entre modélisations stationnaire et transitoire.

9. Relations entre décomposition et combustion du fluide refroidisseur

La pyrolyse du n-dodécane produit des espèces plus légères et souvent plus énergétiques que lui-même puisque la chaleur emmagasinée par la réaction endothermique se retrouve sous forme chimique. La nature du fluide étant différente, sa combustion est modifiée. Si l'hydrogène a un excellent délai d'auto-inflammation⁴¹, le dodécane pur se révèle assez mauvais, plus de 1000 fois plus long que celui de H_2 . En terme d'enthalpie de combustion, l'hydrogène a la plus forte mais ce composé est produit en faible quantité lors de la pyrolyse. La combustion du fluide pyrolysé génère le flux thermique appliqué sur le canal de refroidissement qui est lui-même responsable de la décomposition du fluide. Il est donc primordial d'étudier ce point. Cela s'inscrit dans une démarche plus globale de prise en compte des phénomènes. Ce point peut permettre d'améliorer les simulations en ne tabulant plus le flux thermique issu de la chambre de combustion mais en le calculant. Surtout, cette relation composition-combustion fait partie du cœur de l'étude du projet COMPARER. Afin de caractériser la capacité à brûler du fluide, dans une optique de contrôle moteur, il est nécessaire de mettre au point une méthode. Celle-ci doit permettre de mesurer un ou plusieurs

⁴¹ Le délai d'auto-inflammation est défini dans la thèse comme le temps nécessaire pour que la température du mélange augmente de 400 K par rapport à la température initiale. Plusieurs définitions de ce délai d'allumage existent cependant selon le mode de calcul. Il peut par exemple correspondre au temps d'apparition de la concentration maximale du radical OH.

paramètres directement liés à la combustion. Si l'idéal est de connaître la composition chimique du fluide injecté, aucun moyen de mesure actuel ne semble convenir, en terme de temps de réponse, d'encombrement et de robustesse notamment. L'identification d'un critère de combustion et sa mise en relation avec la composition chimique permettront alors d'orienter les recherches sur une méthode de mesure.

9.1. Critère d'auto-allumage

Il est nécessaire d'enflammer le mélange dans la partie amont de la chambre de combustion afin de s'assurer que la combustion soit terminée avant la sortie en plan 4. Plusieurs critères d'auto-allumage peuvent être proposés. Un premier critère admis en aéronautique est de pouvoir allumer le mélange air/carburant dans les dix premiers pour-cent de la longueur de la chambre de combustion. La chambre du moteur de référence ayant une longueur de 2,2 m, il est souhaité enflammer le mélange dans les vingt-deux premiers centimètres. Le cas supersonique étant le plus pénalisant pour la combustion, Mach de vol supérieur à Mach 6, seul ce cas sera abordé. Si l'allumage a toujours lieu dans cette portion de la chambre en supersonique, la combustion subsonique ne posera pas de problème. Les vitesses maximales dans une chambre de combustion supersonique peuvent atteindre 2000 m.s^{-1} (pour un nombre de Mach de vol de 12). Le délai d'auto-allumage maximal correspondant aux 22 cm de chambre est donc de : $\frac{0,22}{2000} = 0,11 \text{ ms}$. Ce délai d'auto-inflammation inférieur à 0,1 ms doit donc être obtenu quelle que soit la composition du mélange injecté.

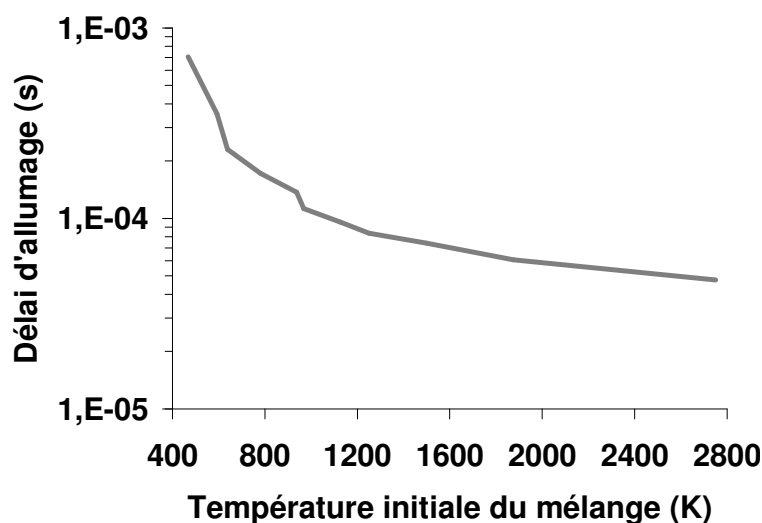


Figure 38. Délai d'auto-allumage expérimental déduit des mesures de températures.

Une autre technique a aussi permis d'établir un délai d'auto-allumage de référence. D'après des valeurs expérimentales de vitesse de l'air en entrée de chambre de combustion et avec la mesure de température de points chauds en plan 2, il est possible de tracer le délai d'auto-inflammation en fonction de la température. A partir de 1000 K, il apparaît que le délai d'auto-allumage est pratiquement indépendant de la température et se situe autour de 0,1 ms (Figure 38). Cette valeur est celle choisie pour l'étude.

Un témoin d'allumage, le délai d'auto-inflammation, est identifié. Pour celui-ci, une valeur de 0,1 ms est proposée pour servir de critère de bon allumage. Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer ce paramètre pour le mélange de pyrolyse complet. Or, aucun mécanisme de combustion n'a été identifié dans la littérature pour l'ensemble des espèces chimiques produites par la décomposition du n-dodécane. Des lois semi-empiriques existent pour des mélanges binaires mais pas pour des mélanges complexes de plusieurs dizaines de composés [91]. Une autre solution est donc à mettre en place. Davidenko *et al.* [92] ont par exemple montré pour un statoréacteur d'essai, utilisant du méthane et de l'hydrogène, qu'il existait une fraction massique maximum de méthane au-dessus de laquelle le mélange ne peut pas être allumé en moins de 0,1 ms. En effet, pour des mélanges contenant plus de 80 % de méthane, en masse, les délais d'auto-inflammation sont supérieurs à 0,1 ms malgré l'excellent délai d'auto-allumage de l'hydrogène. En partant de cette constatation, il a été décidé de chercher s'il était possible de définir une concentration minimum, ou maximum selon l'espèce, d'un composé pour lequel le délai d'auto-allumage serait inférieur à 0,1 ms. Par exemple, il est peut-être possible de déterminer que pour toute composition, 20 % en masse d'hydrogène permet de satisfaire au critère; ou qu'à l'inverse, toute concentration en CH₄ inférieure à 80 % en masse remplit le critère.

9.2. Délais d'auto-allumage de plusieurs corps purs et mélanges

La détermination des délais d'auto-allumage s'impose pour le plus grand nombre possible d'espèces afin de vérifier sur des mélanges que l'idée présentée plus haut est applicable. La figure 39 présente les délais d'auto-inflammation de plusieurs corps en fonction de la température initiale du mélange, température d'injection dans le moteur, à une pression de 1 atm⁴². Une richesse⁴³, equivalence ratio en anglais, de 1 est supposée pour tous

⁴² En pratique, des pressions de 0,5 bars à 2 bars sont atteintes dans la chambre de combustion selon le régime.

⁴³ La richesse d'un mélange réactif est le rapport de la masse de combustible sur celle de comburant sur ce même rapport considéré à la stoechiométrie.

les mélanges. Le logiciel SENKIN est utilisé avec le modèle de combustion GRIMECH 3.0 [93] pour déterminer les délais d'auto-allumage. Il serait aussi possible de le calculer grâce à PREMIX⁴⁴.

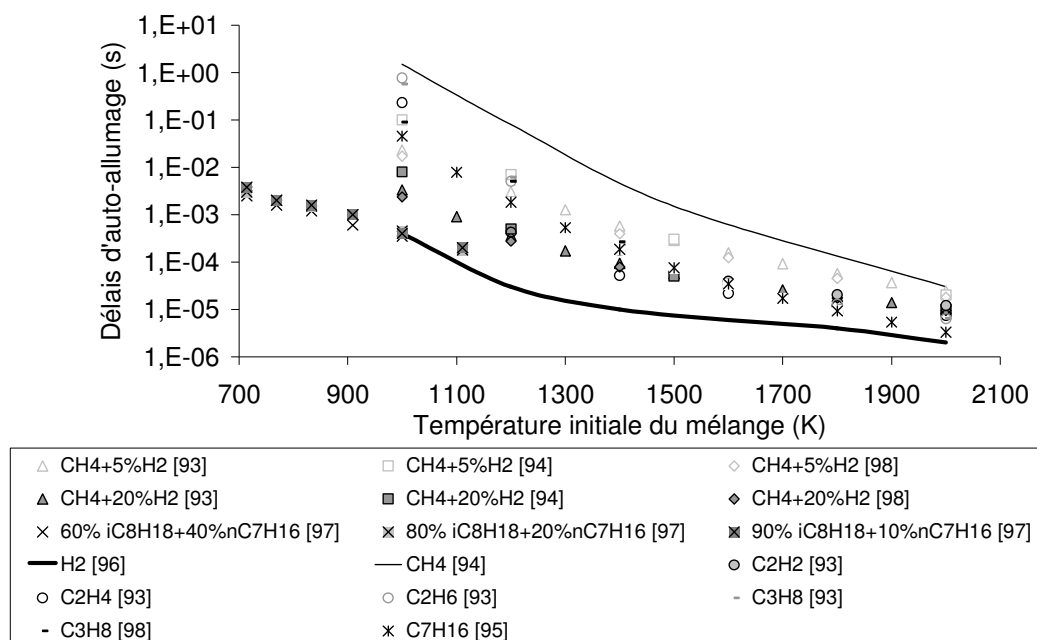


Figure 39. Délais d'auto-allumage de différents mélanges air/carburant à 1 atm en fonction de leurs températures initiales.

Les résultats de Davidenko *et al.* [94] sont présentés pour 4 mélanges CH₄/H₂. Les résultats obtenus pour l'heptane l'ont été par des formulations semi-empiriques proposées par Colkett et Spadaccini [95]. Les données expérimentales sur le dihydrogène pur sont tirées de la référence [96]. Les trois mélanges d'iso-octane et de n-heptane sont des données expérimentales [97]. Enfin, le mécanisme de combustion du CER de San Diego [98] a été utilisé afin de déterminer les délais d'auto-inflammation du propane et de deux mélanges de CH₄/H₂ pour les comparer avec les résultats de Davidenko *et al.* et avec ceux obtenus par GRIMECH 3.0.

Les modèles de combustion, GRIMECH 3.0 et CER San Diego, sont largement utilisés et ont été validés. Malgré tout, jusqu'à un facteur 5 est observable entre leurs valeurs et les données de Davidenko *et al.*. Cette différence entre modèles est probablement due aux conditions expérimentales qui ont permis de les élaborer. Le mécanisme du CER San Diego est basé sur une chimie de flammes produite en tube à choc. Les auteurs de GRIMECH

⁴⁴ Avec PREMIX, le délai d'allumage correspond au moment où la concentration en radicaux OH est maximum.

précisent que le mécanisme a été conçu spécialement pour le méthane et le gaz naturel. Son utilisation pour d'autres composés est à éviter car les schémas réactionnels n'ont pas été optimisés pour d'autres corps. Cela montre tout de même qu'une précision inférieure à un facteur 5 est difficile à obtenir.

Toutes les espèces étudiées⁴⁵ ont un comportement intermédiaire entre le dihydrogène et le méthane. Cela semble être applicable à toutes les espèces produites par la pyrolyse du n-dodécane bien qu'elles n'aient pu toutes être considérées. Ainsi, pour tout mélange comportant 20 % de dihydrogène au minimum en masse, le délai d'auto-allumage devrait être inférieur à 0,1 ms quelles que soient les espèces présentes. Mais la production d'hydrogène est limitée et une concentration de 20 % en masse est impossible, quelques pour-cent tout au plus. La part d'hydrogène en masse contenue dans le n-dodécane est de 15,3 %. Ainsi, d'autres espèces chimiques doivent compenser le manque d'hydrogène pour respecter le critère fixé sur l'allumage du mélange. Une condition sur la composition du fluide devient donc nécessaire à mettre en place pour respecter le critère sur le délai d'auto-allumage.

9.3. Relation entre le critère temps et la composition chimique

Le méthane apparaît comme étant le plus "retardateur" de réaction d'après la figure 39. Cela veut dire qu'il "défavorise" le démarrage de la réaction de combustion. A l'inverse, l'hydrogène est le plus "promoteur" des molécules puisque son délai d'auto-allumage est l'un des plus courts. La définition de deux catégories d'espèces est alors proposée en relation avec le critère d'auto-allumage identifié au paragraphe précédent. Celles permettant de diminuer le délai d'auto-inflammation sont appelées promoteurs de réactions de combustion. Les autres, augmentant le délai, sont des retardateurs. La courbe du mélange CH₄/H₂ en proportion massique 80/20 étant la référence, les espèces présentant un délai d'auto-allumage inférieur à celui-ci sont définies comme promoteurs. Cela reste approximatif car une espèce peut être promoteur ou non selon la température. De plus, les espèces supposées "promotrices" ont des délais d'auto-allumage moins intéressants que celui de l'hydrogène. Elles ne peuvent donc pas jouer un rôle aussi positif en terme de combustion. Une proportion *a priori* supérieure de promoteurs devrait être nécessaire pour compenser leurs délais d'auto-allumage plus faibles.

⁴⁵ Mis à part les radicaux qui présentent d'excellents délais d'allumage mais dont la durée de vie et leur faible quantité en sortie de canal ne semblent *a priori* pas leur permettre de jouer un rôle déterminant.

	Moteur 1,1	Moteur 2,2
Hydrogène (H ₂)	1,08E-01	3,82E-01
Méthane (CH ₄)	1,03E-01	3,95E-01
Acétylène (C ₂ H ₂)	1,86E-04	1,41E-02
Ethylène (C ₂ H ₄)	1,47E-01	2,99E-02
Ethane (C ₂ H ₆)	1,94E-01	2,07E-03
Propène (C ₃ H ₆)	1,46E-01	1,50E-03
Propane (C ₃ H ₈)	2,05E-02	6,06E-09
Butène (C ₄ H ₈)	8,47E-02	4,25E-04
Butane (C ₄ H ₁₀)	6,37E-03	1,94E-06
C ₅ H ₈	9,85E-03	2,87E-06
Cyclopentane (C ₅ H ₁₀)	1,89E-02	2,31E-06
Pentane (C ₅ H ₁₂)	3,59E-03	5,54E-09
Benzène (C ₆ H ₆)	1,13E-03	8,44E-02
C ₆ H ₁₀	4,69E-03	2,49E-08
Cyclohexene (C ₆ H ₁₀)	5,06E-05	2,45E-02
Hexa-1,5-diène (C ₆ H ₁₀)	4,12E-03	4,77E-08
Hex-1-ène (C ₆ H ₁₂)	8,31E-03	8,63E-08
n-Hexane (C ₆ H ₁₄)	2,99E-03	4,13E-11
C ₇ H ₁₂	1,08E-48	5,28E-02
Hept-1-ène (C ₇ H ₁₄)	4,98E-03	1,58E-16
n-Heptane (C ₇ H ₁₆)	1,71E-03	2,42E-57
C ₈ H ₁₄	7,38E-02	8,57E-08
C ₈ H ₁₄	2,60E-07	1,00E-02
Oct-1-ène (C ₈ H ₁₆)	3,53E-03	6,06E-13
n-Octane (C ₈ H ₁₈)	1,81E-03	1,10E-15
C ₉ H ₁₆	7,57E-04	1,37E-10
Non-1-ène (C ₉ H ₁₈)	2,23E-03	1,60E-14
n-Nonane (C ₉ H ₂₀)	1,49E-03	8,96E-58
Déc-1-ène (C ₁₀ H ₂₀)	1,54E-03	7,15E-19
n-Dodécane (n-C ₁₂ H ₂₆)	4,14E-02	0,00E+00

Tableau 4. Composition (fractions molaires) du fluide refroidisseur calculée sous NANCYNETIK en sortie de canal pour les deux moteurs long et court (paragraphe 8.1. du chapitre 2).

Les compositions en sortie de canal des moteurs de référence sont utilisées (Tableau 4). Dans un premier temps, il est proposé de considérer H₂, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆ comme des promoteurs et CH₄, C₃H₆ et C₃H₈ comme retardateurs. Pour ce classement d'espèces, seules celles dont le délai d'auto-allumage est disponible sont considérées. D'autres espèces sont présentes en plus grandes quantités mais le manque de données à leur propos ne permet pas de les situer sur la figure 39. Les espèces majoritaires, cellules en gris, représentent plus de 90 % du mélange en fraction molaire mais les espèces dont il est possible de calculer les délais d'auto-inflammation ne représentent que 75 à 80 % du mélange en moles selon le moteur

(Tableau 5). Les noms des retardateurs ont été surlignés en gris foncé et ceux des promoteurs en gris clair. Le tableau 5 donne la somme des fractions massiques de toutes ces espèces.

	Moteur 1,1	Moteur 2,2
Somme des fractions molaires des espèces majoritaires	0,937	0,996
Fraction massique "Retardateurs légers"	0,192	0,275
Fraction massique "Promoteurs"	0,225	0,088

Tableau 5. Quantités de promoteurs et retardateurs dans le mélange en sortie de canal.

Pour le moteur court, la fraction massique de promoteurs est de 22 %. La part des non promoteurs identifiés n'étant que de 19,2 %, une grande partie du mélange n'a pas été prise en compte. Cela est dû aux espèces lourdes qui seront à classer parmi les non promoteurs. Au pire, si le reste n'était composé que de non promoteurs, les promoteurs seraient en quantité suffisante pour satisfaire au critère de 0,1 ms. En revanche, le moteur long est assez loin de répondre au critère puisque les promoteurs ne représentant que 8,8 % du mélange en masse. Il faudrait donc que les espèces non prises en compte soient plutôt promotrices. Rien ne permet donc de statuer sur ce dernier cas par manque de données. Mais cette tendance différente selon le moteur peut cacher l'existence d'un optimum de composition. En effet, la température en sortie de canal du moteur court est de 1020 K contre 1550 K contre le plus long. Il est intéressant de voir si limiter la température permet d'augmenter la part de promoteur.

9.4. Existence d'un optimum de composition

Lorsque la température du fluide est élevée, le taux de décomposition s'accroît et la production molaire d'hydrogène aussi. Cependant la proportion en masse d'hydrogène peut diminuer. Il est intéressant de revenir sur la figure 141 (Annexe 2). Vers la fin du canal, la concentration en éthylène diminue, voire disparaît, alors qu'elle atteignait un maximum environ 40 cm avant la sortie du canal, température de fluide de 1300 K environ en ce point. Il semble donc préférable de limiter la température du fluide en sortie de canal pour rester dans cette gamme de température et maximiser ainsi la concentration en éthylène, composé promoteur de réaction plus lourd que l'hydrogène. De plus, limiter la température vers 1300 K permet de conserver un coefficient d'échange convectif maximum, idéal pour mieux refroidir les parois chaudes. C'est également vers 1300 K que la capacité thermique du mélange atteint un palier après avoir montré un pic maximum.

9.5. Recherche d'autres critères, d'allumage ou de combustion

D'autres grandeurs, autres que le délai d'auto-inflammation, peuvent être mises en relation avec la composition du mélange; par exemple la vitesse fondamentale de flamme laminaire, la température adiabatique de flamme, la température d'auto-inflammation, les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité⁴⁶ (respectivement LII et LSI), le pouvoir calorifique⁴⁷ inférieur (enthalpie de combustion) et celui supérieur (respectivement PCI et PCS). Plus généralement, un hydrocarbure doit respecter plusieurs règles afin d'être qualifié de "facilement inflammable" [99]. Certaines grandeurs peuvent être écartées rapidement. Par exemple, la température adiabatique de flamme est à exclure puisqu'elle ne représente pas la capacité à brûler. Les espèces H_2 , CH_4 et C_2H_2 présentent des températures respectives de 2383 K, 2227 K et 2540 K [91] alors que ces valeurs ne correspondent pas à l'inflammabilité des espèces. De même, le PCI et la PCS ne sont pas représentatifs de la capacité à brûler des espèces mais seulement de la quantité d'énergie libérée une fois celles-ci brûlées. Or, l'objectif ici n'est pas de savoir si le mélange brûlera beaucoup mais seulement si il brûlera. En outre, le méthane présente un PCI massique de l'ordre de 50 MJ.kg^{-1} [91] contre 47 MJ.kg^{-1} pour l'éthylène qui brûle pourtant mieux, le PCI de l'hydrogène étant de 120 MJ.kg^{-1} . Une relation directe n'existe donc pas entre le PCI et la capacité à brûler des corps purs. L'énergie spécifique du carburant n'apporte rien de plus puisqu'elle est basée sur le PCI; les enthalpies de vaporisation des composés non plus.

$$LI = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{LI_i}} \quad (2.78)$$

Les limites d'inflammabilité, hautes et basses, des mélanges peuvent être un paramètre à suivre. La loi de Le Chatelier (2.78) est utilisée pour les déterminer [91] [100]. Ces limites LI_i de chaque espèce dépendent, pour chaque corps pur, des autres composés en présence, des conditions de température et de pression, de la quantité d'oxygène dans l'air [101]. Aux basses pressions, en dessous de la pression atmosphérique, la LII augmente et la LSI diminue [91]. Les limites se rejoignent pour donner un mélange ininflammable pour une faible pression. Aux pressions élevées, les limites ne s'écartent pas forcément et peuvent même être

⁴⁶ Elles caractérisent la teneur minimum (LII) et maximum (LSI) de combustible par rapport au comburant pour qu'une réaction de combustion soit possible. En dehors de ce domaine d'inflammabilité, la combustion est exclue.

⁴⁷ Le pouvoir calorifique massique ou molaire d'un combustible à la température T est égal à la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'un kilogramme ou d'une mole de combustible. L'eau formée pendant la combustion est condensée, à la température T, pour le PCS et gazeuse pour le PCI.

réduites. La LII s'abaisse et la LSI augmente quand la température initiale augmente. Une relation linéaire existe entre la LII et la température. La LSI augmente si le mélange oxydant augmente, et vice-versa. Les LII de quelques corps purs sont présentés en annexe 7. L'éthylène présente une LII plus haute que l'éthane alors que sa combustion est meilleure en terme de délai d'auto-inflammation. Jabbour [102] [103] montre que les limites d'inflammabilité sont des critères insuffisants pour caractériser la capacité à brûler. Il semble donc inutile de poursuivre leur étude dans le but de mettre en relation composition et combustion. L'énergie minimum d'allumage du mélange peut également être un critère pour caractériser la combustion du fluide pyrolysé mais il ne semble pas pertinent d'après le tableau 6. En effet l'éthane, bon inflammateur, possède la même énergie que le propane, moins bon.

Si plusieurs critères semblent donc exister, il est important d'en choisir un, le plus représentatif possible du mélange. S'ils ne sont pas en contradiction, ils sont probablement à nuancer. D'après le délai d'auto-allumage, l'éthylène est meilleur que l'acétylène, respectivement $7,44 \cdot 10^{-6}$ s contre $1,2 \cdot 10^{-5}$ s à 2000 K. En revanche, la vitesse fondamentale de flamme laminaire est respectivement pour ces deux espèces de 68 cm.s^{-1} et 144 cm.s^{-1} [91]. La LII confirme cela, 3,1 % et 2,5 % respectivement. La vitesse fondamentale de flamme évolue dans le bon sens avec la température puisqu'elle augmente.

Puisque les objectifs identifiés de mesure du projet COMPARER sont le débit et la caractérisation chimique du carburant à l'injection, l'étude de la combustion s'associe directement à ce deuxième point. La caractérisation de la capacité à brûler du fluide pyrolysé a fait l'objet d'une communication dans une conférence internationale [105].

Composés chimiques	Energie minimum d'allumage (mJ)
Hydrogène	0,016
Méthane	0,28
Ethylène	0,082
Ethane	0,25
Propane	0,25
Benzène	0,20
n-Hexane	0,24

Tableau 6. Energie minimum d'allumage de différents mélanges à richesse 1 [104].

Il serait aussi intéressant de pouvoir évaluer comment brûlera le fluide. L'utilisation du PCI par exemple peut permettre d'évaluer la quantité de chaleur dégagée, donc la poussée et

les flux thermiques à évacuer. Ceci est un point supplémentaire d'étude. Vérifier que le mélange peut brûler est aussi essentiel. A titre d'exemple, d'après la formule de Le Chatelier, la LII vaut 3,62 % en volume pour un mélange type en sortie de canal, moteur de référence de 2,2 m de long, et la LSI 20,31 %. Dans le cadre d'une combustion complète non équilibrée, réaction complètement déplacée des réactifs aux produits, le rapport stoechiométrique⁴⁸ pour le n-dodécane vaut 15 (2.79). Pour obtenir⁴⁹ une richesse de 1, le débit d'air pour le moteur de référence doit nécessairement être de l'ordre de : $\dot{m}_a = r.\dot{m}_c = 15 \times 0,065 = 0,975 \text{ kg/s}$. Ceci est un point de caractérisation supplémentaire.

$$r = \frac{m_a}{m_c} = \frac{\frac{37}{2}(32 + 3.78 \times 28)}{170} = 15 \quad (2.79)$$

10. Conclusions

L'absence d'équilibre thermodynamique au cours de la pyrolyse a été montrée par des calculs sous HSC. L'utilisation de SENKIN a montré l'effet prépondérant de la température sur la décomposition mais également celui de la pression, principalement aux basses pressions, en dessous de 20 bars. Le rôle majeur du temps de séjour a été prouvé, surtout dans une plage de 850 K à 1110 K. Vers 920 K, un temps de séjour passant de 0,25 s à 4 s environ entraîne une variation du taux de conversion de quelques pour-cent à près de 60 %. La mise en relation directe du temps de séjour et du taux de pyrolyse n'a pas été possible.

L'existence du cokage a été supposée pour expliquer les écarts relevés entre les capacités thermiques isobares calculées et expérimentales. Celui-ci a été pris en compte dans la modélisation en tabulant une valeur fixée. Son effet reste limité et sa prise en compte détaillée, sur la thermique et l'hydraulique, s'avère particulièrement complexe.

La description physico-chimique d'un fluide multi-espèces à l'état supercritique a été pleinement prise en compte, en particulier grâce à la modification d'une loi d'état par le facteur de compressibilité. Un module de calcul des propriétés du mélange a été développé afin de considérer les effets de fluide réels. Le couplage thermo-cinétique NANCYNETIK a montré, lors de sa validation, des résultats suffisants pour l'approche envisagée dans le cadre

⁴⁸ Le rapport stoechiométrique est celui de la masse d'air sur la masse de carburant écrit pour une réaction de combustion équilibrée.

⁴⁹ Valeur stoechiométrique, approximativement celle souhaitée pour une combustion optimale.

du projet COMPARER. La performance en temps de calcul, de l'outil d'ingénierie NANCY, a été relativement conservée dans NANCYNETIK afin d'en faciliter l'utilisation fréquente (un calcul par nuit). La prise en compte de la cinétique chimique s'avère pénalisante en durée de simulation mais elle se justifie par les écarts thermiques constatés.

Une diminution de 30 % de la température du fluide en sortie de canal a parfois été constatée en considérant les réactions endothermiques. La production de méthane et d'éthylène, 20 % à 25 % en mole chacun, a été montrée pour des décompositions avancées ainsi que celle d'hydrogène en quantité réduite, quelques pour-cent molaires. L'existence d'un optimum de composition est avancée en terme de combustion. Ceci milite pour limiter l'échauffement du fluide afin de conserver une température à l'injection proche de 1300 K.

La prise en considération de deux moteurs de référence a permis d'identifier et caractériser les phénomènes physiques. Les gradients thermiques sont de l'ordre de 300 K dans la paroi poreuse et de 100 K entre les faces froide et interne. Le temps de séjour attendu dans le canal est de l'ordre de la seconde. Le nombre de Reynolds très élevé montre que l'écoulement est turbulent. Le taux de décomposition très avancé est un signe encourageant pour la combustion du mélange. L'état supercritique est identifié dans la quasi-totalité du canal.

L'intérêt d'un code de calcul en régime transitoire a été démontré en raison de l'influence du temps de séjour sur la cinétique chimique. Il s'avère primordial de savoir évaluer les temps de réponse des différents phénomènes à des sollicitations brutales; ceci afin de prédire ultérieurement le comportement de l'ensemble.

Le premier objectif du projet COMPARER a finalement été traité. Afin de comprendre la relation entre composition chimique et combustion du mélange, un témoin de capacité à brûler a été mis en place. Le délai d'auto-allumage du fluide est proposé comme indicateur. Ensuite, ce témoin a été mis en liaison avec la composition chimique. Des promoteurs de réaction ont été identifiés. Cela pose les bases d'une méthode de mesure pour caractériser la combustion du fluide. Celle-ci devra identifier une ou plusieurs espèces chimiques dans le mélange et évaluer sa ou leurs concentrations. Il reste cependant à vérifier expérimentalement la relation avancée entre chimie de la pyrolyse et chimie de la combustion. Ceci crée le lien avec le montage d'un banc expérimental dédié.

Chapitre 3 : RESPIRE : Code monodimensionnel transitoire.

NANCYNETIK ne pouvant pas traiter les aspects instationnaires des phénomènes, il a été décidé de développer une modélisation transitoire, profitant de l'expérience acquise avec. La modélisation transitoire a été initialement prévue pour, à terme, modéliser de façon simplifiée mais complète un véhicule hypersonique refroidi régénérativement par un endocombustible. Ceci devant permettre ensuite d'élaborer une stratégie de régulation. Au cours du travail de thèse, elle a été améliorée pour simuler le chauffage d'un fluide circulant dans un réacteur chimique. Plusieurs configurations géométriques ont alors été implémentées, notamment celle du tube cylindrique. Cependant, la modélisation n'est pas spécifique au réacteur chimique à écoulement laminaire diphasique. Certains phénomènes auraient pu être mieux pris en compte pour ce type d'écoulement mais ils n'étaient pas d'actualité au moment du travail de programmation (l'écoulement turbulent d'un fluide à l'état supercritique étant visé). Ce chapitre présente donc l'ensemble des aspects traités dans la modélisation transitoire mise au point dans le cadre du projet. Le nom de RESPIRE lui a été donné (Refroidissement par Endocarburant d'un Statoréacteur, Programmation Instationnaire d'un REacteur). Les validations porteront exclusivement sur les parties concernant le canal de refroidissement. Seul ce dernier a été utilisé au cours du projet COMPARER-1.

1. Approche du système par une méthode d'automatisme

Le système complet de refroidissement est subdivisé en sous-systèmes simples dans lesquels les phénomènes sont étudiés un à un. Le lecteur peut se référer à la figure 40 pour mieux situer les parties du système et les notations utilisées dans le présent chapitre.

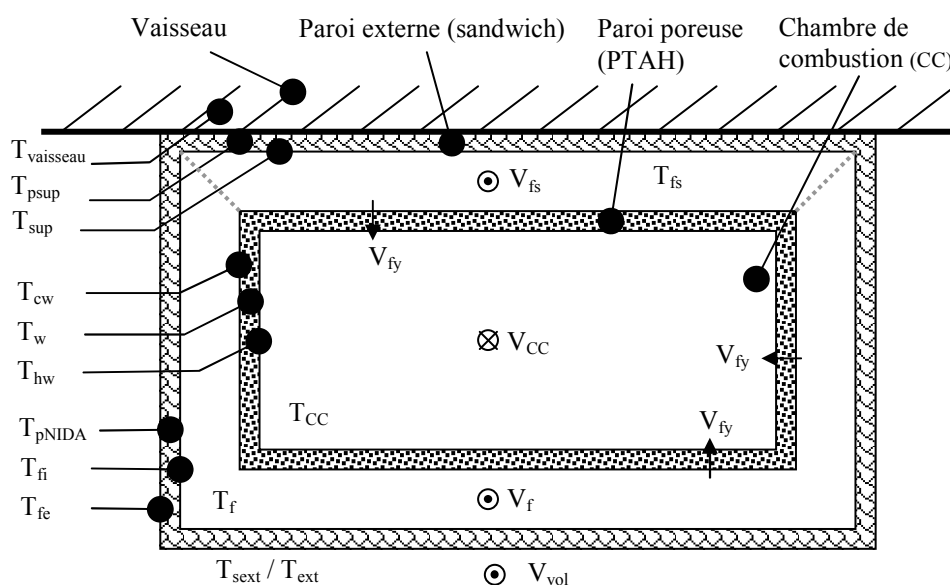


Figure 40. Moteur refroidi vu de face avec indices utilisés des parties modélisées.

Rétro-contrôle

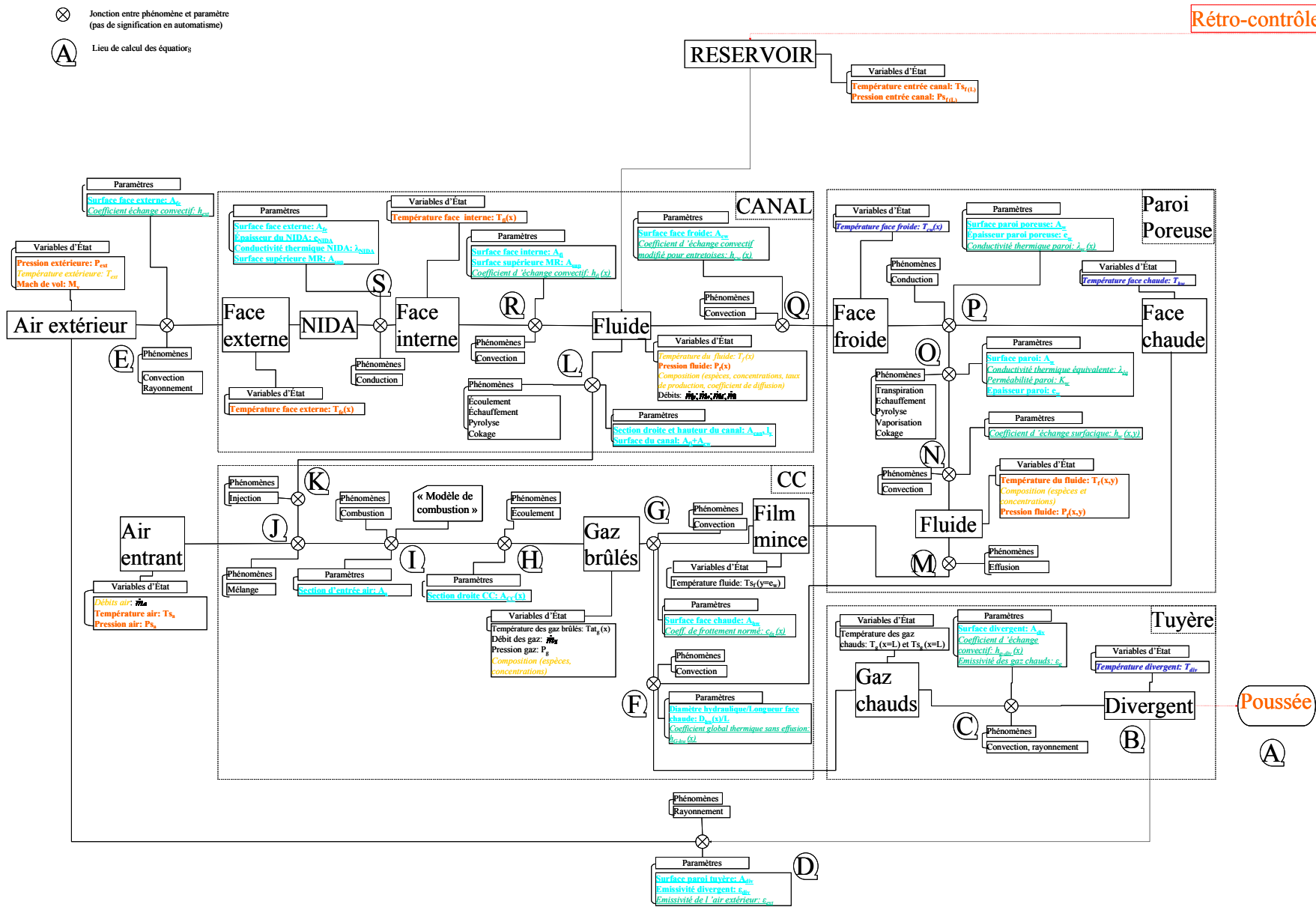


Figure 41. Approche complète des nombreux phénomènes prenant place dans le moteur refroidi.

1.1. Prise en compte des phénomènes au sein du système global

Cinq parties principales composent le système (Figure 41) : l'air environnant, le canal de refroidissement, la paroi poreuse, la chambre de combustion (CC) et la tuyère. Chaque partie est détaillée, les phénomènes physiques reliant les parties et les sous-parties sont présentés sur la figure 41 avec les grandeurs physiques et autres paramètres caractéristiques. La désignation de ces grandeurs est abordée dans le paragraphe 1.2. (Figure 42).

1.1.1. L'air extérieur

L'enveloppe externe du véhicule en vol s'échauffe principalement par convection au contact de l'air atmosphérique, en raison de sa température totale très élevée à grande vitesse. Les parois fortement chauffées rayonnent alors vers l'atmosphère dont la température statique est assez faible, 220 K environ, selon l'altitude de vol. L'échauffement de la face externe du véhicule peut participer à celui du carburant par conduction à travers le sandwich constituant la paroi. Cette structure arrière du type nid d'abeille reprend les efforts sur le moteur, autres que ceux de la pression interne du circuit de refroidissement. La convection éventuelle de l'air dans les cellules du nid d'abeille est négligée, ces cellules pouvant aussi être remplies de mousse solide. La conduction en série dans les couches du sandwich n'est pas prise en compte. Les plaques métalliques externe et interne, vues à la figure 6, sont supposées infiniment minces et de conductivité thermique suffisante pour être homogènes thermiquement. Les caractéristiques physiques du matériau PTAH-SOCAR sont utilisées pour prendre en compte le sandwich. Le moteur étant fixé sous le vaisseau, seules trois de ses quatre parois échangent avec l'extérieur. La dernière paroi étant commune au vaisseau et au moteur, il est nécessaire de considérer la conduction dans cette paroi, sans tenir compte des échanges avec l'extérieur. Le vaisseau est supposé être à une température constante de 350 K, ses échanges avec l'air ne sont pas le sujet de l'étude puisque celle-ci se limite au moteur refroidi.

1.1.2. Le canal de refroidissement

Les flux thermiques incidents appliqués au canal sont issus de la conduction à travers les parois le constituant. Dans des conditions normales de fonctionnement du moteur, le flux thermique est positif de la paroi poreuse vers le fluide. Le flux entre la paroi externe et le fluide dépend de la température du fluide et des échanges avec l'air extérieur.

Le fluide refroidisseur est pompé dans les réservoirs et admis en amont du circuit de refroidissement. Ce fluide s'écoule dans le canal, s'échauffe (typiquement de 300 K à 1500 K

environ), change de phase et/ou d'état (pression dans le canal de l'ordre de 35 bars) et se décompose. Les échanges radiatifs, fluide-solide et solide-solide, ne sont pas considérés puisque l'enceinte est fermée et les gradients thermiques sont modérés, de l'ordre de 100 K. En pratique, le rayonnement tend à homogénéiser thermiquement le canal. Les entretoises ne sont prises en compte que de façon simplifiée dans les échanges thermiques. En réalité, elles conduisent la chaleur d'une paroi à l'autre et échangent par convection avec le fluide. Leurs interactions avec le fluide ou les parois sont assez mal connues et difficiles à prendre en compte, surtout pour une première approche globale du système. Dans la modélisation, elles ne sont considérées que sur le plan hydraulique à l'aide de formulations semi-empiriques, déjà utilisées dans NANCY et NANCYNETIK, qui rendent bien compte de l'ensemble des échanges [32].

1.1.3. La paroi poreuse

Sa face froide est chauffée conductivement par la face chaude qui, elle, est directement en contact avec les gaz brûlés, en l'absence de film mince. Seule la conduction est considérée alors qu'il existe, dans les porosités du matériau, un phénomène de convection entre le solide et le fluide filtrant. Mais ce point est difficile à prendre en compte en raison de nombreuses inconnues, comme le bouchage des pores par le coke ou comme la variation intrinsèque de la porosité en fonction de la température du solide. La conductivité thermique de l'ensemble fluide+solide sera détaillée au paragraphe 2.7.4.2. Le phénomène de transpiration est néanmoins considéré dans la diminution des frottements et des échanges thermiques entre les gaz chauds et la paroi. La combustion du film mince est en revanche négligée.

1.1.4. La chambre de combustion

L'endocarburant est injecté en sortie de canal vers la chambre de combustion. Il se mélange avec l'air entrant, capté à l'extérieur et comprimé, plus ou moins bien selon la vitesse des gaz à l'entrée de la chambre, subsonique ou supersonique. Cela entraîne une combustion plutôt prémélangée en écoulement subsonique et plutôt de diffusion en régime supersonique. Les gaz brûlés s'écoulent dans la chambre de combustion. Ils échangent par convection et par rayonnement avec les parois. Le rayonnement des parois sur elles-mêmes n'est pas considéré en raison de la géométrie symétrique fermée de la chambre. Les gaz brûlés sont éjectés à la sortie du divergent après y avoir circulé et l'avoir chauffé. Les températures totales et statiques des gaz étant élevées, il est important de considérer les deux types d'échange thermique possibles : convection et rayonnement.

1.1.5. Le divergent

Organe permettant l'effet propulsif en transformant l'énergie apportée par la combustion en quantité de mouvement, la tuyère est également le siège de transferts thermiques. D'une part, le divergent chauffé par les gaz brûlés transmet un flux thermique par conduction au vaisseau, supposé isotherme. D'autre part, il émet un rayonnement vers l'air extérieur. La convection n'apparaît qu'entre le divergent et les gaz chauds mais pas avec l'air extérieur. La poussée du véhicule et sa vitesse sont calculées pour déterminer de nouvelles conditions de vol et reboucler le calcul. Le contrôle du moteur est alors possible.

1.2. Identification et organisation des grandeurs du système complet

Plusieurs types de grandeurs, variables ou constantes, caractérisent le système. La figure 42 en présente un classement, réalisé pour le véhicule en vol. Pour différencier toutes les catégories, un choix de style d'écriture et de couleur a été fait. Une première catégorie, celle des "paramètres variables ou constants", correspond aux données supposées connues pour la configuration étudiée. Par exemple, la géométrie du moteur est fixée pour un moteur donné tandis que le PCI dépend du fluide injecté, donc de sa décomposition. La première est donc constante et le second, variable. Les "grandeurs calculables" sont des intermédiaires de calcul. Par exemple, le débit perdu dans le canal se déduit du débit pompé dans les réservoirs par soustraction de celui injecté dans la chambre de combustion.

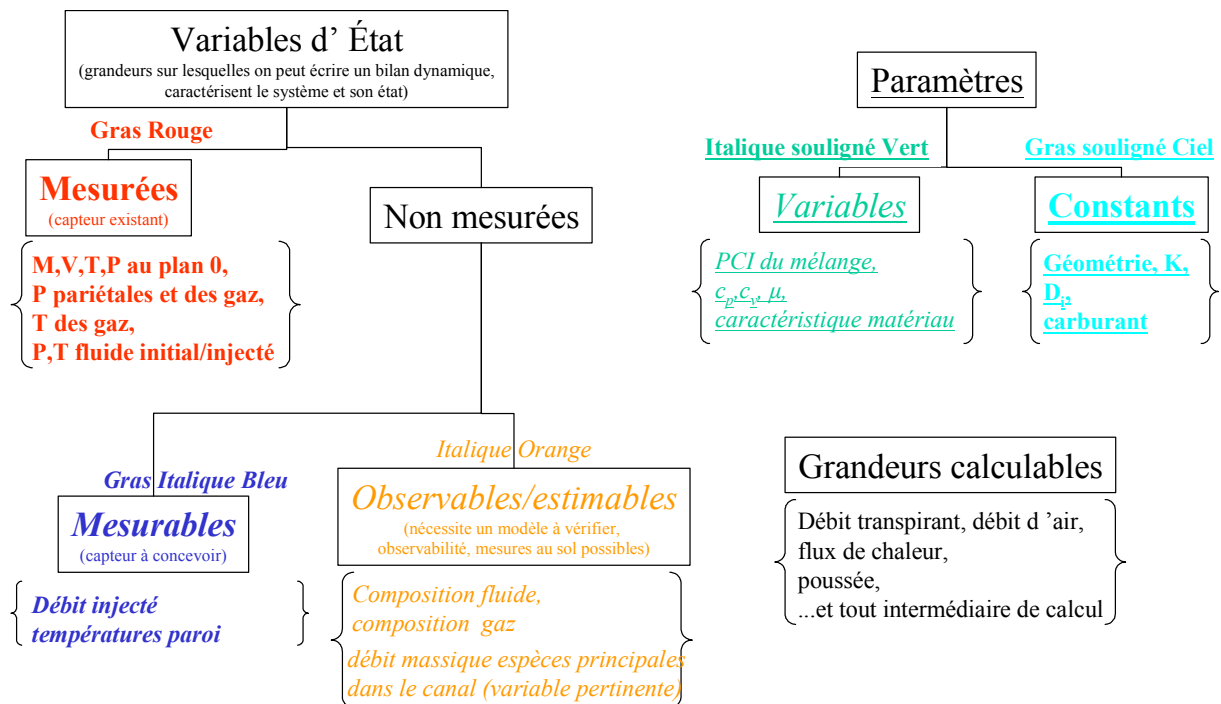


Figure 42. Classement des différents types de grandeurs rencontrés.

L'autre grande catégorie identifiée est celle des "variables d'état", qui commandent les équations du système global. Cela comprend toute grandeur sur laquelle il est possible d'écrire un bilan dynamique pour représenter l'évolution du système et déterminer son état. Une distinction est faite entre les variables d'état "non mesurées" et celles "mesurées". Pour ces dernières, un capteur existe (dans le commerce). Pour celles non mesurées, si un capteur peut être conçu, elles sont "mesurables". Par exemple, même si au lancement de l'étude il n'existe aucun débitmètre capable de mesurer le débit injecté dans la chambre, il reste à priori possible physiquement et techniquement, de le faire. C'est donc une variable non mesurée mais mesurable. Enfin, des variables apparaissent comme "estimables" car seul un modèle validé permet d'y accéder. Des mesures au sol peuvent permettre de vérifier ce modèle. La notion d'observabilité entre ici en jeu car toutes les grandeurs ne sont pas accessibles même par la modélisation. L'étude numérique devra permettre de les identifier.

Les grandeurs pourraient aussi être classées selon qu'elles sont des consignes, des entrées ou bien des sorties du système. Par exemple, la poussée est une consigne puisque c'est elle qui est commandée en jouant sur la manette des gaz. Le débit pompé de carburant est, lui, une entrée puisqu'il gouverne la plupart des phénomènes. Dans le présent système de "boîtes", les enthalpies et les pressions ne sont pas des entrées puisqu'elles sont déduites du calcul des températures, masses volumiques, chaleurs spécifiques. La poussée est également une sortie du système puisqu'elle résulte des phénomènes mis en jeu dans le moteur.

2. Cadre de la modélisation.

Le moteur refroidi est modélisé en une dimension dans le sens des échanges thermiques ou des écoulements de fluide. Des représentations en ont été données au paragraphe 2.1., chapitre 1. Le moteur est de section rectangulaire constante et il est placé sous le vaisseau, dont l'intérieur n'est pas étudié. Le système de coordonnées cartésiennes est adopté. La configuration tube cylindrique, qui correspond à de nombreux réacteurs académiques utilisés, est traitée en "dépliant" le tube coupé en deux pour rester dans le même système cartésien. Cela s'apparente donc pour la thermique⁵⁰ à deux plaques planes parallèles. La modélisation instationnaire a été réalisée sous MATLAB et comprend de nombreux sous-programmes.

⁵⁰ L'hydraulique en revanche correspond bien à un tube cylindrique grâce aux corrélations utilisées.

L'une d'elle reprend toutes les fonctionnalités du module de calcul CARACMEL présenté dans le chapitre 2, paragraphe 4.

2.1. Premières hypothèses globales

Chaque grandeur est constante sur une section droite de l'écoulement ou du matériau, selon le cas. Les mélanges de gaz dans la chambre de combustion ou d'hydrocarbure dans le canal sont considérés homogènes, une seule phase ou un seul état existe par nœud de maillage. Les grandeurs sont *a priori* toutes fonctions de l'espace et du temps. Les flux de chaleur sont monodirectionnels et toujours colinéaires ou orthogonaux au fluide ou à la paroi. La phase de démarrage du moteur n'est pas étudiée ici. Le vent n'est pas pris en compte. Les accélérations latérales de plusieurs g que peut subir l'engin au cours des manœuvres ne sont pas étudiées.

Les équations monodimensionnelles ont été écrites en régime transitoire. La méthode de leur résolution est celle des différences finies. Les équations aux dérivées partielles sont discrétisées en espace et résolues en temps comme des équations différentielles ordinaires. Un schéma explicite en temps, implicite centré en espace est utilisé. Toutes les équations sont inconditionnellement stables puisque le sens de l'écoulement est pris en compte pour les hyperboliques, les autres étant elliptiques. La référence [106] traite des différentes méthodes de résolution numérique pour le type d'équations en présence.

Concernant le rayonnement, tous les matériaux sont supposés gris à émission diffuse, l'émissivité ne dépend donc pas de la direction du rayonnement ni de sa longueur d'onde. Son émissivité est donc égale à son coefficient d'absorption d'après la loi de Kirchhoff. L'erreur due à ces hypothèses reste faible *a priori*. Les quelques pour-cent d'erreur, tout au plus, se répercutent faiblement sur le rayonnement qui n'est lui-même qu'une partie limitée des échanges globaux.

Dans le cas des enceintes fermées, canal et chambre de combustion, le rayonnement des parois sur elles-mêmes n'est pas considéré. Ceci se justifie très bien si les différences de température entre parois restent faibles et si les facteurs de forme sont quasiment égaux. C'est précisément le cas puisque les parois sont de taille égale ou presque et que l'homogénéité des températures a été constatée à 100 K près sous NANCYNETIK. L'émissivité des parois (poreuse, externe et du divergent) est constante et ne dépend pas de leur rugosité ; ceci pour chacune des parties identifiées du système.

D'un point de vue chimique, le carburant n'est pas corrosif et ne réagit pas avec les parois du canal ou au sein de la paroi poreuse (pyrolyse homogène, pas de catalyse). Aucune

variation spatiale ou temporelle des propriétés, ou de la chimie des matériaux quels qu'ils soient, n'est prise en compte. Toutes les parois, composites ou non, intervenant dans la modélisation ont des rugosités de surface égales en tout point et ne dépendant pas du temps.

Les équations de bilan thermique et de la mécanique des fluides sont résolues d'abord pour les parois latérales/inférieure du moteur refroidi. La paroi supérieure est traitée séparément car elle est la seule qui échange de l'énergie avec le vaisseau isotherme. Les variables d'état sont différentes selon la paroi. Les grandeurs relatives à la paroi supérieure sont repérées par un sous-indice "sup". La turbulence n'est pas modélisée en tant que telle dans l'écoulement⁵¹ mais les corrélations semi-empiriques choisies⁵² pour le calcul des nombres de Reynolds, Prandtl et Nusselt sont adaptées aux régimes laminaire et turbulent. Il est à noter que les entretoises permettent d'obtenir un régime turbulent à partir d'un Reynolds de 1500 environ.

Le calcul du mélange air/carburant est effectué avant de mener les calculs dans la chambre de combustion. Un bilan aéropulsif permet de boucler le problème et d'obtenir de nouvelles conditions de vol. Aucun bilan d'entropie n'a été réalisé. Les calculs sont menés pour des pas de temps et une durée de vol souhaités par l'utilisateur. Les pas d'espace et de temps sont les mêmes pour l'ensemble de la modélisation. Des pas de calcul uniques sont indispensables pour mener à bien le couplage des phénomènes dont les temps caractéristiques sont pourtant très différents. Un adimensionnement des équations a été testé mais celui-ci lisse les variations transitoires brutales; ce qui n'est pas souhaité.

Certaines grandeurs sont calculées en chaque point du maillage unidimensionnel et d'autres en chaque maille. Par exemple, le débit traversant la paroi poreuse n'est pas calculé au premier noeud du maillage, i.e. à l'injection dans le canal, mais à la première maille. C'est alors le débit injecté au premier nœud de maillage moins celui entrant au second.

La figure 40 représente le moteur vu de face avec le vaisseau en partie supérieure. Cela permet de repérer les indices utilisés dans RESPIRE et de les situer dans la géométrie du moteur. Les équations sont présentées, dans ce chapitre, dans l'ordre de calcul par le modèle. Elles ont notamment pour but de déterminer les inconnues suivantes du système :

1. Vitesse de vol du véhicule (V_{vol})

⁵¹ Voir le paragraphe 2.8.8.

⁵² Voir le paragraphe 2.6.

2. Température de faces externe et interne de paroi externe (T_{fe}, T_{fi})
3. Fractions massiques des espèces (Y_i)
4. Vitesse de filtration (V_{fv})
5. Masse volumique et pression du fluide refroidisseur (ρ_f, P_f)
6. Vitesse du fluide refroidisseur (V_f)
7. Température du fluide refroidisseur (T_f)
8. Température de faces froide et chaude de paroi poreuse (T_{cw}, T_{hw})

2.2. Conditions initiales

De l'altitude de vol se déduisent tous les paramètres et variables d'état utiles à l'initialisation du problème. Les conditions initiales pour les variables d'état peuvent être tirées du calcul stationnaire monodimensionnel réalisé sous NANCY ou NANCYNETIK. Les conditions de calcul sont entièrement paramétrables par l'utilisateur du logiciel : conditions de vol, configuration du canal, cas test, fluide refroidisseur...

2.3. Environnement extérieur

La température statique de l'air extérieur T_{sext} , sa pression statique P_{sext} et sa masse volumique ρ_{sext} sont tabulées d'après l'altitude de vol. La masse molaire et la capacité thermique de l'air sont calculées d'après la composition de l'air, cela permettant de prendre en compte un changement éventuel. La vitesse de vol initiale se déduit du Mach de vol M_{vol} initial par l'expression (3.1).

$$V_{vol} = M_{vol} \sqrt{\gamma_{air} \cdot r_{air} \cdot T_{sext}} \quad (3.1)$$

Le modèle étant aussi adapté à d'autres configurations de calcul, les conditions extérieures peuvent être tabulées en espace et évoluer au cours du temps. Par exemple, pour un réacteur chimique placé au sein d'un four, la température du four peut être donnée afin de simuler une rampe de température.

2.4. Echanges entre le vaisseau et l'air extérieur

Le moteur étant situé en partie inférieure du vaisseau, sa partie supérieure n'échange pas avec l'extérieur mais avec l'engin. L'inertie thermique de ce dernier est suffisante pour le considérer à température constante. Les équipements internes au vaisseau peuvent chauffer et les parois externes sont suffisamment isolantes pour limiter l'échauffement dû à l'air

environnant. La température de l'engin est donc fixée arbitrairement mais raisonnablement à 350 K. La limitation est notamment due à l'électronique de bord qui fonctionne jusqu'à 80 °C environ. Les parois externes du véhicule sont étanches, pas d'échange de matière.

2.5. Echanges entre les parois extérieures du moteur et l'air

La structure réelle des parois externes est un "sandwich" et a été abordée au chapitre 1 (Figure 6). Par conception du matériau, aucun échange de matière n'existe à travers le sandwich. Les conductivités thermiques des plaques entourant le NIDA sont supérieures à celle d'un nid d'abeille et leur épaisseur est plus faible. Ainsi, une température unique par plaque peut être considérée, sans devoir en caractériser les deux faces. Le "sandwich" n'est donc pas traité comme un empilement de plusieurs matériaux, pour lesquels il faudrait notamment déterminer des résistances thermiques de contact.

La face externe des parois inférieure/latérales s'échauffe au contact de l'air extérieur pendant le vol du vaisseau. Les échanges thermiques tiennent compte du rayonnement et de la convection pour une surface d'échange A_{ext} entre l'air et la face externe. La face externe rayonne à la température T_{fe} vers l'air extérieur qui, lui, rayonne à sa température statique T_{sext} . La vitesse de l'air par rapport au véhicule n'intervient pas dans le rayonnement contrairement à la convection qui utilise la température totale : $T_{ext} = H_{ext}/C_p$ (3.2). Cela vient du fait que le rayonnement thermique, électromagnétique, dépend de la température moyenne du volume qui rayonne. Les molécules ne sont pas affectées par les vitesses d'écoulement dans ce type d'échange contrairement à la convection qui agit dans la couche limite thermique.

$$H_{ext} = h_{sext} + \frac{V_{vol}^2}{2} \quad (3.2)$$

Les écarts attendus entre l'air extérieur et la paroi externe sur la température statique sont très importants ($\frac{T_{fe} - T_{sext}}{T_{sext}} \approx \frac{2000 - 250}{250} = 7 > 1$). Le rayonnement ne peut donc pas être linéarisé pour intégrer un coefficient d'échange radiatif au coefficient de convection. Le facteur de forme des parois vers l'extérieur est pris égal à l'unité. Cette hypothèse est justifiée pour la paroi inférieure du moteur puisque aucune partie du vaisseau n'interfère dans le rayonnement (Figure 43). Pour les parois latérales, cette hypothèse est acceptable en supposant le vaisseau de même largeur que le moteur (Figure 43b). Dans le cas contraire, le vaisseau gênerait les échanges. La figure 43 présente les schémas, vus de face, d'un véhicule

pour lequel le moteur a une largeur inférieure au fuselage (à gauche) et d'un autre pour lequel le fuselage et le moteur ont la même largeur.

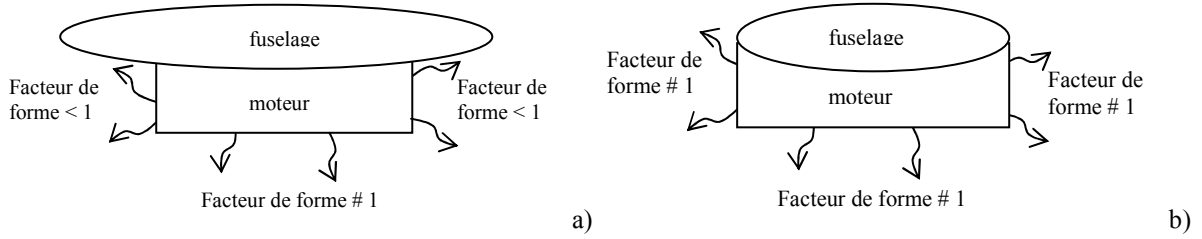


Figure 43. Vues de face du vaisseau et du moteur, hypothèses sur le facteur de forme en rayonnement.

La convection dépend de la température totale de l'air donc de sa vitesse par rapport au vaisseau. Dans un repère galiléen orthonormé de l'engin, en absence de vent, la vitesse de l'air est égale à celle du vaisseau par rapport au sol : c'est la vitesse de vol V_{vol} . Le coefficient d'échange convectif h_{ext} est tabulé d'après des données expérimentales. Il est fonction de la pression dynamique, $P_{dyn} = \frac{1}{2} \rho_{ext} V_{vol}^2$, et du nombre de Mach de vol. Dans le cas d'un réacteur chimique inséré dans un four, il est possible de tabuler ce coefficient h_{ext} en fonction du temps et de l'espace.

La face externe des parois externes est chauffée par rayonnement et convection. Elle transmet la chaleur vers la face interne, de température T_{fi} . Les propriétés mécaniques et physiques (conductivité thermique, masse volumique et capacité thermique) des parois externes sont tabulées selon le matériau et notées λ_{NIDA} , ρ_{NIDA} , C_{pNIDA} . Le nombre de Biot Bi permet de savoir si le milieu est thermiquement mince ou épais, i.e. si la température interne du matériau s'homogénéise rapidement ou pas (3.3). Le milieu est thermiquement mince si $Bi \ll 1$, en général cela correspond à $Bi < 0,1$, et épais sinon.

$$Bi = \frac{h_{paroi-fluide} \times \frac{e_{paroi}}{2}}{\lambda_{paroi}} \quad (3.3)$$

D'après les données stationnaires du moteur de référence, le nombre de Biot vaut au

maximum $Bi = \frac{4500 \times \frac{(2,5e^{-3})}{2}}{25} = 0,225$. Le coefficient convectif entre la paroi et le fluide varie le long du canal de $1500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ à plus de $4500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Cela ne permet pas de

considérer le nid d'abeille comme thermiquement mince en tout point du canal. Cependant la prise en compte d'un profil de température dans les parois n'est pas nécessaire. La modélisation transitoire ne donne pas accès au profil de température dans la paroi mais seulement les températures en surface, faces externes et faces internes, qui sont calculées en tenant compte de la conduction.

Les échanges entre les parois extérieures du moteur et l'air sont traités par l'équation (3.4) d'après [107]. La température $\bar{T}_{p_{NIDA}}$ est une valeur moyenne entre les températures de face externe et de face interne. En supposant que le gradient de température dans le NIDA est suffisamment régulier, elle s'écrit : $\bar{T}_{p_{NIDA}} = \frac{T_{fi} + T_{fe}}{2}$. Le bilan tient compte de l'énergie arrivant sur la paroi par convection et rayonnement, et de celle en repartant par rayonnement vers l'extérieur et par convection avec le fluide dans le canal. L'écriture de la conduction dans la paroi (3.5) et celle de l'égalité des flux traversant la paroi, $\Phi_{convection} = \Phi_{conduction}$, permettent d'écrire la relation (3.6). Celle-ci, combinée avec l'équation (3.4), donne l'équation (3.7) qui est résolue pour déterminer la température de face externe T_{fe} .

$$\frac{\partial \bar{T}_{p_{NIDA}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{NIDA} \cdot Cp_{NIDA} \cdot \mathcal{V}_{NIDA}} \left(\begin{aligned} &h_{ext} \cdot A_{ext} (T_{ext} - T_{fe}) \\ &+ \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_{ext} \cdot F_{ext-pe} \cdot (T_{sext}^4 - T_{fe}^4) \\ &- h_{pi} \cdot A_{pi} (T_{fi} - T_f) \end{aligned} \right) \quad (3.4)$$

$$\Phi_{conduction} = -\lambda \cdot A_{pe} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=e_{NIDA}} \approx \lambda_{NIDA} \cdot A_{pe} \left(\frac{T_{fe} - T_{fi}}{e_{NIDA}} \right) \quad (3.5)$$

$$\lambda_{NIDA} \cdot A_{pe} \left(\frac{T_{fe} - T_{fi}}{e_{NIDA}} \right) = h_{pi} \cdot A_{pi} (T_{fi} - T_f) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \bar{T}_{p_{NIDA}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{NIDA} \cdot Cp_{NIDA} \cdot \mathcal{V}_{NIDA}} \left(\begin{aligned} &h_{ext} \cdot A_{ext} (T_{ext} - T_{fe}) \\ &+ \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_{ext} \cdot F_{ext-pe} \cdot (T_{sext}^4 - T_{fe}^4) \\ &- \lambda_{NIDA} \cdot A_{pe} \left(\frac{T_{fe} - T_{fi}}{e_{NIDA}} \right) \end{aligned} \right) \quad (3.7)$$

L'écriture de la conduction, sous une forme discrétisée sur l'épaisseur de paroi, introduit une erreur qui correspond à l'interpolation par une droite d'une courbe de variation de la température dans l'épaisseur d'un matériau. L'épaisseur faible de la paroi externe permet de négliger cette erreur.

2.6. Corrélations hydrauliques et thermiques

L'objet de ce paragraphe est de présenter l'ensemble des formulations empiriques et semi-empiriques utilisées dans le code RESPIRE selon le régime de convection, naturelle/forcée/mixte, et selon le type d'écoulement, laminaire/turbulent. Un descriptif très complet est disponible dans les références [108] à [110] sur la convection. Toutes les caractéristiques de fluide sont évaluées à une température de film, moyenne entre celle de paroi et celle de fluide.

2.6.1. Convection forcée sans changement de phase

Dans tous les cas, les régimes d'écoulement et de transferts thermiques sont supposés établis bien que cela soit discutable, notamment pour la couche limite thermique en amont du canal. La convection forcée devrait aussi être traitée avec condensation et ébullition mais l'approche monophasique du code RESPIRE s'y prête mal.

2.6.1.1. Configuration entretoises

Pour le cas des entretoises, représenté par la figure 44, la formulation pour tubes en quinconces avec écoulement perpendiculaires aux tubes est utilisée [108] puisqu'elle correspond aux structures PTAH-SOCAR essayées. Selon le régime, différentes corrélations sont choisies (Tableau 7).

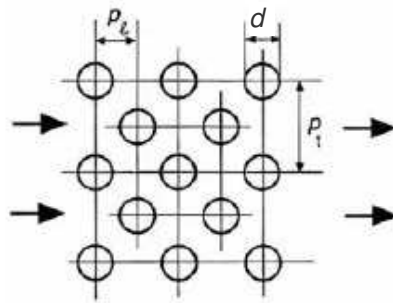


Figure 44. Schéma des entretoises au sein d'un écoulement de fluide.

Régime	Corrélation
$1 < Re < 50$	$Nu = 1,04 \cdot Re^{0.4} \cdot Pr^{0.36}$
$50 < Re < 1000$	$Nu = 0,71 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.36}$
$10000 < Re < 2.e5$	$Nu = b \cdot Re^{0.6} \cdot Pr^{0.36}$
$2^{\circ}5 < Re$	$Nu = 0,031 \cdot (pt/pl)^{0.2} \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4}$
	$b = 0,35 \cdot (pt/pl)^{0.2}$ pour $pt/pl < 2$
	$b = 0,4$ pour $pt/pl > 2$

Tableau 7. Calcul du nombre de Nusselt en fonction du régime d'écoulement.

Pour un nombre de rangées inférieur à 20, nombre minimum au-delà duquel les corrélations ci-dessus s'appliquent, un facteur correctif, multiplicatif du Nusselt, est utilisé (Tableau 8). Une interpolation linéaire est choisie pour les rangées intermédiaires. Les variables pl , pt , ee et er sont reliées par les expressions (3.8).

Nombre de rangées	1	2	4	6	10	15	20
Facteur correctif	0.7	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99	1.00

Tableau 8. Correction du nombre de Nusselt selon le nombre de rangées d'entretoises.

$$\begin{aligned} pt &= ee + d \\ pl &= er + d \end{aligned} \quad (3.8)$$

2.6.1.2. Configuration canal plan

En régime laminaire, le nombre de Nusselt est tabulé (Tableau 9) selon le rapport L/l où L est la largeur du canal et l est la hauteur, orthogonalement à l'écoulement. En régime turbulent, la loi de Dittus et Boelter (3.9) est utilisée [108] avec une valeur n de 0,4 si le fluide s'échauffe et 0,3 si il se refroidit.

L/l	1	1,4	2	3	4	8	10	∞
Nusselt	2,98	3,08	3,39	3,96	4,44	5,60	5,86	7,54

Tableau 9. Nombre de Nusselt pour un canal plan en régime laminaire.

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^n \quad (3.9)$$

2.6.1.3. Configuration tube cylindrique

En régime turbulent ($0,7 < Pr < 100$ et $1.10^4 < Re < 1,2.10^5$), d'après les références [108],[109] et [111], la loi de Dittus et Boelter (3.10) s'applique aussi aux tubes cylindriques et aux tubes de grands allongements⁵³. Les paramètres n et b valent respectivement 0,4 et 0,0243 si le fluide s'échauffe et 0,3 et 0,0265 s'il se refroidit. La formule de Colburn ($Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3}$) s'applique aussi [108] et rejoint celle utilisée.

$$Nu = b \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^n \quad (3.10)$$

Pour des tubes dont l'allongement est compris entre 20 et 60, le nombre de Nusselt peut être calculé de la même façon que les tubes longs mais il est à pondérer par le facteur donné à

⁵³ Ceux dont l'allongement, rapport longueur sur diamètre, est supérieur à 60.

l'expression (3.11) [109],[111]. Pour des allongements compris entre 2 et 20, le facteur correcteur est donné par (3.12). Pour des Reynolds plus élevés ($0,5 < Pr < 1,5$ et $1.10^4 < Re < 5.10^6$), la relation (3.13) s'applique aussi [111].

$$1 + 6 \times D_H / L \quad (3.11)$$

$$1 + (D_H / L)^{0,7} \quad (3.12)$$

$$Nu = 0,0214 \cdot (Re^{0,8} - 100) Pr^{0,4} \quad (3.13)$$

En régime laminaire, un nombre de Nusselt de 4,36 est choisi dans le cas d'un flux de chaleur uniforme [108],[112]. Il vaut 3,66 pour une température de paroi uniforme. Le premier cas de figure correspond à un chauffage à haute température du réacteur chimique ou du canal de refroidissement, cas d'un four radiant ou d'une chambre de combustion. Le nombre de Grashof modifié peut être utilisé dans cette configuration (3.14) avec un coefficient de dilatation thermique volumique dont l'expression est posée par la relation (3.15). ρ_0 est la masse volumique du fluide à T_{paroi} . Si le flux thermique n'est pas constant mais que la température de paroi l'est, le nombre de Grashof s'écrit alors selon l'expression (3.16).

$$Gr = \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot (\Phi / A) \cdot (D^4 / \lambda \cdot \mu^2) \quad (3.14)$$

$$\beta = (1 / (T_{paroi} - T_{fluide})) \cdot ((\rho_0 - \rho_{fluide}) / \rho_0) \quad (3.15)$$

$$Gr = \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot (T_{paroi} - T_{fluide}) \cdot (D^3 / \mu^2) \quad (3.16)$$

2.6.2. Convection naturelle sans changement de phase

Les formulations présentées ici s'appliquent à toute configuration géométrique de canal horizontal fermé [108],[112]. Le nombre de Rayleigh est le nombre adimensionnel relié aux échanges naturels comme le Reynolds l'est aux échanges forcés. En régime laminaire, $10^4 < Ra < 10^9$, le nombre de Nusselt (3.17) dépend du nombre de Prandtl (Tableau 10). En régime turbulent et pour tout type de tube ($0,5 < Pr < 10^3$ et $10^9 < Ra < 10^{12}$), la corrélation de Mac Adams est applicable (3.18). Cependant, pour des tubes isothermes dont le diamètre est compris entre 30 μm et 0,1 m, Mac Adams propose une autre formulation (3.19) si le nombre de Rayleigh est compris entre 10^4 et 10^9 .

$$Nu = B \cdot Ra^{0,25} \quad (3.17)$$

Pr	0,72	1	10	100	1000
B	0,52	0,53	0,61	0,65	0,65

Tableau 10. Tabulation du coefficient B pour le calcul du Nusselt selon le nombre de Prandtl.

$$Nu = 0,13.Ra^{1/3} \quad (3.18)$$

$$Nu = 0,53.Ra^{1/4} \quad (3.19)$$

2.6.3. Distinction entre convections libre et forcée

Chacun des modes de convection possède une vitesse qui est celle de l'écoulement moyen en convection forcée et celle due au déplacement des masses de fluide en convection naturelle. Le rapport des nombres de Grashof et Reynolds, indirectement le rapport de vitesse des deux modes, permet de savoir si un mode devient négligeable par rapport à l'autre [38],[113],[115]. Si le nombre de Richardson [111] est très faible devant 1 ($Gr/Re^2 \ll 1$), seule la convection forcée peut être considérée. Dans le cas contraire, la convection naturelle peut être d'une importance non négligeable.

Dans le cadre de la modélisation de RESPIRE, un coefficient d'échange convectif global est calculé pour tenir compte des deux modes de convection. Il résulte de la somme des deux nombres de Nusselt (3.20). Plutôt que de sommer la convection forcée et celle naturelle, il serait préférable de tenir compte directement de la convection mixte qui est la résultante des deux phénomènes. La référence [110] aborde ce point pour les tubes horizontaux mais le manque de données pour des configurations variées restreint le domaine d'étude. Cela explique pourquoi la convection mixte n'est pas traitée directement.

$$h = \frac{(Nu_{CF} + Nu_{CN}) \times \lambda_{fm}}{D_H} \quad (3.20)$$

Il est à noter que l'expression du diamètre hydraulique dépend de la configuration géométrique. Pour une configuration entretoises, il est donné par la relation (3.21). L'expression (3.22) correspond à un canal fermé de section quelconque. Cette expression tend vers $D_H = 2 \times h_{can}$ pour un canal semi-infini, $l_{can} \gg h_{can}$. Le diamètre hydraulique est égal au diamètre géométrique pour un tube de section cylindrique.

$$D_H = \frac{2 \times ee \times h_{can}}{ee + h_{can}} \quad (3.21)$$

$$D_H = \frac{4 \times S}{p} \quad (3.22)$$

Le nombre de Reynolds est calculé par l'équation (3.23) en configuration entretoises et par (3.24) pour toute autre configuration. Le nombre de Prandtl s'écrit dans tous les cas selon la relation (3.25).

$$Re = \frac{2 \times \dot{m}_f}{((ne + 1) \times \mu_{fm} \times (ee + h_{can}))} \quad (3.23)$$

$$Re = \frac{\rho_f \cdot V_f \cdot D_H}{\mu_f} \quad (3.24)$$

$$Pr = \frac{Cp_{fm} \times \mu_{fm}}{\lambda_{fm}} \quad (3.25)$$

2.6.4. Notion de couches limites

Dans un canal horizontal fermé, la distance d'établissement de la couche limite dynamique⁵⁴ est donnée par l'expression (3.26) d'après les références [109] et [116]. Celle de la couche limite thermique l'est par la relation (3.27) [109]. Ces grandeurs permettent de mieux appréhender l'écoulement de fluide au sein du canal.

$$L_{CLdyn} = 0,058.D.Re \quad (3.26)$$

$$L_{th} = 0,0431.D_h.Pe \quad (3.27)$$

En revanche, s'il est aisé de trouver des corrélations simples concernant l'épaisseur de couche limite sur une plaque plane avec écoulement à surface libre, les écoulements internes sont moins bien étudiés dans la littérature. Aucune information n'a pu être trouvée. La solution de Blasius (3.28), pour une plaque plane à écoulement libre, a été testée pour un canal cylindrique fermé. Pour un écoulement donné de fluide liquide, n-dodécane, soumis à une température de paroi constante, l'épaisseur a été estimée à 0,68 m pour une longueur de un mètre. Or, un calcul 2-D à l'aide du logiciel commercial CFD-ACE a donné une épaisseur de 1,4 mm [114]. Cela montre que les formules générales ne sont pas adaptées.

$$\delta_{dyn}(x) = 4,92.x.Re^{-0.5} \quad (3.28)$$

De plus, l'épaisseur de couche limite thermique a été évaluée par la formule de Pohlhausen [118] : soit directement (3.29), soit d'après l'épaisseur de la couche limite dynamique (3.30). Les résultats respectifs sont de 29 mm et de 241 mm contre 0,61 mm évalués par le code CFD-ACE. Sans formule dédiée spécifiquement au cas des canaux fermés, il ne semble pas possible d'évaluer cette épaisseur sans résoudre les équations de couche limite et sans en déterminer le profil de vitesse, approche bi-dimensionnelle incompatible

⁵⁴ Sans distinction de son régime, laminaire ou turbulent. La couche limite turbulente comprend la sous-couche visqueuse et les couches interne et externe [117].

avec l'approche monodimensionnelle adoptée pour le projet. Le traitement de la couche limite n'est pas mené par RESPIRE.

$$\delta_{th} = Re^{-0.5} \cdot Pr^{-0.5} \quad (3.29)$$

$$\delta_{th} = \delta_{dyn} \cdot Pr^{-1/3} \quad (3.30)$$

2.7. Modélisation de l'ensemble canal-parois

2.7.1. Transferts thermiques dans les parois externes

Il faut considérer ici deux échanges distincts selon la paroi étudiée, supérieure ou latérales/inférieure. La paroi supérieure est en contact avec le fluide d'un côté et avec le vaisseau isotherme de l'autre. Les autres parois échangent d'un côté par conduction avec la face externe et de l'autre par convection avec le fluide. Une température moyenne de film est définie, c'est la moyenne arithmétique entre la température de la face de paroi considérée et celle du fluide. Les propriétés du film (capacité thermique isobare Cp_{fm} , viscosité dynamique μ_{fm} et conductivité thermique λ_{fm}) sont définies à cette température et permettent de déterminer les coefficients de convection.

La continuité de la matière entre les éléments composant le PTAH-SOCAR est supposée parfaite de par la technique de fabrication : tissage, trempage, chauffe [32]. En théorie, il faudrait considérer la conduction entre la face froide, les entretoises et la face interne mais elle est négligée car la surface d'échange par les picots, de l'ordre de 7 mm², est faible pour une surface donnée de paroi de 140 mm². MBDA-France a constaté expérimentalement que les échanges convectifs avec le fluide gouvernent toute la thermique dans le système. Les échanges conductifs n'interviennent qu'en second plan. Cela reste vrai si l'écart de température entre faces interne et froide est limité, moins de 200 K, et si la conductivité thermique des entretoises est faible. C'est le cas de l'étude. La température est alors homogène, grâce aux échanges convectifs, et la conduction devient négligeable.

$$\frac{\partial \bar{T}_{pNIDA}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{NIDA} \cdot Cp_{NIDA} \cdot V_{NIDA}} \left(\lambda_{NIDA} \cdot A_{pe} \left(\frac{T_{fe} - T_{fi}}{e_{NIDA}} \right) - h_{fi} \cdot A_{fi} \cdot (T_{fi} - T_f) \right) \quad (3.31)$$

La température totale du fluide dans le canal peut s'écrire : $T_f = T_{sf} + \frac{V_f^2}{2 \cdot Cp_f}$ avec T_{sf} la température statique du fluide, V_f sa vitesse et Cp_f sa capacité thermique isobare supposée constante entre les deux températures. La température de la face interne se déduit de celle

moyenne de l'épaisseur de paroi externe (3.31). L'écriture de cette équation est obtenue comme celle de l'équation (3.7).

Cette méthode suppose un nombre de Biot inférieur à 0,1 si la forme linéarisée des échanges convectifs et radiatifs proposée par Newton s'applique. Cette forme n'a pas lieu ici puisque le rayonnement vers le canal n'est pas traité. D'après ce qui a été vu plus haut, le nombre de Biot est inférieur à 0,1 si le coefficient convectif est inférieur à 2000; ce qui n'est pas toujours le cas. Le profil de température à travers la paroi n'étant pas l'objet de l'étude, seule la température en face interne est déduite de l'équation (3.31). Le même type d'équation (3.32) permet d'obtenir la température de face interne pour la paroi supérieure en contact avec le vaisseau. Cette distinction permettra à terme de contrôler l'injection de débit de carburant selon les flux thermiques imposés aux parois. La température de face supérieure est donnée par : $T_{\text{sup}} = 2.\bar{T}_{p\text{sup}} - T_{\text{vaisseau}}$. L'écriture de l'équation (3.32) est obtenue de la même façon que pour celle de (3.31) en remplaçant les échanges avec le vaisseau par la conduction dans la paroi supérieure.

$$\frac{\partial \bar{T}_{p\text{sup}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{NIDA} \cdot Cp_{NIDA} \cdot V_{NIDA}} \left(\lambda_{NIDA} \cdot A_{\text{sup}} \left(\frac{T_{\text{vaisseau}} - T_{\text{sup}}}{e_{NIDA}} \right) - h_{\text{sup}} \cdot A_{\text{sup}} \cdot (T_{\text{sup}} - T_{fs}) \right) \quad (3.32)$$

2.7.2. Composition dans le canal de refroidissement

Une première approche a consisté à tabuler la composition du mélange en fonction de sa température mais cela s'est rapidement avéré inutile. Cette démarche supprime notamment l'effet du temps de séjour et ne permet pas de prendre en compte une évolution non monotone de la température du mélange. La tabulation des taux de production des espèces en fonction de la température n'a pas non plus donné de résultat satisfaisant puisqu'ils dépendent des espèces présentes dans le milieu.

La solution choisie a donc été de calculer comme sous NANCYNETIK, à chaque pas de temps et d'espace, la composition du mélange en fonction : de la composition précédente, du temps de séjour, de la température et de la pression. L'inconvénient majeur est le temps de calcul. A titre d'exemple, le calcul de la cinétique du moteur long de référence en stationnaire, 551 pas d'espace, a nécessité 20 heures sur une station de calcul HP-9000. D'après les auteurs du mécanisme de pyrolyse du n-dodécane [55], 153 espèces et 1185 réactions, il n'est pas envisageable de le simplifier en raison des réactions complexes et couplées.

Les taux de production nets par espèce w_i sont déterminés par résolution du schéma de décomposition du n-dodécane. Pour cela, un code source libre CANTERA [119],[120] est

utilisé. C'est un ensemble de programmes, scripts et sub-routines écrits en langages FORTRAN, C++, PYTHON⁵⁵ et MATLAB. Il est spécialement conçu pour les écoulements réactifs. Le mécanisme, écrit au format CHEMKIN-II, est traduit par CANTERA avant d'être utilisé sous un format propre. Des sous-programmes écrits en langage C++ sont ensuite appelés, la résolution étant alors proche de celle du code SENKIN. CANTERA résout l'équation de l'énergie pour chaque volume élémentaire correspondant à une maille de calcul. L'hypothèse d'un volume constant a été choisie afin de voir évoluer la pression selon la décomposition du fluide. La méthode de Gear [121] est employée pour résoudre le problème contrairement à celle itérative d'Euler explicite utilisée par SENKIN et très coûteuse en temps de calcul.

Afin de tenir compte de la vitesse du fluide et du maillage, un facteur adimensionnel $Q = V_f / \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)$ est utilisé pour déterminer une composition moyenne intégrant celle du pas d'espace précédent et celle du même pas mais à l'instant précédent (3.33). Ainsi, si une particule parcourt plus d'une maille à chaque pas de temps, la composition initiale utilisée sera celle du pas d'espace précédent. A l'inverse, pour une très faible vitesse de fluide, la composition de départ sera celle du pas d'espace à l'instant précédent. Le facteur adimensionnel Q est borné à 0 par valeur inférieure et 1 par valeur supérieure.

$$Y_{i,i+1}^{n+1} = (1 - Q)Y_{i,i+1}^n + (Q)Y_{i,i}^n \quad (3.33)$$

Pour des réactions réversibles, les vitesses de réactions s'écrivent selon l'équation (3.34) [122]. Pour chaque espèce à volume constant, la concentration est déterminée par l'expression (3.35) et le taux de production net par (3.36).

$$r_j = k \prod_{i_esp\grave{e}ces} (C_i)^{\alpha_i} - k' \prod_{i_esp\grave{e}ces} (C_i)^{\beta_i} \quad (3.34)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^R v_{i,j} (r_j) \quad (3.35)$$

$$w_i = \frac{1}{v_i} \times \frac{dC_i}{dt} \quad (3.36)$$

⁵⁵ Langage orienté objet interprété proche de Java.

2.7.3. Transport des espèces dans le canal de refroidissement

Le fluide est supposé en phase homogène. Il est traité comme une seule entité aux propriétés moyennes rendant compte du fluide réel, potentiellement multi-phasique : liquide/vapeur/supercritique. Les transferts de masse entre phases ne s'appliquent donc pas ici. Il n'y a pas non plus de glissement entre phases bien que la vapeur ait certainement une vitesse plus grande que le liquide. L'équation dynamique du bilan de masse (3.37) est résolue. Cette équation est valable quel que soit le régime d'écoulement [123] puisque les variations brusques des trajectoires des molécules, en écoulement turbulent, se font sur des échelles bien supérieures au libre parcours moyen des molécules, sur lequel est valable la relation (3.37).

$$\frac{\partial(\rho.Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.V_i.Y_i)}{\partial x} = \frac{\partial(\rho.D_i.grad(Y_i))}{\partial x} + \rho w_i + \text{terme}_{filtration} \quad (3.37)$$

Le terme de filtration est détaillé à la fin de ce paragraphe. Il correspond au processus de perméation du fluide à travers la paroi poreuse, du canal vers la chambre de combustion. L'effet Soret⁵⁶, et inversement l'effet Dufour, sont négligés. Cela se justifie par l'approche monodimensionnelle puisque chaque grandeur est constante dans chaque section droite de moteur. De plus, les gradients thermiques sont modérés et les entretoises viennent perturber les mouvements de convection des espèces. Les phénomènes sont encore assez mal connus et la précision que cela apporterait n'est pas déterminée.

Les vitesses obtenues dans le modèle stationnaire et constatées expérimentalement varient de quelques millimètres par seconde à environ 30 m.s⁻¹ dans le canal. Une comparaison entre le terme de diffusion, $D_i.grad(Y_i)$ [91],[124], et celui de transport, $V.Y_i$, pour un mélange binaire de méthane et de dodécane a été menée. Un cas de calcul correspondant à un point de fonctionnement du modèle stationnaire a été choisi arbitrairement. Le mélange, en réalité supercritique, est considéré comme un gaz parfait à 1000 K et 35 bars. Les intermédiaires du calcul de la diffusion sont donnés dans le tableau 11. Le rayon moléculaire moyen (3.38) et le paramètre moyen $\frac{\varepsilon}{k}$ du mélange (3.39) donnent le

coefficient de diffusion (3.40). Le paramètre $\omega(\frac{k.T}{\varepsilon_{mél}})$ a été choisi égal à 1 par manque de données. Pour le méthane et le dodécane, le terme de diffusion $D_i.grad(Y_i)$ est respectivement égal à 2.10^{-7} et -1.10^{-6} pour un gradient de concentration donné selon l'espèce. Le terme

⁵⁶ L'effet du gradient de température, dans une section droite de canal, sur les concentrations des espèces.

négatif vient du fait que le dodécane se décompose, $grad(Y_i) = \frac{\partial Y}{\partial x}$ étant négatif. En revanche les termes $V.Y_i$ de transport sont respectivement de 0,149 et 0,299 ; ceci pour une vitesse de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$. La diffusion a donc été négligée par rapport aux vitesses moyennes du mélange. De plus, une même vitesse de déplacement est utilisée pour toutes les espèces compte tenu des vitesses d'écoulement élevées et des caractéristiques semblables de la majorité des composés. La relation (3.37) est donc résolue sous la forme présentée par l'équation (3.41). Le terme de perméation, $\frac{1}{h_{can}} \rho_{fy} \cdot V_{fy} \cdot Y_i$, est détaillé dans le paragraphe suivant.

Espèce chimique	M_i	Volume critique : V_c ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Volume molaire $= 0.285 \cdot V_c^{1.048}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$T_{éb}$	Rayon moléculaire (nm)	$\frac{\varepsilon}{k} = 1.21 \times T_{\text{ébullition}}$ [125]	Y_i	$\frac{\partial Y}{\partial x}$
CH ₄	16,041	$99,5 \cdot 10^{-6}$	$35,36 \cdot 10^{-6}$	111,67	0,39	135,12	$9,89 \cdot 10^{-2}$	0,28
n-C ₁₂ H ₂₆	170,316	$719,7 \cdot 10^{-6}$	$281,3 \cdot 10^{-6}$	489,44	0,77	592,22	$1,99 \cdot 10^{-1}$	-1,4

Tableau 11. Intermédiaires de calcul pour la détermination des termes de diffusion et de transport.

$$\Re = \frac{1}{2} (\Re_{CH_4} + \Re_{C_{12}H_{26}}) = 0,58 \text{ nm} \quad (3.38)$$

$$\frac{\varepsilon_{mél}}{k} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{CH_4} \varepsilon_{C_{12}H_{26}}}}{k} = \sqrt{135,12 \times 592,22} = 282,88 \quad (3.39)$$

$$D_{CH_4-C_{12}H_{26}} = \frac{10^{-4} \left(1,084 - 0,249 \sqrt{\frac{1}{M_{CH_4}} + \frac{1}{M_{C_{12}H_{26}}}} \right) \times \sqrt{\frac{1}{M_{CH_4}} + \frac{1}{M_{C_{12}H_{26}}}} \times T^{\frac{3}{2}}}{P \times \Re^2 \times \omega \left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{mél}} \right)} \quad (3.40)$$

$$= 7,15 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$\frac{\partial(\rho_f \cdot Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f \cdot V_f \cdot Y_i)}{\partial x} = \rho_f w_i - \frac{1}{h_{can}} \rho_{fy} \cdot V_{fy} \cdot Y_i \quad (3.41)$$

2.7.4. Effusion-Transpiration à travers la paroi poreuse

2.7.4.1. Aspect hydraulique

Il a été montré que l'écoulement dans la paroi poreuse considérée relevait du régime laminaire et non pas capillaire, ni turbulent [32]. Ceci se montre en traçant la différence de

pression entre le canal et la chambre en fonction du débit transpirant (3.42). Dans ces conditions, $Re < 1$, la loi de Darcy s'applique. En pratique⁵⁷, il est difficile de définir le diamètre des pores, utile au calcul du Reynolds. Il est alors choisi de le calculer, au pire, avec un diamètre de pore égal à l'épaisseur de la paroi. Le nombre de Reynolds est ainsi de l'ordre de 0,5; la loi de Darcy s'applique donc bien. Cela permet une approche macroscopique de l'effusion bien que le phénomène soit microscopique : circulation et accumulation d'un fluide dans les pores ouverts et/ou fermés d'un composite fibres+matrice.

$$\Delta P = a.\dot{m} + b.\dot{m}^2 \quad (3.42)$$

La relation (3.43) donne le débit transpirant en chaque maille le long du canal dans la direction orthogonale à celui-ci. La vitesse de filtration V_{fy} , dans la direction de l'axe y orthogonal à celle de l'écoulement principal, s'en déduit par la relation (3.44).

$$\dot{m}_w = \frac{\kappa \times \frac{\Delta P}{e_w} \times A_w}{\frac{\mu}{\rho}} \quad (3.43)$$

$$V_{fy} = \frac{\dot{m}_w}{\rho_f \cdot A_w} \quad (3.44)$$

La perméabilité du PTAH-SOCAR, κ , a été évaluée expérimentalement à chaud et à froid par MBDA-France en supposant les caractéristiques du fluide filtrant identiques à celles du fluide dans le canal. Les valeurs de perméabilité sont inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles des matériaux transpirants habituels. Les variations de propriétés à la traversée de la paroi sont donc intégrées dans la tabulation de la perméabilité. La viscosité dynamique et la masse volumique sont celles du fluide à sa température dans le canal. Un changement d'état et/ou de phase se produit en réalité dans la paroi poreuse. Le fluide passe de plus de 30 bars dans le canal à 2 bars environ dans la chambre de combustion. Sa température peut s'élever de 1000 K ; tout ceci sur quelques millimètres. Les phénomènes sont très mal connus pour de telles conditions.

La variation de vitesse du fluide au cours de la filtration n'est pas traitée à cause de l'approche monodimensionnelle de RESPIRE. Toutes les grandeurs étant constantes dans une section droite de l'écoulement, la même composition chimique est utilisée pour le fluide transpirant et pour celui circulant dans le canal. Les espèces chimiques filtrantes ne sont pas

⁵⁷ Composite à matrice céramique, chauffé et parcouru par un fluide pouvant coker.

traitées différemment. L'hydrogène étant une molécule de faible rayon atomique, elle transpire plus facilement qu'un hydrocarbure lourd, surtout si les tailles de pores sont très faibles, de l'ordre du nanomètre. Il serait donc plus juste de différencier chaque espèce pour étudier précisément l'effusion mais ce point reste assez complexe à prendre en compte.

2.7.4.2. Aspect thermique

En raison de la complexité des phénomènes au sein du matériau poreux, la perméation est traitée macroscopiquement. Le fluide échange de la chaleur avec la paroi au cours de la filtration, principalement par convection et par conduction. La principale difficulté de la convection est de pouvoir évaluer le coefficient d'échange moyen dans la paroi. Cela peut se faire en connaissant les flux thermiques globaux qui traversent ce milieu mais le problème est d'accéder aux températures d'entrée du fluide et surtout de sortie. Celles-ci dépendent des échanges dans le matériau donc du coefficient convectif à calculer. Sans prendre en compte ce phénomène, le refroidissement de la paroi est certainement sous-estimé.

Malgré tout, ne considérer que la conduction se justifie si l'équilibre thermique entre les phases solide et liquide est atteint. Cet équilibre est réalisé si la surface d'échange au sein de la paroi poreuse est suffisante ou bien si la vitesse de filtration V_{fy} est assez faible. Il est difficile d'évaluer la surface ouverte de la paroi tant cette donnée est liée à la géométrie microscopique du matériau. En revanche, il a été vu plus haut que le régime de perméation est laminaire. Les vitesses de filtration sont donc assez faibles, de l'ordre de 10^{-6} m.s^{-1} . Cela tend à prouver que la convection peut être négligée au sein de la paroi poreuse⁵⁸. De plus, la référence [42] montre que pour un taux d'effusion ou de soufflage F de 3,2 %, la couche limite thermique subit un décollement mais que la paroi continue de se refroidir au-delà. Ceci est le signe d'une convection importante au sein du matériau. Un critère sur le taux d'effusion, qui dépend de la vitesse de filtration, peut donc être une piste pour déterminer si la convection est négligeable ou non.

Dans le cas où seule la conduction est prise en compte, il reste à déterminer si des valeurs moyennes fluide/solide doivent être considérées pour la masse volumique, la conductivité thermique et la capacité thermique. En choisissant une loi de moyenne en série [126], la conductivité thermique équivalente de l'ensemble s'écrit selon l'expression (3.45).

⁵⁸ Le flux majorant absorbé par le fluide transpirant dans le moteur long de référence est estimé à 10 kW environ et celui conductif à travers la paroi poreuse de la chambre de combustion est évalué à 20 MW.

$$\lambda_{\acute{e}q} = \varepsilon.\lambda_f + (1 - \varepsilon).\lambda_s \quad (3.45)$$

La porosité du matériau composite considéré est très faible : $\varepsilon \ll 1$. Il vient alors : $\varepsilon.\lambda_f \ll (1 - \varepsilon).\lambda_s$ d'où : $\lambda_{\acute{e}q} \approx \lambda_s$. Voici donc un premier élément permettant de ne pas considérer le fluide dans les échanges conductifs. Le tableau 12 présente les ordres de grandeur de la masse volumique, de la capacité thermique et de leur produit pour le fluide, liquide et gazeux, et pour le solide. D'après une loi de moyenne en série (3.46), il est raisonnable de n'utiliser que les grandeurs de la paroi poreuse. En effet, dans le cas liquide, les valeurs sont suffisamment proches de celles du solide pour que l'erreur éventuellement commise soit négligeable. Dans le cas gazeux, le produit $\rho.C_p$ du fluide vapeur est négligeable devant celui du solide. Par conséquent, $\varepsilon.(\rho.C_p)_f$ est négligeable devant $(1 - \varepsilon).(\rho.C_p)_s$. Ainsi, $(\rho.C_p)_{\acute{e}q}$ est dû même ordre de grandeur que $(\rho.C_p)_s$. Une loi de moyenne (série, parallèle ou mixte) est donc inutile.

Média conducteur	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	$\rho.C_p$ (J.m ⁻³ .K ⁻¹)
Fluide liquide	3500	750	2,625.10 ⁶
Fluide vapeur	4500	5	2,25.10 ⁴
Solide	1500	2000	3.10 ⁶

Tableau 12. Comparaison des propriétés de fluide et solide au sein de la paroi poreuse.

$$(\rho.C_p)_{\acute{e}q} = \varepsilon.(\rho.C_p)_f + (1 - \varepsilon).(\rho.C_p)_s \quad (3.46)$$

2.7.5. Dépôt de coke dans le canal de refroidissement

L'existence et l'origine du dépôt de coke ont été abordées plus haut. Ce point est difficile à prendre en compte car le phénomène de cokage est très mal connu et le bouchage qui peut en résulter encore plus. La porosité de la paroi est difficilement connue et la présence de coke dans les pores la modifie certainement [32]. Pour un matériau donné, le cokage étant fonction de la température et du temps, donc des variations du régime moteur, il n'est pas possible d'en mesurer les effets en vol ou au sol ni d'extrapoler les conséquences de ce phénomène. Le coke contribue à la diminution du débit de fluide puisqu'une partie de la masse transitant dans le canal s'y dépose. En s'appuyant sur des données empiriques pour des conditions semblables à cette étude [41], le dépôt de coke dans le canal de refroidissement a été fixé arbitrairement à 100 $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est librement modifiable par l'utilisateur du code. Le débit massique du fluide est diminué en tout point du canal par le coke qui est supposé se déposer

sur les parois. Pour rappel, le débit est également diminué par la filtration. Le débit du fluide dans le canal est donc calculé en tout point du maillage en fonction de ces deux phénomènes. Ceux-ci sont aussi pris en compte dans les bilans de quantité de mouvement et de continuité de la masse.

Il pourrait être intéressant de tenir compte du rétrécissement local de section dans le canal en fonction de la formation de coke. Cela semble difficile dans l'approche simplifiée utilisée car il faut par exemple savoir si le dépôt est localisé ou uniforme. Par contre, connaître la masse de carbone déposée peut toutefois être utile, par exemple pour prévoir l'encrassement des injecteurs. Tenir compte du bouchage de la paroi poreuse devient en revanche bien plus hasardeux car le mode de bouchage et son intensité ne sont pas du tout connus actuellement. La conductivité thermique de la paroi pourrait aussi être modifiée en fonction du dépôt s'il est supposé s'y déposer dessus ou dedans.

2.7.6. Convection entre le fluide et la face froide

Le calcul du coefficient d'échange convectif est le même que celui entre la face interne et le fluide. Les valeurs sont même égales si la face froide est à la même température que la face interne.

2.7.7. Equation de continuité de la masse

L'équation de continuité de la masse (3.47) est intégrée dans l'équation de quantité de mouvement⁵⁹ afin d'en expliciter le terme $\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t}$. Le terme de droite, filtration, intervient dans le modèle monodimensionnel pour prendre en compte la perte de masse, qui a lieu dans une direction orthogonale à l'écoulement fluide. L'écriture (3.47) vient de celle du bilan de continuité de la masse en deux dimensions (3.48) où le terme en y est discrétisé.

$$\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial x} = -\frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy} - coke_1 \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial y} = 0 \quad (3.48)$$

⁵⁹ Celle-ci est abordée dans la suite de ce chapitre.

Le terme $\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial y}$ est assimilé à $\frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy}$ et non pas à $\frac{1}{0,5 \times h_{can}}\rho_f.V_{fy}$ bien qu'il soit possible de considérer que seule la moitié de l'écoulement proche de la paroi poreuse soit concernée par l'effusion. Mais le terme $\partial(\rho_f.V_f)/\partial y$ étant écrit pour le volume de contrôle complet, il semble plus juste d'utiliser la hauteur totale du volume de contrôle, soit h_{can} . De plus, $\partial(\rho_f.V_f)/\partial y$ représente un gradient de vitesse dans la direction de l'effusion. Du côté non poreux du canal, paroi externe, la vitesse de filtration est nulle. Or l'écriture $\frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy}$ suppose une vitesse V_{fy} nulle à la distance h_{can} de la paroi poreuse. C'est bien le cas au niveau de la face interne de la paroi externe. Le terme de cokage dans l'expression (3.47) dépend du dépôt tabulé et a pour expression l'écriture (3.49).

$$coke_1 = \text{dépôt} \times S_{\text{dépôt}} \times Vol_{\text{contrôle}} \quad (3.49)$$

2.7.8. Masse volumique et pression du fluide

Pour déterminer la pression du fluide P_f , le coefficient de compressibilité⁶⁰ [116],[127]-[129] est utilisé (3.50). Il permet de rendre compte de l'augmentation de pression avec la température, effet piston, particulièrement marquée pour les fluides compressibles, surtout en supercritique. En régime compressible, comme en incompressible, la vitesse du son dans le milieu fluide peut s'écrire selon l'expression (3.51) [129]. Il apparaît donc : $\beta_c = \rho.c^2$ ce qui permet d'en déduire la pression du fluide (3.52). La masse volumique est déterminée par la loi des gaz parfaits modifiée par le facteur de compressibilité (3.53) pour tenir compte de l'état ou de la phase du fluide.

$$\beta_c = \frac{\partial P}{\frac{\partial Vol}{Vol}} = \frac{\partial P}{\frac{\partial \rho}{\rho}} \quad (3.50)$$

$$c^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} \quad (3.51)$$

$$\partial P = \beta_c \frac{\partial \rho}{\rho} \quad (3.52)$$

⁶⁰ En anglais: Bulk Modulus

$$\rho_f = \frac{P_f \times M_f}{Z \times R.T_f} \quad (3.53)$$

2.7.9. Vitesse du fluide dans le canal refroidisseur

Le bilan de quantité de mouvement est écrit dans le canal (3.54). La pression est celle statique du fluide. Le premier terme du membre de droite correspond à la quantité de mouvement perdue par transpiration à travers la paroi poreuse. Les contraintes visqueuses peuvent s'écrire de deux façons : (3.55) et (3.56). La première est tirée de l'écriture du tenseur des contraintes visqueuses. Ce dernier est simplifié pour le modèle monodimensionnel [108],[130]. L'inconvénient est lié à l'approche monodimensionnelle donc à l'absence de couche limite pour laquelle cette formulation prend normalement tout son sens. La seconde écriture est donc privilégiée puisqu'elle s'inscrit davantage dans la démarche macroscopique de prise en compte des phénomènes. Pour une faible hauteur de canal, proximité des couches limites visqueuses associées à chaque paroi, les frottements peuvent ne pas être négligeables.

$$\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f.V_f^2)}{\partial x} = -\frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy}^2 - coke_2 - \frac{\partial P_{sf}}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = \frac{\partial \left(\frac{4}{3} \mu_f \frac{\partial V_f}{\partial x} \right)}{\partial x} = \frac{4}{3} \mu_f \frac{\partial^2 V_f}{\partial x^2} + \frac{4}{3} \frac{\partial \mu_f}{\partial x} \frac{\partial V_f}{\partial x} \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = -\frac{C_f}{2} \times \rho_f.V_f^2 \times \frac{p}{S} = -\frac{C_f}{2} \times \rho.V_f^2 \times \frac{4}{D_H} \quad (3.56)$$

Afin de déterminer la vitesse du fluide, la dérivée temporelle du membre de gauche dans l'équation (3.54) est réécrite (3.57). Ainsi, pour obtenir la vitesse du fluide, il est nécessaire d'explicitier deux nouveaux termes donnés par les équations (3.58) et (3.59). Le déroulement du calcul est ensuite donné (3.60).

$$\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial t} = \rho_f \frac{\partial(V_f)}{\partial t} + V_f \frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial(V_f)}{\partial t} = \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial t} - V_f \frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} \right) \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_f.V_f^2)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy}^2 - coke_2 - \frac{\partial P_{sf}}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_f.V_f)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}}\rho_f.V_{fy} - coke_1 \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(V_f)}{\partial t} &= \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\partial(\rho_f V_f)}{\partial t} - V_f \frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} \right) = \frac{1}{\rho_f} \left(\begin{aligned} &\left(-\frac{\partial(\rho_f V_f^2)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}} \rho_f V_{fy}^2 - coke_2 - \frac{\partial P_{sf}}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \right) \\ &- V_f \left(-\frac{\partial(\rho_f V_f)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}} \rho_f V_{fy} - coke_1 \right) \end{aligned} \right) \\
 &= \frac{1}{\rho_f} \left(\begin{aligned} &\left(-2 \rho_f V_f \frac{\partial(V_f)}{\partial x} - V_f^2 \frac{\partial(\rho_f)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}} \rho_f V_{fy}^2 - coke_2 - \frac{\partial P_{sf}}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \right) \\ &- V_f \left(-\rho_f \frac{\partial(V_f)}{\partial x} - V_f \frac{\partial(\rho_f)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}} \rho_f V_{fy} - coke_1 \right) \end{aligned} \right) \quad (3.60) \\
 &= \frac{1}{\rho_f} \left(-\rho_f V_f \frac{\partial(V_f)}{\partial x} - \frac{1}{h_{can}} \rho_f V_{fy} (V_{fy} - V_f) - coke - \frac{\partial P_{sf}}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \right)
 \end{aligned}$$

Le coke est assimilé à du carbone pur. Le terme de cokage participant à l'équation (3.54) est explicité par la relation (3.61); celui de l'équation (3.60) l'est par (3.62).

$$coke_2 = \rho_{coke} \times \left(\frac{dépôt_{tabulé}}{\rho_{coke}} \right)^2 \times \frac{S_{dépôt}}{Vol_{contrôle}} \quad (3.61)$$

$$coke = coke_2 - V_f \cdot coke_1 \quad (3.62)$$

2.7.10. Température du fluide dans le canal refroidisseur

L'enthalpie massique totale du fluide, $H_f = C_{p_f} T_f + \frac{V_f^2}{2}$, est déterminée d'après le bilan d'énergie (3.63). La conduction dans le fluide est détaillée à l'équation (3.64). F représente l'ensemble des forces extérieures appliquées au volume de contrôle, comme la pesanteur par exemple (3.65). Pour tenir compte des effets thermiques des réactions chimiques, l'enthalpie statique de référence de chaque espèce $h_{i,0}$ est utilisée. Le taux de production net par espèce w_i apparaît. Le coefficient d'expansion thermique⁶¹ du fluide (3.66) intervient ici afin de tenir compte thermiquement de l'effet piston [38],[115],[127],[131]. Le transport de chaleur sous l'effet des gradients de concentration chimique⁶² est négligé. La dissipation, ou l'absorption, de chaleur aux parois par convection est explicitée par l'expression (3.68) et l'enthalpie perdue par filtration est donnée par (3.67). Pour ces deux termes, l'écriture $1/h_{can}$ vient de celle en deux dimensions du bilan d'énergie, comme précédemment pour les bilans de masse et de quantité de mouvement. La relation (3.68) s'applique à la face interne et à la face froide. Les flux thermiques dépendent des températures

⁶¹ Il est aussi appelé coefficient de dilatation, ou bien dilatabilité

⁶² Effet Dufour.

des éléments. Le terme de vitesse dans l'écriture de l'enthalpie totale de filtration, $V_{fy}^2/2$, pourrait être négligé car la vitesse de filtration est de l'ordre de 10^{-6} m.s⁻¹.

$$\frac{\partial(\rho.H)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.V.H)}{\partial x} = (1 - \beta.T_{sf}) \frac{\partial P_{sf}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-j_q + V.\tau) + \rho \cdot \sum_{\text{espèces}} h_{i,0} \cdot w_i + V.F \quad (3.63)$$

$$j_q = -\lambda.grad(T) \quad (3.64)$$

$$V.F = V.m.g.\Delta h \quad (3.65)$$

$$\beta = \frac{1}{\rho} \times \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_p \quad (3.66)$$

$$H_{fy} = -\frac{1}{h_{can}} \rho_{fy} \cdot V_{fy} \left(c_p T_{fy} + \frac{V_{fy}^2}{2} \right) \quad (3.67)$$

$$\Phi_{paroi-f} = \frac{1}{h_{can}} h_{paroi} (T_{paroi} - T_f) \quad (3.68)$$

Le bilan d'énergie utilisé pour calculer la température du fluide est présenté par l'équation (3.69) pour la partie supérieure du moteur et par (3.70) pour les autres parties.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_{fs}.H_{fs})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{fs}.V_{fs}.H_{fs})}{\partial x} &= \beta.T_{s,fs} \frac{\partial P_{s,fs}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-j_q + V_{fs}.\tau_s) \\ &+ \rho_{fs} \cdot \sum_{\text{espèces}} h_{i,0} \cdot w_i - \frac{1}{h_{can}} \rho_{fys} \cdot V_{fy} \left(c_p T_{sfs} + \frac{V_{fys}^2}{2} \right) \\ &+ \frac{1}{h_{can}} h_{ff} (T_{ff} - T_{fs}) - \frac{1}{h_{can}} h_{sup} (T_{fs} - T_{sup}) \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_f.H_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f.V_f.H_f)}{\partial x} &= \beta.T_{s,f} \frac{\partial P_{s,f}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-j_q + V_f.\tau) \\ &+ \rho_f \cdot \sum_{\text{espèces}} h_{i,0} \cdot w_i - \frac{1}{h_{can}} \rho_f \cdot V_{fy} \left(c_p T_{sf} + \frac{V_{fy}^2}{2} \right) \\ &+ \frac{1}{h_{can}} h_{ff} (T_{ff} - T_f) + \frac{1}{h_{can}} h_{pi} (T_{pi} - T_f) \end{aligned} \quad (3.70)$$

2.7.11. Température de face froide de la paroi poreuse

La face froide échange par conduction avec la face chaude et par convection avec le fluide dans le canal. La même stratégie que celle employée pour la face interne est utilisée ici

(3.71). Une température moyenne de paroi est posée : $\bar{T}_{pp} = \frac{T_{ff} + T_{fc}}{2}$. Le flux thermique

incident des gaz brûlés sur la face chaude est remplacé par la conduction dans la paroi poreuse. L'équation (3.71) est valable pour toutes les parties du moteur (latérales/inférieure et

supérieure) mais elle est résolue séparément pour les deux types de parois car les températures de fluide diffèrent entre la partie supérieure et les autres. Toutes les grandeurs intervenant dans la résolution de (3.71) sont déterminées de la même façon que cela a été présenté pour la face interne.

$$\frac{\partial \bar{T}_{pp}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{pp} \cdot Cp_{pp} \cdot V_{pp}} \left(\lambda_{pp} \cdot A_{pp} \left(\frac{T_{fc} - T_{ff}}{e_{pp}} \right) - h_{ff} \cdot A_{ff} \cdot (T_{ff} - T_f) \right) \quad (3.71)$$

2.8. Modélisation des autres sous-systèmes identifiés

2.8.1. Moyennes sur quelques grandeurs

L'avantage d'avoir traité le moteur en deux parties, parois latérales/inférieure (indiquées 1 dans ce paragraphe) et supérieure (indiquée 2), est de pouvoir suivre au mieux la répartition des températures de fluide et d'injecter plus ou moins de débit dans chacune des parties selon ces températures. Le rôle à jouer par le contrôle moteur s'identifie clairement ici. L'inconvénient est de devoir considérer ensuite des grandeurs moyennes dans la chambre puisque celle-ci est traitée de façon unique. Toutes les grandeurs étant constantes dans une section droite d'écoulement, il n'est pas possible, dans un modèle monodimensionnel, de considérer plusieurs températures de face chaude. La masse volumique et la vitesse du débit filtrant sont également moyennées. La géométrie de la chambre de combustion et la vitesse élevée des gaz chauds encouragent à utiliser une approche monodimensionnelle.

Pour moyenner la masse volumique filtrante, les masses volumiques du fluide filtrant de chaque paroi sont pondérées par le rapport de leur débit sur celui de l'ensemble (3.72). Cela revient à utiliser une loi de mélange basée sur les fractions massiques. La vitesse filtrante s'en déduit par conservation du débit (3.73). Une moyenne est aussi nécessaire au niveau des injecteurs. Ce point est abordé dans le paragraphe qui suit.

$$\rho_{filtration} = \frac{\text{débit}_{filtr_1} \times \rho_{filtr_1} + \text{débit}_{filtr_2} \times \rho_{filtr_2}}{\text{débit}_{filtr_1} + \text{débit}_{filtr_2}} \quad (3.72)$$

$$V_{filtration} = \frac{\text{débit}_{filtr_1} + \text{débit}_{filtr_2}}{\rho_{filtration} \times A_{hw}} \quad (3.73)$$

2.8.2. Entrée d'air, injection du carburant et mélange air/carburant

La pression statique de l'air entrant, P_{s2} en plan 2, est déterminée d'après la pression statique de l'air extérieur, P_{s0} en plan 0, en supposant un rendement de compression

$\eta_{02} = \frac{P_{s2}}{P_{s0}}$ de l'entrée d'air. Ce rendement est tabulé selon le nombre de Mach de vol. L'entrée

d'air est adaptée au véhicule, cela permet de ne pas avoir besoin d'un terme correctif de traînée. Ceci est préférable du point de vue de l'aérodynamique externe, donc des performances. Pour calculer le débit d'air entrant dans la chambre de combustion (plan 2), un coefficient de débit est utilisé. C'est le rapport de la section du tube de courant capté sur celle de captation géométrique de l'entrée d'air. Ce coefficient est donné selon le véhicule étudié.

L'injection n'est pas traitée en détail car elle dépend de la géométrie des injecteurs, de leur nombre, de leurs orientations. Le mélange résultant entre le carburant et l'air dépend du débit d'air entrant, des conditions locales de vitesse et de turbulence, de la température et de la pression, de la géométrie de la chambre. L'injection et le mélange sont supposés se produire au premier nœud de maillage de la chambre de combustion, dans le sens de l'écoulement des gaz. Ces deux phénomènes sont instantanés et localisés en espace. Aucune accumulation de masse ni de temps de séjour du fluide dans les mâts d'injection ne sont donc considérés. Cela revient à traiter la combustion en régime prémélangé ce qui ne correspond pas toujours à la réalité, notamment pour un Mach de vol supérieur à 6. Seule une modélisation tridimensionnelle permet de simuler correctement les phénomènes.

Par conservation du débit, celui total des gaz transitant dans la chambre de combustion est égal à la somme des débits d'air et de carburant. Le débit de carburant est la somme des débits circulant dans les parois latérales/inférieure et dans celle supérieure. La capacité thermique moyenne du mélange air/carburant (3.74) s'obtient d'une façon semblable à celle utilisée à l'expression (3.72).

$$Cp_{moyen} = \frac{\text{débit}_{air} \times Cp_{air} + \text{débit}_{carburant} \times Cp_{carburant}}{\text{débit}_{air} + \text{débit}_{carburant}} \quad (3.74)$$

Le carburant du canal, à haute pression, se détend en sortie des injecteurs à la pression de l'air entrant en plan 2. Sa masse volumique est déterminée en supposant une détente isentropique, d'un état 1 à un état 2, où le rapport des capacités thermiques est constant (3.75). Cette masse volumique du carburant en plan 2 est utilisée pour déterminer une masse volumique moyenne du mélange air-carburant. Une loi de mélange semblable à la relation (3.72) est utilisée.

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \left(\frac{P_{s1}}{P_{s2}} \right)^{\frac{-1}{\gamma}} \quad (3.75)$$

L'enthalpie statique du mélange air-carburant est égale à la somme des enthalpies statiques des deux composés. Cela permet d'en déduire la température moyenne du mélange (3.76). Celui-ci est considéré comme un gaz parfait pour en déterminer la pression.

$$T_{mél} = \frac{\frac{\text{débit}_{air}}{\rho_{air}} \times Cp_{air} \times T_{air} + \frac{\text{débit}_{carburant}}{\rho_{carburant}} \times Cp_{carburant} \times T_{carburant}}{\left(\frac{\text{débit}_{air}}{\rho_{air}} + \frac{\text{débit}_{carburant}}{\rho_{carburant}} \right) \times Cp_{moyen}} \quad (3.76)$$

2.8.3. Débit transpirant dans la chambre de combustion

Le débit traversant la paroi poreuse est pris en compte dans les bilans dynamiques portant sur la chambre de combustion, quantité de mouvement, masse, énergie. Le débit total des gaz brûlés est donc incrémenté du débit transpiré à chaque pas d'espace. Le débit transpirant et les gaz brûlés sont supposés se mélanger; leur résultante est dénommée gaz chauds. Cela revient à considérer que les fluides se mélangent alors qu'en pratique, il est probable que cela ne soit pas le cas. Le fluide transpirant, *a priori* moins de 10 % en masse du débit de carburant injecté, est supposé ne pas participer à la combustion. Le film mince issu de la perméation est plaqué contre la paroi en raison de sa faible quantité de mouvement par rapport à celle des gaz chauds de la chambre de combustion. L'interface avec les gaz chauds est fine et le contact avec l'oxygène imbrûlé est limité. La combustion de ce film, probablement en diffusion, est donc difficile à prendre en compte et n'est pas considérée ici.

Les gaz chauds sont supposés homogènes; leurs propriétés physico-chimiques sont celles des gaz brûlés. La température de ces derniers n'est pas modifiée par le mélange avec le carburant transpirant en raison des faibles écarts thermiques attendus et à cause de la faible masse de fluide filtrant. Quant aux échanges thermiques des gaz brûlés avec la face chaude de la chambre de combustion, deux systèmes sont considérés. Pour le premier, les gaz brûlés échangent avec la face chaude. Dans le second, ils échangent avec le film mince, via le coefficient de frottement. C'est une façon simple de traiter les couplages gaz-film-paroi qui apparaissent avec la technique de refroidissement par film mince [42]. Ce point est détaillé au paragraphe 2.8.9.

2.8.4. Propriétés des gaz brûlés

La viscosité dynamique, la conductivité thermique et la capacité thermique sont tabulées pour un mélange de gaz réels. Des résultats de calcul propres à MBDA-France ont permis d'en établir des valeurs approximatives le long de l'écoulement. Les tables supposent donc une

géométrie de moteur, un point de vol et des conditions de fonctionnement particulières. En première approche, ces paramètres varient peu quelle que soit la combustion dans le moteur.

2.8.5. Combustion du mélange homogène air/carburant

Il est primordial de tenir pleinement compte de la composition du carburant décomposé pour le calcul de sa combustion. La relation décomposition-combustion a fait l'objet du paragraphe 9 dans le chapitre 2. C'est sur ce point que la modélisation des phénomènes couplés prend tout son sens. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour la chimie du canal de refroidissement, il est impossible de tabuler des compositions chimiques ou des taux de production d'espèces en fonction de la température du milieu. Malheureusement, contrairement à la pyrolyse du n-dodécane pour laquelle un schéma réactionnel a pu être utilisé, il n'existe pas dans la littérature de tels mécanismes en combustion. Les seuls existants concernent des espèces légères comme l'hydrogène [132] ou le méthane, avec GRIMECH 3.0. Mis à part le mécanisme mis au point par l'Université de San Diego concernant l'heptane, aucun mécanisme détaillé n'a été identifié dans la littérature pour les produits de décomposition supérieurs au propane⁶³. Il faudrait aussi tenir compte de la turbulence et du régime de combustion [130] ce qui n'est pas connu par la modélisation monodimensionnelle.

A défaut de considérer, précisément, les réactions de combustion, l'aspect thermique de la combustion a été globalement conservé. Pour cela, l'enthalpie de combustion du mélange d'hydrocarbures intervient dans l'équation de l'énergie résolue pour la chambre de combustion. Pour prendre en compte l'effet de la pyrolyse, l'enthalpie de combustion est déterminée à 298 K d'après une loi de mélange (3.77). Les enthalpies de combustion à 298 K des 42 composés chimiques sélectionnés ont été tabulées [133],[134]. L'expression (3.78) permet d'obtenir l'enthalpie de combustion du mélange à la température d'injection du fluide dans la chambre. Une correction à apporter serait de réévaluer cette enthalpie en fonction de la température des gaz brûlés selon leur position dans la chambre. La pression n'est pas prise en compte mais la combustion se déroule au maximum à quelques bars, l'erreur est supposée faible. L'hypothèse de combustion à pression constante est couramment utilisée.

$$\Delta H_{comb,mel}^{298K} = \sum_{42\text{ espèces}} Y_i \cdot \Delta H_{comb,i}^{298K} \quad (3.77)$$

⁶³ Le mécanisme de combustion GRIMECH 3.0 utilisé dans l'étude ne tient pas compte des espèces hydrocarbonées plus lourdes que le propane. De plus, GRIMECH a été optimisé pour le méthane et les résultats quant aux autres hydrocarbures ne sont pas garantis.

$$\Delta H_{comb}^T = \Delta H_{comb}^{T_0} + \sum_{\text{produits } i \text{ de combustion}} v_i \int_{T_0}^T C_p dT - \sum_{\text{réactifs } j} v_j \int_{T_0}^T C_p dT \quad (3.78)$$

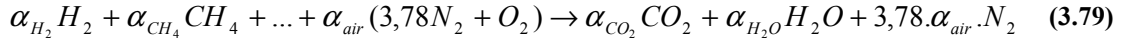
Produit de combustion	Fraction molaire		
	$\phi = 0,80$	$\phi = 1,00$	$\phi = 1,20$
CO ₂	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$1,17 \times 10^{-1}$
H ₂ O	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-1}$
O ₂	$3,97 \times 10^{-2}$		
H ₂		$5,74 \times 10^{-7}$	$4,23 \times 10^{-2}$
N ₂	$7,39 \times 10^{-1}$	$7,30 \times 10^{-1}$	$6,94 \times 10^{-1}$
NO	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-9}$	
OH	$7,67 \times 10^{-8}$		
NH ₃			$4,33 \times 10^{-6}$
CH ₄			$8,67 \times 10^{-7}$
CO		$3,99 \times 10^{-7}$	$3,20 \times 10^{-2}$
NO ₂	$3,39 \times 10^{-7}$		
Ar (argon)	$8,85 \times 10^{-3}$	$8,74 \times 10^{-3}$	$8,30 \times 10^{-3}$
Ne (néon)	$2,84 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,66 \times 10^{-5}$

Tableau 13. Composition des produits de combustion d'alcènes dans l'air à 1000 K et 1 bar, pour trois richesses [91].

Pour tenir compte des imbrûlés, une richesse brûlée totale ⁶⁴ étant fixée par ailleurs à partir de résultats expérimentaux sur des moteurs, un profil de rendement de combustion est utilisé le long de la chambre. Cela permet de tenir compte, indirectement, des effets de turbulence dans la chambre. Le rendement de combustion a été établi d'après un profil expérimental de température dans la chambre. Il serait envisageable d'utiliser, par exemple, des profils différents selon la vitesse de vol. Afin d'améliorer la prise en compte de la combustion, l'écriture d'une réaction globale de combustion est possible. Cela permet de déterminer par exemple la richesse du mélange air/hydrocarbure. Mais cela nécessite de connaître les produits de combustion. Le tableau 13 [91] montre que les espèces CO₂, H₂O et N₂ sont généralement majoritaires dans la combustion d'alcènes, quelle que soit la richesse. Dans le cas de flammes stabilisées dans un écoulement à haute vitesse, les transferts de masse par diffusion sont négligeables [108]. L'approche utilisée dans le canal de refroidissement est valable et il serait alors possible de coupler l'utilisation d'une réaction globale (3.79) à un

⁶⁴ La richesse brûlée est obtenue comme la richesse mais en considérant les quantités de comburant et carburant ayant réagi.

bilan de masse (3.80). Ce dernier est obtenu de la même façon que celui exprimé par l'équation (3.41).



$$\frac{\partial(\rho_g \cdot Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g \cdot V_g \cdot Y_i)}{\partial x} = \rho_g w_i + \frac{1}{D_{CC}} \rho_f V_{fy} \cdot Y_i \quad (3.80)$$

2.8.6. Température de face chaude de la paroi poreuse

L'écart de température entre la face chaude et les gaz chauds étant assez faible (3.81), il est possible de linéariser le rayonnement (3.82) et de calculer un coefficient d'échange global (convection+rayonnement) entre la face chaude et les gaz chauds (3.83). Le facteur de forme F_{fc-g} entre les gaz et les parois de la chambre est supposé égal à 1 puisque les gaz occupent tout le volume de la chambre. Ce sont principalement les gaz H_2O et CO_2 qui sont responsables du rayonnement. Leur émissivité est fixée à 0,1.

$$\frac{T_{fc} - T_{sg}}{T_{sg}} \approx \frac{2300 - 2400}{2400} \ll 1 \quad (3.81)$$

$$h_{ray} = \epsilon_g \cdot \sigma \cdot F_{fc-g} \times \frac{T_{sg}^4 - T_{fc}^4}{T_{sg} - T_{fc}} \quad (3.82)$$

$$h_{global} = h_{conv} + h_{ray} \quad (3.83)$$

Les nombres de Reynolds et de Nusselt sont déterminés par les équations (3.84) et (3.85) en régime turbulent établi [135]. Le rapport de la viscosité dynamique des gaz à leur température, μ_g , sur celle à la température de la face chaude, μ_{fc} , apparaît.

$$Re = \frac{\dot{m}_g \cdot D_{cc}}{\mu_g \cdot A_{CC}} \quad (3.84)$$

$$Nu = 0,027 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu_g}{\mu_{fc}} \right)^{0.14} \quad (3.85)$$

L'équation (3.86) est résolue pour calculer une température moyenne de paroi $\bar{T}_{pp}$ en supposant qu'elle est chauffée par rayonnement et convection par les gaz chauds et qu'elle transmet thermiquement par conduction vers la face froide. Son écriture a été obtenue comme celle des autres faces, en remplaçant les échanges convectifs du côté de la face froide par la conduction dans la paroi poreuse. La température de la face chaude T_{fc} en est déduite par la relation (3.87). Il est à noter que l'absorption de chaleur par le fluide transpirant est négligée.

$$\frac{\partial \bar{T}_{pp}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{pp} \cdot C_{p_{pp}} \cdot V_{pp}} \left(h_{global} \cdot A_{fc} \cdot (T_g - T_{fc}) + \lambda_{pp} \cdot A_{pp} \left(\frac{T_{ff} - T_{fc}}{e_{pp}} \right) \right) \quad (3.86)$$

$$\bar{T}_{pp} = \frac{T_{ff} + T_{fc}}{2} \quad (3.87)$$

2.8.7. Masse volumique et pression des gaz chauds

Les gaz chauds étant considérés comme parfaits, la pression est déterminée de la même façon que dans le canal et la masse volumique s'en déduit par la loi des gaz parfaits non modifiée.

2.8.8. Vitesse des gaz brûlés

Le bilan de quantité de mouvement est résolu dans la chambre pour déterminer la vitesse V_{cc} des gaz brûlés. Le même type d'équation que celui employé dans le canal est utilisé (3.88) mais le terme d'effusion est positif puisque le carburant filtrant accroît la quantité de mouvement. La vitesse de filtration restant positive, sa valeur est celle calculée précédemment dans le code.

$$\frac{\partial(\rho_g \cdot V_{cc})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g \cdot V_{cc}^2)}{\partial x} = \frac{1}{p_{cc}} \rho_f \cdot V_{fy}^2 - \frac{\partial P_g}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial x} \quad (3.88)$$

La vitesse des gaz chauds ne tient pas compte de la turbulence puisqu'il n'existe actuellement pas de méthode pour modéliser ce régime en monodimensionnel. En effet, la solution couramment employée en modélisation est de calculer une énergie cinétique turbulente (k) et son taux de dissipation visqueuse (ε). Cette méthode, largement employée aujourd'hui, modèles k - ε , est basée sur les moyennes de Favre ou de Reynolds de chaque grandeur calculée dans l'écoulement, comme la masse volumique par exemple [123]. Ces moyennes sont statistiques donc basées sur un très grand nombre de points. Mais ici, pour l'appliquer, il faudrait calculer les moyennes sur le fluide en chaque section. Ce n'est pas possible puisque les sections sont déjà supposées uniformes afin de résoudre le problème selon une dimension. Cette démarche ne s'applique donc qu'en deux ou trois dimensions.

2.8.9. Nombre de Stanton, taux d'effusion et de soufflage

Il a été rappelé au chapitre 1 (Figure 9) que l'efficacité de la perméation, utilisée dans la technique du refroidissement par film mince, dépend du taux d'effusion qui peut être mis en relation avec le nombre de Stanton. Dans le cas d'une plaque plane, le nombre de Nusselt est

donné par la relation (3.89) et il est proportionnel au coefficient de frottement des gaz sur les parois. Le rapport St/St_0 est donc égal au rapport C_f/C_{f_0} donc aux frottements.

$$Nu = Re \times \frac{C_f}{2} \quad (3.89)$$

Parmi les modèles semi-empiriques, celui de Rubesin est l'un des plus connus mais il ne prend pas directement en compte la capacité thermique du fluide refroidisseur. L'expression (3.90) issue des travaux de Cays et Crawford a été utilisée avec succès au DLR (Allemagne) sur des matériaux poreux [136] et pour l'exploitation d'essais de panneaux refroidis PTAH-SOCAR dans un écoulement supersonique [32]. Le coefficient B_h est donné par la relation (3.91) qui fait intervenir l'effusion. La corrélation de Cays et Crawford est donc choisie afin d'établir l'évolution du Stanton en fonction du taux d'effusion. Son avantage est de prendre en compte les caractéristiques du fluide transpirant.

$$\frac{St}{St_0} = \frac{B_h}{e^{B_h} - 1} \quad (3.90)$$

$$B_h = \frac{F}{St_0} \cdot \left(\frac{Cp_f}{Cp_{gaz}} \right)^{0,6} \quad (3.91)$$

Le nombre de Stanton permet de relier la quantité d'énergie échangée entre un fluide et une paroi par rapport à la capacité thermique du fluide. Pour le calcul, l'enthalpie massique athermane h_{ath} est nécessaire (3.92). Cette enthalpie correspond à l'enthalpie totale massique d'une couche limite thermique infiniment mince. L'enthalpie statique massique h_s est celle des gaz dans la chambre, elle est calculée en tout point longitudinal de la chambre. Le facteur de récupération pariétale f_{rec} permet de prendre en compte la couche limite turbulente.

$$h_{ath} = h_s + f_{rec} \frac{V_{CC}^2}{2} \quad (3.92)$$

Après avoir calculé l'enthalpie massique statique du fluide à la température de la paroi chaude, h_p , le nombre de Stanton se déduit de l'expression (3.93). T_{sg} est la température statique des gaz brûlés et h_{global} est le coefficient d'échange global entre gaz chauds et paroi défini plus haut. Le taux d'injection (ou d'effusion, ou de soufflage) est noté F (3.94).

$$St = h_{global} \cdot \frac{(T_{sg} - T_{hw})}{\rho_g \cdot V_{CC} \cdot (h_{ath} - h_p)} \quad (3.93)$$

$$F = \frac{\rho_f \cdot V_f}{\rho_g \cdot V_{CC}} \quad (3.94)$$

Le coefficient de frottement intégrant la perméation est déterminé selon des tables empiriques propres à MBDA-France qui relie le rapport C_f/C_{f_0} en fonction du rapport F/St .

2.8.10. Température des gaz dans la chambre de combustion

La même approche que dans le canal est utilisée ici pour déterminer la température des gaz chauds dans la chambre de combustion. Elle se déduit de l'enthalpie totale après résolution de l'équation (3.95).

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g \cdot H_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g \cdot V_g \cdot H_g)}{\partial x} = & \frac{\partial P_{CC}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-j_q + V_{CC} \cdot \tau) \\ & - \frac{1}{\mathcal{D}_{CC}} \rho_f \cdot V_{fy} \left(c_p T_{sf} + \frac{V_{fy}^2}{2} \right) \\ & - \frac{1}{\mathcal{D}_{CC}} h_{global} (T_g - T_{hw}) + \frac{\eta_{comb} \cdot \dot{m}_g \cdot \varphi_b \cdot \Delta H_{comb}}{\mathcal{V}_{CC}} + V_g \cdot F \end{aligned} \quad (3.95)$$

D'après la référence [108], pour une flamme stabilisée dans un écoulement à vitesse élevée, il est possible d'utiliser les équations écrites pour des ondes de choc monodimensionnelles, ou droites, dans un gaz. Cependant, l'utilisation d'un bilan d'énergie permet *a priori* de disposer d'une modélisation adaptée à une plage d'essai plus large, dont les écoulements en chambre subsonique.

L'effet de la viscosité sur la température du fluide, caractérisé par le nombre de Eckert [111], a été négligé malgré l'écoulement à haute vitesse, Mach supérieur à 0,3. Le nombre de Eckert s'exprime par la relation (3.96) dans un écoulement subissant un échauffement.

$$Ec = \frac{V_f^2}{C_p \cdot \Delta T_f} \quad (3.96)$$

2.9. Bilan aéropulsif simplifié du véhicule

Le bilan aéropulsif concerne l'aérodynamique externe du véhicule et l'ensemble des forces qui s'y appliquent. Pour ne pas pénaliser le temps de calcul, il a été décidé de ne pas calculer les grandeurs le long de tout le divergent par des équations monodimensionnelles mais par une approche 0-D. La présente étude porte sur un statomixte refroidi et non sur le véhicule complet. Le divergent est seulement abordé pour connaître les conditions de vol en fonction des conditions du système canal - chambre. Le principal point d'intérêt est la poussée

du moteur, dont la vitesse et l'altitude de vol se déduisent. Les grandeurs utiles sont déterminées en plan 4, sortie du moteur refroidi, et en plan 5, sortie du divergent. La référence [137] apporte plus de détails sur les équations abordées dans ce paragraphe.

La vitesse des gaz, leur température statique, leur pression statique, leur propriétés physico-chimiques, donc le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, et leur Mach sont connus en plan 4 puisque toutes ces grandeurs sont calculées dans la chambre de combustion. La dynalpie au plan 4 s'obtient par l'expression (3.97).

$$D_4 = P_{s4} + \rho_4 \cdot V_4^2 = P_{s4} \cdot (1 + \gamma_4 \cdot M_4^2) \quad (3.97)$$

La combustion étant supposée terminée avant la sortie de la chambre, la composition et les propriétés des gaz restent constantes dans le divergent. Aucune réaction de recombinaison n'est considérée et la température des gaz chauds dans le divergent varie peu. Le rapport des capacités thermiques à pression et volume constant peut donc être supposé constant entre les plans 4 et 5 : $\gamma_4 = \gamma_5$. La loi $\Sigma(M_i)$ des sections correspondantes (3.98), fonction du nombre de Mach M_i dans la section i , permet de relier chaque section du moteur à la section du col géométrique. L'établissement de cette loi se fait par l'intermédiaire de formules, équations (3.99) et (3.100), qui supposent un rapport γ constant. En réalité, l'expression (3.98) reste valable même pour γ non constant. Puisqu'elle donne deux solutions, une correspondant au cas subsonique et l'autre au supersonique, il est important de connaître la vitesse de l'écoulement dans la chambre. Le nombre de Mach au plan 5 est déterminé en écrivant l'expression (3.98) aux plans 4 et 5 et en égalisant la section au col qui reste constante (3.101). La convection et le rayonnement dans le divergent sont regroupés dans un même coefficient d'échange thermique h_{gdiv} .

$$\Sigma(M_i) = \frac{A_i}{A_{CC}} = \left(\frac{2}{\gamma_i + 1} \right)^{\frac{\gamma_i + 1}{2(\gamma_i - 1)}} \cdot \frac{1}{M_i} \cdot \left(1 + \frac{\gamma_i - 1}{2} \cdot M_i^2 \right)^{\frac{\gamma_i + 1}{2(\gamma_i - 1)}} \quad (3.98)$$

$$\frac{P}{P_s} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (3.99)$$

$$\frac{T}{T_s} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) \quad (3.100)$$

$$M_5^2 - M_s^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1}} \cdot \left(\frac{A_{div}}{A_{CC} \times M_4} \right)^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1}} \times \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M_4^2 \right) \times \frac{2}{\gamma-1} + \frac{2}{\gamma-1} = 0 \quad (3.101)$$

Une détente isentropique est supposée dans le divergent (3.102) et les grandeurs totales en plan 4 et 5 sont constantes, $P_5 = P_4$ et $T_5 = T_4$. Les équations (3.99) et (3.100) sont utilisées pour calculer la température statique et la pression statique en plan 5. La vitesse en plan 5 se déduit de l'expression (3.103) et la masse volumique par la relation (3.104), $r_5 = r_4$.

$$P_{s5} \cdot \rho_5^{-\gamma_5} = P_{s4} \cdot \rho_4^{-\gamma_4} \quad (3.102)$$

$$V_5 = M_5 \sqrt{\gamma_5 \cdot r_5 \cdot T_{s5}} \quad (3.103)$$

$$\rho_5 = \frac{\rho_4 \cdot V_4 \cdot A_{CC}}{V_5 \cdot A_{div}} \quad (3.104)$$

La température de surface du divergent est évaluée d'après l'équation (3.105) basée sur un bilan thermique comme ceux utilisés pour toutes les faces du moteur. Une température moyenne de paroi est considérée entre celle du vaisseau, 350 K, et celle du divergent à calculer : $\bar{T}_{div-vaisseau} = (T_{div} + T_{vaisseau})/2$. Le divergent échange par conduction vers le vaisseau isotherme, de la même façon que la paroi supérieure du moteur, et il est chauffé par convection et rayonnement par les gaz chauds. Les échanges avec l'air extérieur, par rayonnement notamment, ont été négligés car ils restent faibles par rapport à ceux avec les gaz chauds, qui de plus s'interposent entre le divergent et l'air environnant.

$$\frac{\partial \bar{T}_{div-vaisseau}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{div} \cdot Cp_{div} \cdot V_{div}} \left(h_{global} \cdot S_{div} \cdot (T_g - T_{div}) + \lambda_{div} \cdot S_{div} \left(\frac{T_{div} - T_{vaisseau}}{e_{div}} \right) \right) \quad (3.105)$$

La masse du véhicule est calculée en soustrayant, de la masse totale de l'engin, la masse de carburant injectée dans la chambre de combustion et celle transpirant. Aux effets de compressibilité près, cela correspondrait à la masse pompée des réservoirs. La masse circulant dans le canal est supposée faire partie du véhicule. La poussée F du moteur est déterminée par une différence de bilans de quantité de mouvement (3.106) entre les plans 0 (entrée d'air) et 5 (sortie divergent).

$$\frac{\partial F}{\partial x} = P_s dA = \frac{\partial \dot{m}_{inj}}{\partial t} + \frac{\partial (\dot{m}_{inj} \cdot V)}{\partial x} + A \cdot \frac{\partial P_s}{\partial x} \quad (3.106)$$

L'entrée d'air étant supposée adaptée au véhicule, la poussée n'est pas corrigée par le coefficient de traînée additive. Celui-ci intervient pour tenir compte de la « mauvaise » conception de l'entrée d'air. Par contre, il est nécessaire de tenir compte de l'erreur commise en supposant une détente isentropique entre les plans 4 et 5. Pour cela, le rendement de dinalpie, $\eta_{dyn} = D_4/D_5$, permet de diminuer légèrement la dinalpie idéale du plan 5, à cause des frottements notamment. Cela revient à multiplier les grandeurs du plan 5 par un

coefficient inférieur à 1. Le développement et la discrétisation de la relation (3.106) sont donnés par l'équation (3.107). L'indice i représente le pas de temps et L_{veh} la longueur du véhicule, distance entre plans 0 et 5. La poussée F_0^i du plan 0 au temps i est nulle.

$$\frac{F_5^i}{L_{veh}} = \frac{\dot{m}_5^i - \dot{m}_5^{i-1}}{\Delta t} + \dot{m}_5^i \cdot \frac{\eta_{dyn} \cdot V_5 - V_0}{L_{veh}} + \eta_{dyn} \cdot V_5 \cdot \frac{\dot{m}_5^i - \dot{m}_0^i}{L_{veh}} + A_{div} \cdot \frac{\eta_{dyn} \cdot P_{s5} - P_{s0}}{L_{veh}} \quad (3.107)$$

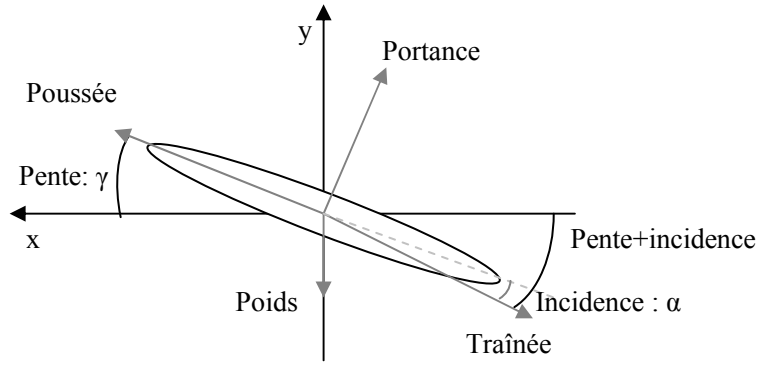


Figure 45. Schéma des forces appliquées au véhicule en vol en l'absence de vent.

Deux angles sont identifiés dans le bilan aéropulsif du véhicule (Figure 45). La pente est l'angle que fait l'engin avec la ligne d'horizon, c'est lui qui fait prendre de l'altitude. L'incidence est l'angle que fait l'engin par rapport à son vecteur vitesse. Ainsi même à une altitude constante, le véhicule peut être "cabré" par rapport à la ligne d'horizon, sans pour autant prendre de l'altitude.

Le vent est supposé nul. Les vecteurs de portance et de traînée sont orientés d'un angle de 90° dans le plan de coupe. Le bilan des forces extérieures au système est projeté sur les axes x et y de la figure 45. Les équations (3.108) et (3.109) permettent de calculer les deux composantes du vecteur vitesse. Malgré l'aspect monodimensionnel de RESPIRE, il est nécessaire de les prendre toutes les deux en considération car cela influe sur le terme de gravité des bilans d'énergie, sur les conditions de vol (altitude) et donc sur de nombreux autres paramètres : air entrant en chambre de combustion, transfert thermique avec l'environnement.

$$m_{véhicule} \cdot \frac{\partial V_x}{\partial t} = \left(F \cdot \cos(\gamma) - \rho_5 A_{div} \cdot C_x \frac{V_{vol}^2}{2} \cos(\alpha + \gamma) - \rho_5 S_{port} \cdot f \cdot C_x \frac{V_{vol}^2}{2} \sin(\alpha + \gamma) \right) \quad (3.108)$$

$$m_{véhicule} \cdot \frac{\partial V_y}{\partial t} = \left(F \cdot \sin(\gamma) - \rho_5 A_{div} \cdot C_x \frac{V_{vol}^2}{2} \sin(\alpha + \gamma) + \rho_5 S_{port} \cdot f \cdot C_x \frac{V_{vol}^2}{2} \cos(\alpha + \gamma) - P_{véhicule} \right) \quad (3.109)$$

La section droite du divergent est utilisée pour le calcul de la traînée car c'est la section qui, face à l'air, est la plus grande ; c'est la surface de référence pour le coefficient de traînée.

Pour la portance, c'est une surface porteuse S_{port} qui est utilisée, elle correspond à la surface du véhicule, vu de dessous. En première approche, elle est prise égale à un rectangle de la largeur de la chambre de combustion et de sa longueur plus celle du divergent.

Le nombre de Mach de vol est recalculé pour boucler sur l'ensemble du problème et réobtenir de nouvelles conditions de vol, coefficient d'échange extérieur par exemple. La nouvelle altitude est donnée par l'expression (3.110) avec une vitesse de vol définie par $V_{vol} = \sqrt{V_x^2 + V_y^2}$. Δt correspond au pas de temps de la simulation. La distance parcourue par le véhicule est aussi calculée.

$$z_2 = z_1 + V_{vol} \times \sin(\gamma) \times \Delta t \quad (3.110)$$

3. Conclusions

Les hypothèses de modélisation ont été posées. La prise en compte du véhicule complet permet de bien évaluer les interactions entre phénomènes physiques. Le calcul de certains paramètres comme la poussée et la vitesse du véhicule vont de pair avec la réalisation d'un contrôle moteur. L'approche par boîtes utilisée pour décrire les relations entre sous-systèmes permet de faire ressortir l'aspect automatique de la régulation envisagée.

Cette première approximation du bilan aéropulsif à chaque pas de temps permettra à terme de tester les paramètres de mesure et de contrôle d'un tel moteur refroidi. Une approche plus réaliste suppose d'avoir validé la méthodologie de bilan aéropulsif d'un tel véhicule aérobique, même non refroidi. Le code RESPIRE sera d'abord appliqué à des cas plus simples mettant déjà en œuvre les principaux couplages. La partie concernant le canal de refroidissement demande à être validée. Ceci sera l'objet du paragraphe 3.1. du chapitre 5. Le code transitoire doit permettre d'identifier les grandeurs utiles au projet COMPARER et d'évaluer la dynamique des phénomènes thermiques, hydrauliques et cinétiques.

Chapitre 4 :

Montage expérimental, prédimensionnement et test.

1. Présentation générale

L'objectif du banc expérimental est de permettre l'étude, en laboratoire, de phénomènes représentatifs des conditions de vol d'un moteur aérobique hypersonique de type statomixte. L'expérimentation sert aussi à tester des méthodes de mesure utilisables à terme sur le moteur réel. Les contraintes technologiques ne permettant pas d'utiliser les mêmes conditions de fonctionnement, notamment en terme de débit massique de carburant utilisé, des similitudes ont été choisies. Elles seront présentées au paragraphe 2.1.

Les parties principales du véhicule hypersonique refroidi sont représentées sur la figure 46. Quatre parties principales se distinguent en pointillés rouges : le canal de refroidissement, la paroi poreuse, la chambre de combustion et la tuyère. Dans chacune de ces parties, des éléments sont identifiés par des cadres noirs, comme les faces de paroi ou le fluide notamment. Quelques grandeurs caractéristiques du système (température, pression) apparaissent en rouge ou bleu dans des cadres noirs et sont distinguées selon leur caractère, mesuré ou mesurable. Le banc expérimental doit faire apparaître ces sous-ensembles pour représenter au mieux les interactions et phénomènes mis en jeu.

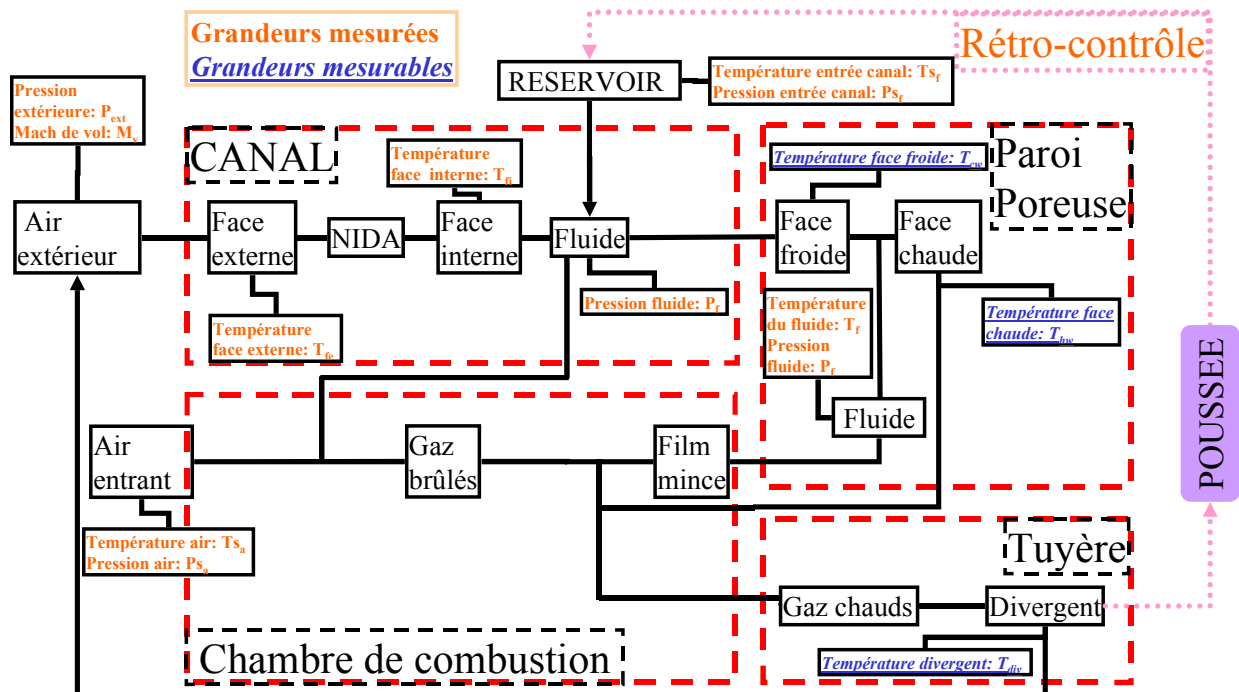


Figure 46. Sous-ensembles principaux du véhicule hypersonique refroidi (pointillés rouges : parties principales; cadres noirs : sous-ensembles; écriture rouge : grandeurs mesurées; italique souligné bleu : grandeurs mesurables).

Sur la figure 47, le dispositif est représenté en tant que système fonctionnel. La chambre de combustion est remplacée par le four pour l'effet thermique et par le brûleur pour la combustion. La porosité de la paroi est uniquement dépendante du matériau utilisé pour le canal. Initialement prévu dans le même composite que celui du moteur réel, les délais d'approvisionnement n'ont pas permis de disposer d'un canal en PTAH-SOCAR pour le travail de thèse. Les essais ont d'abord été conduits avec un réacteur en inox 316L, qui ne présente pas la porosité d'un composite C/SiC. Cela permet d'éprouver le banc et d'identifier des points de fonctionnement ne présentant pas de danger pour le canal composite, en terme de bouchage par le coke par exemple.

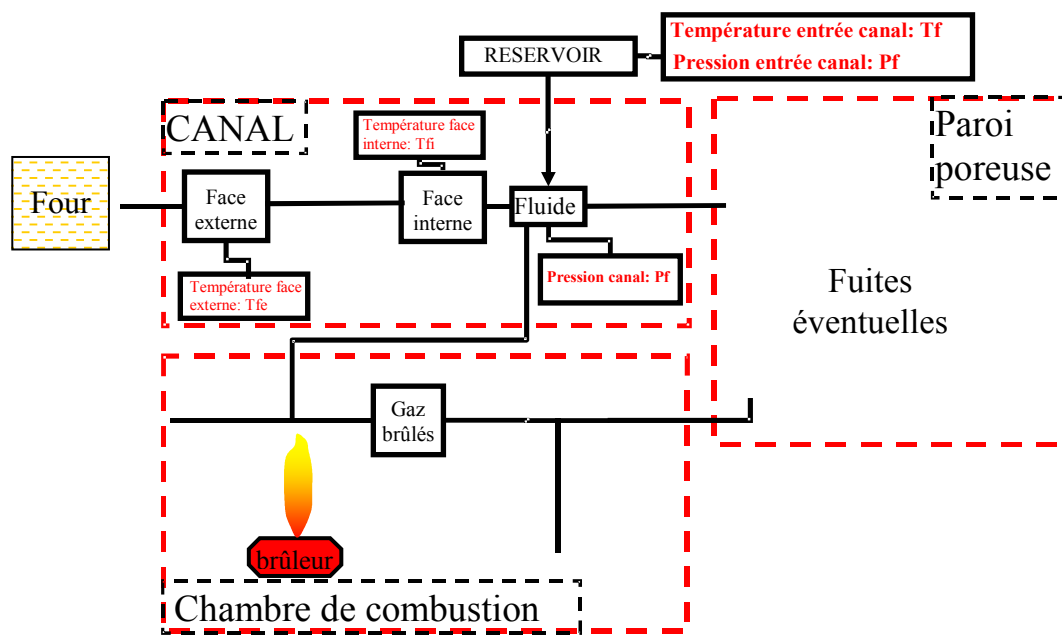


Figure 47. Adaptation de l'expérimentation au système réel complet.

Le banc d'essai COMPARER (Figure 48) doit être le plus représentatif possible du moteur réel (Figure 46 et figure 47). Il est constitué d'une pompe à membrane débitant dans un réacteur chimique inséré dans un four. C'est l'équivalent d'une pompe débitant dans le canal de refroidissement du véhicule. Il est à noter que sur le moteur réel, les gaz chauds circulent dans la chambre de combustion et chauffent ses parois tandis que le fluide refroidisseur est au centre. Cela permet notamment de diminuer la dimension de l'expérimentation, diminution de la section de passage du fluide donc diminution du débit.

Le réacteur est instrumenté en capteurs de pression et de température. Un amortisseur de pulsation permet de contenir les oscillations de pression dans le système tandis qu'une électrovanne, pilotée en tout ou rien, autorise ou non l'injection d'hydrocarbure dans le canal.

Cette vanne, ainsi que la pompe et le four, sont alimentés via une armoire électrique dédiée, afin de contrôler l'allumage des éléments et de pouvoir couper le système rapidement en cas d'incident. Une soupape de sécurité permet de by-passer le liquide vers le réservoir initial en cas de surpression. Deux circuits supplémentaires d'air et d'azote, ou d'autres gaz si besoin, sont placés derrière un clapet anti-retour commun en amont du canal et en parallèle du circuit liquide d'hydrocarbure.

En sortie de four, le fluide circule à travers un bloc-mesure permettant de tester les différentes méthodes prévues dans le cadre du projet. Il parcourt ensuite un refroidisseur utilisant un circuit dédié, groupe frigorifique. L'eau passe au centre du refroidisseur et le fluide serpente tout autour à contre-courant. Le débit d'eau et les températures amont et aval sont mesurés par des sondes de platine PT-100 afin de contrôler le refroidissement.

Une vanne $\frac{1}{4}$ de tour en aval permet, en la fermant, de faire monter initialement le canal en pression. Un système de régulation de pression en aval permet par exemple de travailler à pression constante. Un débitmètre à effet Coriolis indique le débit massique, le débit volumique et la masse volumique. Une vanne 3 voies permet si besoin de prélever des échantillons pour analyse ultérieure. Une seconde vanne 3 voies envoie les produits de pyrolyse, cas biphasique, vers le séparateur de phase dans lequel la phase liquide est recueillie par le condenseur, lui-même posé sur une balance reliée à un ordinateur. La phase gazeuse rejoint en aval la ligne du brûleur. La flamme de ce dernier est instrumentée par des thermocouples. Une vanne de réglage fin permet d'envoyer une partie des gaz vers la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) où des échantillons gazeux sont prélevés et stockés dans des boucles de prélèvement. Les gaz transitent vers la CPG par une ligne de prélèvement en 1/16" étuvée à 140°C pour éviter la condensation des espèces. Il est également possible dans le cas d'une gazéification complète, cas monophasique, de court-circuiter le séparateur de phase devenu inutile par la seconde vanne 3 voies.

En aval de la CPG, un dispositif permet de faire le vide dans le système d'analyse au moyen d'une pompe à palettes, de mesurer le débit gazeux circulant dans la ligne de prélèvement lors d'un échantillonnage de gaz, et de contrôler la vitesse de passage des gaz stockés dans les boucles lors de leur analyse.

Avant d'aborder la description détaillée du banc, il sera d'abord fait état des calculs de dimensionnement du banc et des similitudes choisies. Ensuite, les différentes parties du montage seront présentées. La caractérisation de certaines d'entre elles sera également donnée.

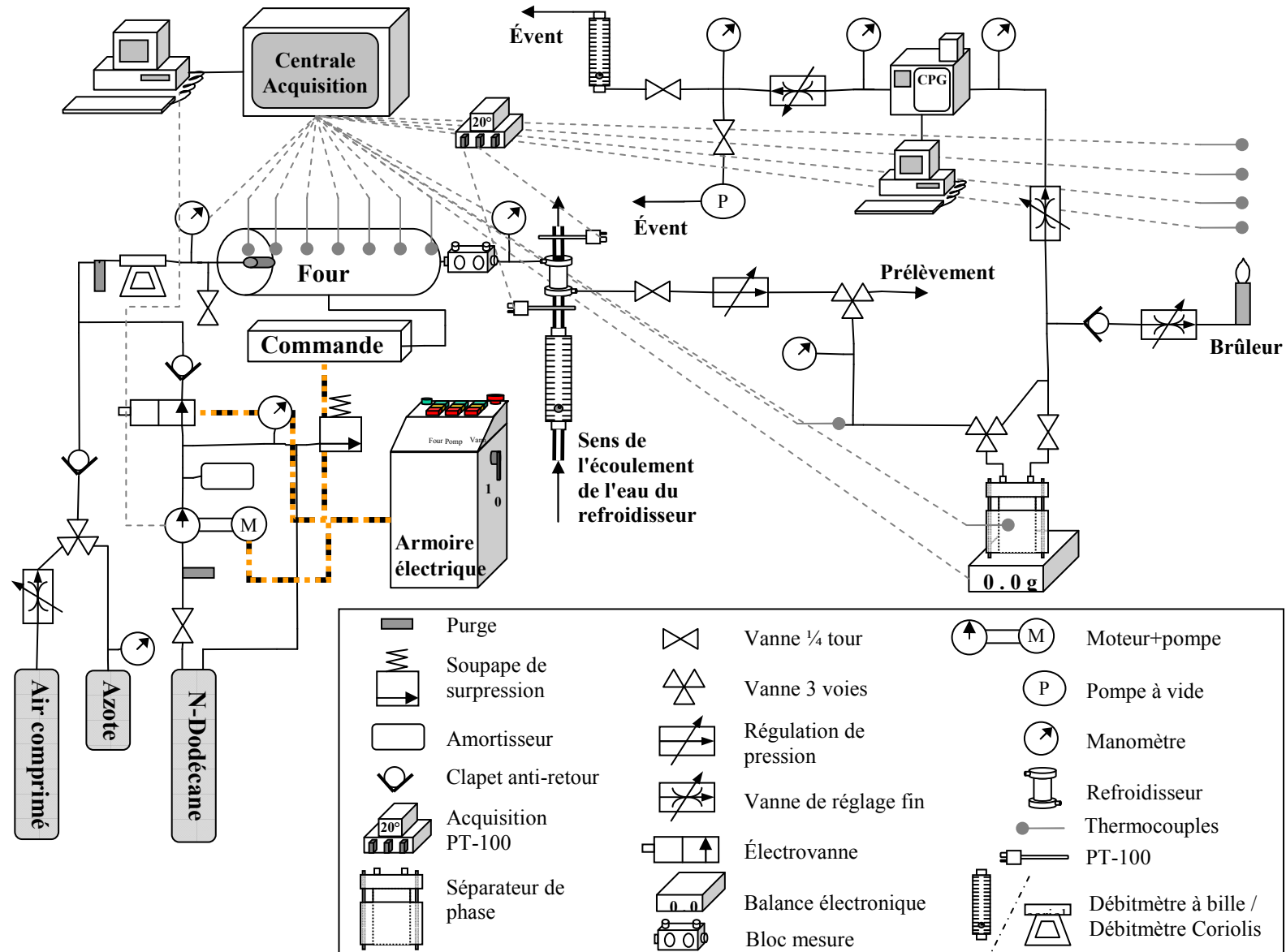


Figure 48. Schéma du banc d'essai expérimental COMPARER.

2. Calculs de prédimensionnement

2.1. Echauffement du fluide dans le four

Le four est l'un des éléments principaux du banc COMPARER et doit assurer la montée en température d'un fluide pour lequel le coefficient d'échange convectif avec le réacteur chimique peut varier d'un facteur 10. Ceci rend plus complexe le chauffage. Pour le fluide injecté liquide, le coefficient convectif dans le canal est de l'ordre de $2 \text{ kW.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. A l'état supercritique ou en phase gazeuse, il est de $200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ environ. Le four doit compenser l'effet endothermique de la décomposition du fluide avec une dynamique suffisamment rapide et ce, quel que soit le débit de carburant. De plus, le fluide au cours de sa pyrolyse dans le canal doit présenter certaines similitudes, de température et de composition, avec les phénomènes attendus et calculés pour un moteur de référence.

Un four ouvert est nécessaire afin de faire circuler le fluide dans un canal dédié à la pyrolyse, tout en facilitant le montage/démontage de ce canal. Après s'être documenté sur les différents fours disponibles dans le commerce, le choix d'un four horizontal a été fait pour ne pas ajouter de composante "gravité" sur l'écoulement de fluide.

Une première similitude choisie consiste à respecter l'évolution de la capacité thermique du fluide dans le canal au cours de la décomposition. La seconde concerne la température maximale de fluide qu'il est possible d'atteindre, pour être capable d'étudier les décompositions avancées. La composition du fluide en sortie de canal doit être proche de celle attendue sur le moteur de référence. Une étude paramétrique a été menée avec NANCYNETIK concernant les points suivants :

- ⌘ longueur du four : 600 mm, 900 mm et 1200 mm,
- ⌘ débit de carburant injecté dans le réacteur : $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,25 \text{ g.s}^{-1}$,
- ⌘ largeur interne du canal en composite, 8 mm et 12 mm, ou diamètre interne du tube cylindrique en inox, 2 mm et 4 mm,
- ⌘ température maximale de four, $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les transferts de chaleur et de matière étant couplés, la configuration géométrique et les conditions de fonctionnement ne sont donc pas des paramètres indépendants. De nombreux calculs ont été nécessaires avec NANCY et NANCYNETIK pour trouver les cas les plus favorables. L'annexe 8 présente les calculs de prédimensionnement de cet aspect thermique. Par exemple, un canal PTAH de 8 mm de large dans un four d'un mètre à $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ permet une bonne similitude avec le moteur de référence (Figure 49). Il a été montré en annexe 8 que le

four pourrait chauffer suffisamment le fluide malgré l'effet endothermique attendu et dans quelle configuration l'essai serait proche des conditions attendues sur le moteur de référence. Cela permet donc de concevoir une expérimentation adaptée au besoin.

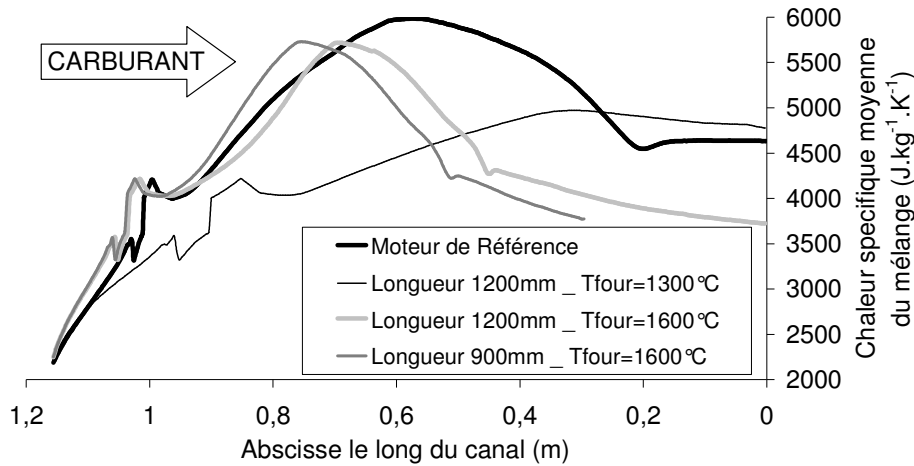


Figure 49. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$.

2.2. Refroidissement du fluide

En entrée du four, un calcul thermique effectué à l'aide du logiciel commercial FLUENT a permis de rapidement vérifier que la température des connectiques en amont n'était pas supérieure à celle limite pour le fonctionnement des capteurs, 200 °C environ. En revanche, la température du fluide et des connectiques est trop élevée en sortie de four, même une dizaine de centimètres en aval, et un refroidisseur annulaire contre-courant simple ne suffit plus. Des calculs analytiques, échangeur contre-courant à serpentins [108], ont permis de dimensionner un refroidisseur à eau, spécialement conçu pour l'expérimentation. Les détails des calculs sont donnés en annexe 9. Le refroidisseur abaisse la température du fluide chaud de 1000 °C à moins de 200 °C , pour une perte de charge inférieure à 2 kPa , un débit d'eau de 20 g.s^{-1} et une élévation de la température d'eau inférieure à 5 °C . Les mesures de caractérisation en CPG (paragraphe 5.) sont faites après ce refroidisseur tandis que les mesures opérationnelles testées dans le cadre du projet COMPARER (paragraphe 3.6.) le sont avant.

2.3. Combustion du fluide après pyrolyse

L'évacuation des produits de pyrolyse a été étudiée afin de choisir un brûleur de sécurité adapté au besoin et une ventilation suffisante pour ne pas accumuler de gaz brûlés dans la pièce. Un diamètre convenable de brûleur a été calculé à 26 mm et une hauteur de flamme de $22,5 \text{ mm}$ a permis de savoir où placer la hotte d'aspiration. La nécessité d'un clapet anti-retour

sur la ligne brûleur a été démontrée pour éviter le retour de flamme vers l'amont du circuit. L'annexe 10 communique les détails de calculs relatifs à cette partie.

3. Présentation des éléments du banc

3.1. Le four

Le four (CARBOLITE, STF16-450B) a une puissance de 6 kW pour une température maximum de 1600 °C (Figure 50). Il est composé de 6 éléments chauffants en Carbone de Silicium, parallèles entre eux et au tube de travail (Figure 51). Le tube de travail en alumine recristallisée RCA, de diamètre interne 45 mm, est monté en température par rayonnement des éléments chauffants, dans l'enceinte interne fermée du four de 600 mm (Figure 52). La paroi interne du tube rayonne ensuite vers le centre. Ainsi, en plaçant le réacteur chimique au centre du tube de travail, le chauffage s'effectue par rayonnement principalement, pour les hautes températures, et par convection avec l'air entourant le réacteur chimique et contenu dans le tube de travail. Des thermocouples sont disposés dans le tube de travail sans contact avec les parois de celui-ci ou celles du réacteur chimique. Ils mesurent une température rayonnée par le four.



Figure 50. Four de pyrolyse Carbolite sous deux configurations possibles : verticale (à gauche) et horizontale (à droite, comme utilisé pour le banc d'essai).

La figure 51 indique les dimensions correspondant au placement des éléments lors de l'exploitation du banc d'essai. La figure 52 présente une vue centrée de l'ensemble en demi coupe afin de mieux visualiser les éléments et notamment la longueur utile de chauffe. La régulation du four est assurée sur la température des éléments chauffants, capteur intégré, par régulateur PID programmable (EUROTHERM, modèle 3216P5). Un régulateur supplémentaire (EUROTHERM, modèle 3508) permet de cascader le système et de réguler le

four sur la température du tube de travail, thermocouple type R en Platine/Platine Rhodium à 13% gainé en alumine recristallisée RCA de diamètre externe 10 mm. L'alimentation du four est assurée par un boîtier de commande livré avec le four. Celui-ci est alimenté par l'armoire électrique branchée sur l'installation triphasée du laboratoire.

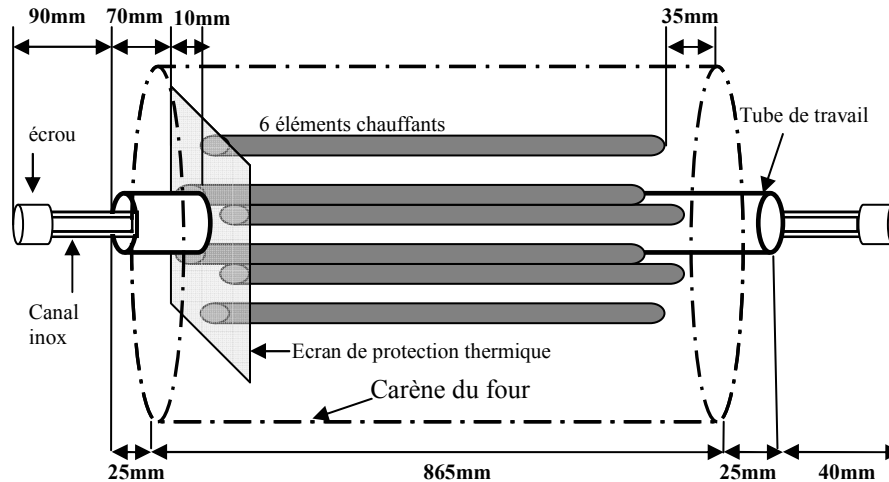


Figure 51. Schéma de principe du four avec disposition du réacteur chimique inox dans le tube de travail.

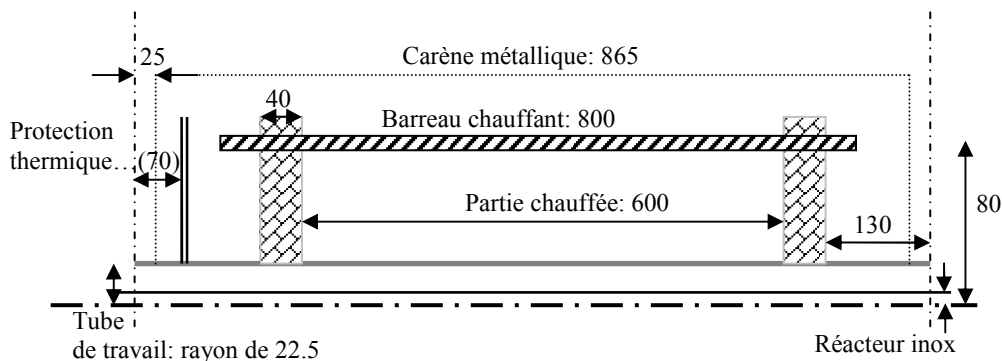


Figure 52. Demi coupe du four complet avec centrage des éléments (mesures en mm).

Le tube de travail est ouvert à ses extrémités mais peut être obstrué par des bouchons en céramique. Ceci est préférable afin de maintenir une température la plus uniforme possible au sein du tube. Les bouchons fournis par le constructeur étant mal adaptés à la configuration du banc d'essai, passage des thermocouples et diamètre du réacteur chimique, des bouchons en béton cellulaire ont été spécialement conçus. D'abord testé jusqu'à 1000 °C, aucun effet notable constaté à part un léger blanchiment et une friabilité plus marquée, le béton est mis en forme cylindrique pour un diamètre externe égal au diamètre interne du tube de travail. Il est ensuite percé, diamètre de l'ordre de 8 mm et coupé en deux demi-coquilles. Un méplat est pratiqué sur une coquille afin de laisser le passage pour les thermocouples de mesure et de ne pas confiner les éventuels gaz filtrants. Il y aurait un risque d'explosion de l'hydrogène, par

exemple, dans une enceinte fermée à haute température. Un isolant monobloc percé, diamètre externe 45 mm, a également été usiné spécialement par l'entreprise PBI (Porteret Beaulieu Industrie). Non friable, cet isolant céramique a l'avantage d'être garanti pour une tenue en température de 1500 K minimum en continu pour une conductivité thermique de $0,16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 400 °C.

3.2. La pompe

Pour l'injection de liquide, ici d'hydrocarbure, à hautes pressions dans le circuit, une pompe doseuse volumétrique LEWA à membrane métallique (type FCMk1) est disposée en amont du montage (Figure 53). Surmontée d'un moteur d'entraînement à vitesse variable VARMECA de Leroy Somer (71 VMA A21M; 250 W), sa gamme de débit est comprise entre $0,01 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,6 \text{ g.s}^{-1}$ selon les tests effectués, pour une masse volumique de 752 kg.m^{-3} . Le constructeur certifie un fonctionnement sur $0,02 \text{ g.s}^{-1}$ à $0,36 \text{ g.s}^{-1}$. La pression de refoulement maximum est de 100 bars relatifs à 30 °C.

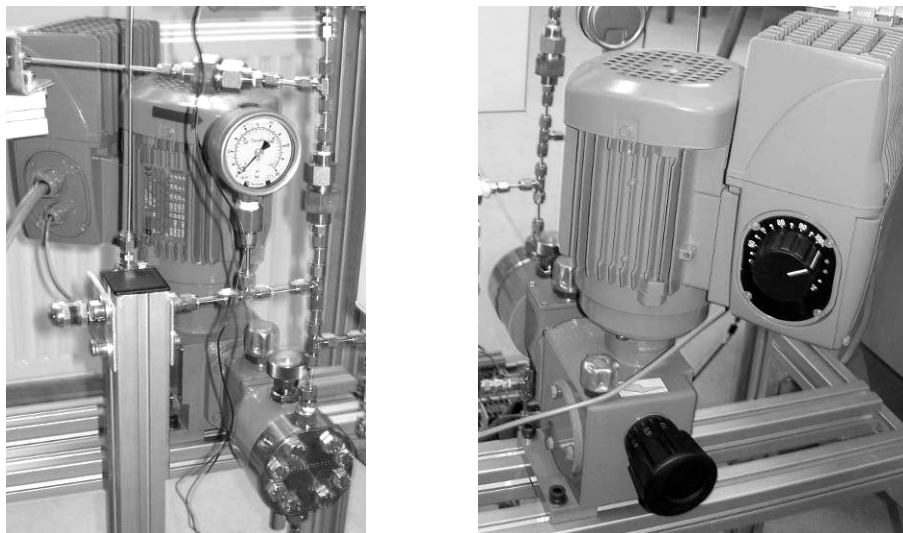


Figure 53. Faces avant (à gauche) et arrière (à droite) de la pompe surplombée de son moteur.

Le réglage du débit s'effectue par un couple de paramètres indépendants l'un de l'autre, fréquence de rotation du moteur et course de la membrane. Le moteur est relié à un ordinateur par une connexion série de type RS-232 afin de pré-programmer des rampes ou des changements brusques de fréquence. Ceci se fait par l'intermédiaire d'un programme constructeur (Pégase-VMA20) dédié au diagnostic du moteur. La liaison RS-232 n'étant pas blindée et restant soumise aux interférences électromagnétiques ambiantes, le changement de fréquence du moteur pour étudier les variations de débit en "temps réel" n'est pas souhaitable

et reste parfois aléatoire. Son alimentation électrique en monophasé est assurée via l'armoire électrique.

3.3. L'amortisseur de pulsations

L'amortisseur (HYDRACAR, U001A20N) permet de limiter les fluctuations de pression dues à la pompe et inhérentes à son principe de fonctionnement. Il lisse ainsi le signal de pression. Son volume, 0,07 L, peut être gonflé jusqu'à 120 bars à 30 °C avec de l'azote. Il est séparé de l'hydrocarbure par une membrane en Viton®. Son efficacité est présentée au paragraphe 4.3.

3.4. L'électrovanne

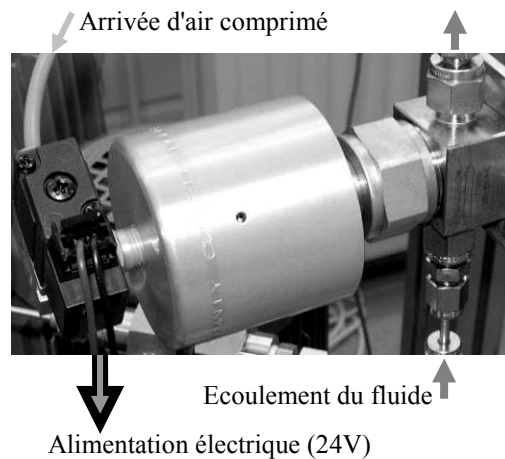


Figure 54. Electrovanne de commande de passage du fluide liquide.

Afin de contrôler au mieux le temps d'injection du fluide dans le circuit (Figure 54), une vanne à soufflet (SWAGELOK, SS-HBS4-C, 241 bars maximum, 204°C) est pilotée par un solénoïde de commande (SWAGELOK, MS-SOL-1K, 24V DC). Elle est branchée sur le système d'air comprimé du laboratoire⁶⁵. L'alimentation est assurée via l'armoire électrique par un transformateur et une carte de redressement du signal, pont de diode conçu pour l'application.

3.5. L'armoire électrique

Alimentée via l'installation triphasée du bâtiment (MERLIN GERLIN, Canalis KN 25A), elle permet de gérer la puissance électrique sur les trois principaux organes de contrôle du banc d'essai (four, pompe, électrovanne) tout en laissant la possibilité ultérieure d'ajouter

⁶⁵ Le besoin de la vanne est de 2,1 bars à 7,5 bars selon la pression de fonctionnement.

d'autres modules pour des éléments supplémentaires (ordinateur, capteurs, pompe à vide,...). Cet élément de sécurité permet notamment l'arrêt immédiat des dispositifs électriques, de les alimenter ou non indépendamment, de suivre la durée de fonctionnement du banc par un compteur d'heures. Le schéma électrique est donné en annexe 11.

3.6. Le bloc-mesure

Afin de répondre à une fonction essentielle du banc d'essai, l'évaluation de méthodes de mesures opérationnelles, un bloc de mesure en acier 316L a été spécialement conçu par le laboratoire LEES (Figure 55). Celui-ci a pour impératif de pouvoir être facilement adaptable aux configurations d'essais et aux besoins de mesures. Trois orifices ont donc été prévus afin d'installer librement des capteurs de pression ou des thermocouples notamment. Une partie cylindrique serrée entre les deux blocs principaux permet de tester la débitmétrie par col sonique. Toutefois, pour des raisons d'usinage, la section de passage est constante dans les trois entités.

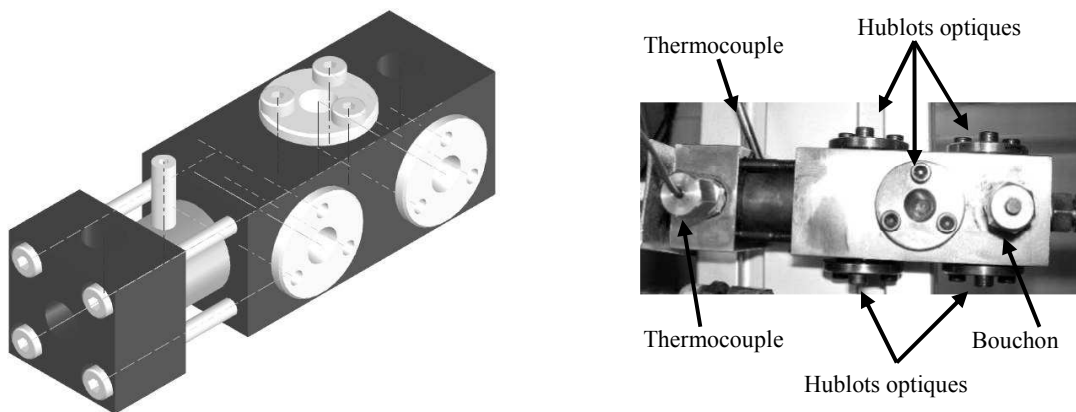


Figure 55. Vue 3-D du bloc-mesure à gauche et photographie du bloc équipé de thermocouples à droite.

De plus, cinq hublots en saphir ou en diamant ont été prévus pour les diagnostics optiques sur le fluide pyrolysé chaud, comme la spectroscopie Infra-Rouge par exemple. Ceux-ci sont maintenus par des brides en acier 316L usinées coniques pour obtenir un angle de visée suffisant (Figure 56). Le diamant a été choisi pour ses propriétés mécaniques aussi bien qu'optiques, malgré une opacité vers $5\text{ }\mu\text{m}$. Le saphir est une solution peu coûteuse mais de moindre résistance mécanique. Les étanchéités sont réalisées par serrage à l'aide de joint en carbone hautes températures, de tenue supérieure à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en continu. Une pâte courante d'étanchéité est ajoutée sur les filetages. Compte-tenu des températures élevées, la pâte est mise pour "caraméliser" et améliorer ainsi l'étanchéité. Aucun problème n'est intervenu au cours des essais pour le démontage des éléments malgré de nombreux cycles de pression et surtout de température. Il n'a jamais été constaté de contamination de l'écoulement principal

par d'autres substances comme la pâte étanche ou des fragments de joints carbone. L'étanchéité des hublots de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur ne présente aucun problème en-dessous de 20 bars. Quelques fuites apparaissent jusqu'à 80 bars mais celle-ci restent suffisamment faibles, même à l'hydrogène, pour ne pas perturber les mesures et l'exploitation en terme de bilan massique notamment. Cependant, la tenue aux cycles est limitée et l'étanchéité des joints est refaite tous les cinq jours d'essai. Un système de chauffage du bloc est installé afin de réduire les pertes thermiques du fluide au contact du bloc froid.

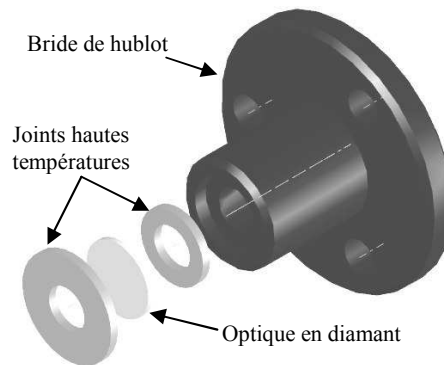


Figure 56. Etanchéité des hublots optiques.

3.7. Le régulateur de pression

En raison des fortes variations de pression au sein du canal, et des difficultés de réglage manuel, une vanne pilotée selon une consigne de pression a été acquise en dernière année de thèse. Le système complet comporte quatre éléments principaux présentés ici. Une exploitation technique de cette vanne est présentée en annexe 12 avec les limites identifiées du système.

3.7.1. Le transmetteur de pression

Afin de piloter la vanne, un capteur de pression est nécessaire (SAMSON, 994-0050, piézorésistif, 1-600 bars absolus, utilisé sur 0-100 bars relatifs). Un piquage est réalisé sur la conduite du process afin d'effectuer la mesure. Le capteur est monté à la verticale à un niveau inférieur, surplombé par un siphon rempli d'eau et par une vanne d'arrêt. Ce montage permet de ne pas endommager le capteur en évitant tout contact avec le fluide chaud, tout en assurant une bonne transmission de pression⁶⁶. Le montage vertical permet de ne pas envoyer d'eau

⁶⁶ L'eau étant un fluide incompressible.

dans le process. La phase liquide des produits pyrolysés, non miscible dans l'eau, ayant une densité plus faible, il n'y a pas de risque de contact avec le capteur (phase surnageante).

3.7.2. Le régulateur compact

Le signal de pression (boucle de courant 4-20 mA) est envoyé du transmetteur au régulateur (SAMSON, Trovis 6493) qui permet d'afficher la mesure de pression, d'entrer la consigne voulue, en bars, et de gérer la régulation PID par le réglage des coefficients de gain et les constantes de temps notamment. Le réglage conseillé par le fabricant pour la présente application est de 5 pour le gain (Kp), 15 pour la constante de temps intégrale (TN) et 10 pour celle de temps dérivée (TV).

3.7.3. Le positionneur électro-pneumatique

Le positionneur (SAMSON, 3730-2) reçoit les informations du régulateur par l'intermédiaire d'une boucle de courant 4-20 mA, qui assure aussi son alimentation. Une arrivée d'air à 10 bars relatifs environ permet son fonctionnement, via un poste d'alimentation branché dessus (SAMSON, 4708-53 avec bloc montage). Ce dernier pilote le servomoteur (SAMSON, 3277-5), intermédiaire entre la pression dans le circuit process et celle dans le circuit d'alimentation pneumatique.

3.7.4. La microvanne

Enfin, la microvanne (SAMSON, 3510) commandée par le servomoteur est une vanne proportionnelle en inox placée sur la conduite process. De caractéristique linéaire, c'est une tige qui coulisse dans un siège, plus ou moins selon le besoin d'ouverture.

3.8. Le débitmètre Coriolis

L'ensemble se compose de trois éléments distincts. Le premier est le capteur en lui-même (MICROMOTION, Elite CMF010M, 108 kg.h⁻¹ maximum) surmonté d'une platine de contrôle. Celle-ci communique avec le transmetteur (Emerson, 2700R, 3 sorties HART, 18-100 VCC) qui, lui, permet l'affichage des grandeurs comme le débit massique, le débit volumique, la masse volumique et la température de paroi de tube. Le transmetteur gère aussi le contrôle des sorties, dont la gamme, et le paramétrage de l'ensemble (réalisation du zéro, niveau de détection,...). Enfin, un boîtier de conversion du signal HART en analogique (Emerson, 333D Hart) permet de disposer de trois boucles de courant 4-20 mA pour

l'acquisition automatique du débit massique, de la masse volumique (de 400 kg.m^{-3} à plus de 800 kg.m^{-3})⁶⁷ et de la température de canalisation.

3.9. Le refroidisseur

Son utilité a été présentée au paragraphe 2.2. Echangeur contre-courant avec circulation du fluide chaud en spire autour du fluide refroidisseur, il a été spécialement conçu pour le banc d'essai (Figure 57). Il est équipé de deux sondes PT-100 pour la mesure de température d'eau, amont et aval.

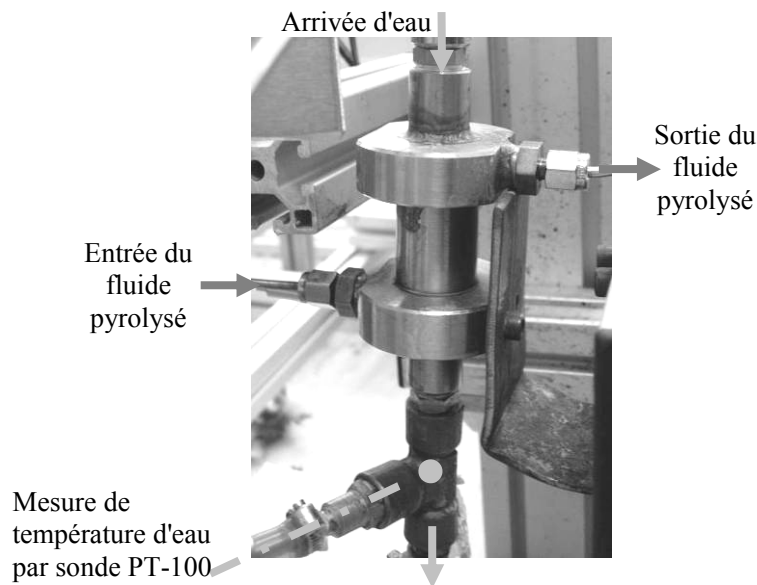


Figure 57. Refroidisseur en sortie de four avec té de connexion pour mesure de température d'eau.

3.10. Les sondes PT-100 et les deux boîtiers TC

Deux sondes PT-100 (MINCO, S382PT190Z36D) sont placées dans l'écoulement d'eau en amont et en aval du refroidisseur afin de mesurer la température d'eau en vue d'un bilan thermique. Les deux sondes sont reliées à un boîtier de commutation 3 voies (TC, SP5) lui-même alimenté par l'indicateur de température (TC, DP110, 220 V). Les mesures sont lues sur l'affichage digital de ce dernier.

3.11. Le séparateur de phase

Le fluide chaud issu de la pyrolyse du n-dodécane dans le four est refroidi en aval du montage. La vanne de réglage de pression entraîne une détente du fluide, par exemple de

⁶⁷ Pour de trop faibles masses volumiques, le capteur ne permet pas d'obtenir une précision suffisante et l'affichage se coupe.

60 bars à 1 bar environ, qui devient alors biphasique, liquide/gaz. Afin d'analyser ce mélange, il est nécessaire de le séparer pour en récupérer la phase liquide et celle gazeuse. La première phase est analysée ultérieurement en injection liquide CPG ou en couplage CPG/SM⁶⁸. La seconde fait l'objet d'échantillonnage et/ou d'analyse en ligne par CPG.

3.11.1. Premières versions

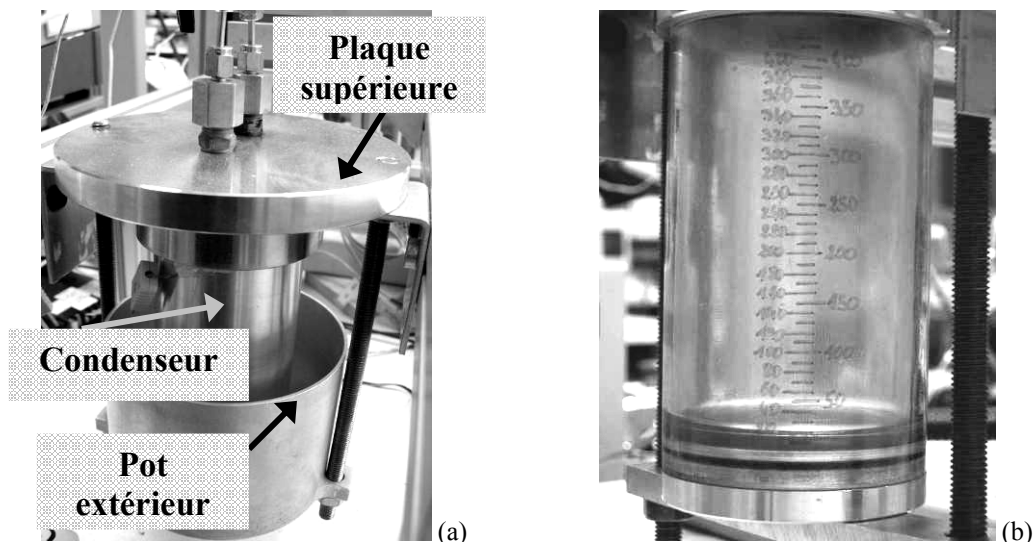


Figure 58. Séparateur de phase avec dessus inox 316L et condenseur en aluminium AU4G (a) ou condenseur en polycarbonate (b).

Le séparateur fixé au bâti du banc est composé de trois pièces, chacune monobloc, maintenues par deux tiges filetées (Figure 58a). Le dessus, en inox 316L, comprend une plaque supérieure circulaire percée de deux trous munis de raccords SWAGELOK, pour l'arrivée du mélange et la sortie du gaz. Ces orifices débouchent dans un cylindre ouvert de quelques centimètres usiné dans le même bloc que la plaque supérieure. Un condenseur en aluminium (2017-AT4 ou AU4G), cylindre à fond plat, est rentré dans le cylindre ouvert en inox, étanchéité testée jusqu'à 5 bars relatifs par joint torique complétée au besoin par un filet de joint silicone. Il est maintenu serré par des tiges filetées dont les efforts sont repris par un pot extérieur à fond plat en aluminium. Ce dernier permet au besoin de recevoir un vecteur frigorifique, typiquement eau ou glaçons. Un capteur de température (OMEGA, type K) est plongé dans le condenseur et mesure la température des condensats liquides. Il aurait été possible de poser l'ensemble complet de séparation de phase sur une balance pour acquérir la

⁶⁸ Spectrométrie de Masse.

masse de condensats mais cela dépasse la capacité des balances disponibles pour l'étude (limitation à 4 kg).

Une variante du condenseur a été testée afin de suivre le niveau de liquide au cours des essais. Pour cela, quatre condenseurs transparents ont été conçus, tubes en polycarbonate avec fond aluminium et étanchéité par joint torique. Ils sont gradués en millilitres (420 ml, 220 ml, 60 ml, 20 ml). Dans cette configuration, le pot extérieur n'est pas utilisé pour ne pas perturber la lecture visuelle. Il est remplacé par une simple barre d'aluminium (Figure 58b). L'inconvénient de ce système est la section du cylindre, trop grande, qui entraîne une forte erreur de lecture. De plus, il a été essayé de poser le système sur une balance. La donnée du volume, en plus de la masse, donne alors la masse volumique. Cette dernière a montré des variations jusqu'à 10 % pour un même fluide non décomposé, donc de masse volumique fixée. La mesure du volume n'est donc ni fiable, ni reproductible **dans cette configuration**.

3.11.2. Seconde version.

Un système alternatif de séparation des phases a été mis en place au cours de l'exploitation du banc. Il est composé d'une éprouvette haute graduée de 250 ml posée sur une balance électronique. La lecture du niveau de liquide est facilitée par la section réduite de l'éprouvette. Le débit massique se calcule donc d'après la masse acquise automatiquement et celui volumique se déduit des mesures visuelles de niveau. L'éprouvette est munie d'un bouchon en PTFE⁶⁹ percé de deux tubulures étanches pour l'arrivée de fluide et la sortie de gaz. L'avantage de ce dispositif est d'être léger, moins de 500 g contre plus de 3 kg pour le séparateur en inox. Il est aussi facilement modifiable : bouchons supplémentaires en Téflon® à percer, ajout d'éprouvettes en série, diverses contenances d'éprouvette possibles. La connexion de ce dispositif au reste du banc est assurée par un tube en PFA afin d'isoler au mieux le séparateur et éviter la reprise des efforts, notamment le poids du liquide, par les connectiques rigides.

3.12. La balance

Une balance OHAUS Scout Pro (4000 g maximum, précision 0,1 g) avec port USB est reliée à un ordinateur pour une acquisition automatique de pesée en fonction du temps, débit massique. Un logiciel de transfert OHAUS permet d'obtenir les données directement au format Excel pour faciliter l'exploitation des résultats.

⁶⁹ Equivalent au Téflon®, tout comme le PFA

3.13. La ligne de prélèvement liquide

Non prévue initialement, elle a été conçue dès que des moyens de mesure de la phase liquide ont été disponibles sur le site de recherche, couplage CPG/SM. Une vanne trois voies, disposée en amont du séparateur de phase, permet de diriger le fluide vers une éprouvette graduée ou bien directement dans un tube de prélèvement en verre Pyrex de 2 ml. Munis de bouchons étanches à jupe rabattable, ces tubes sont tous conservés sur des portoirs et placés au réfrigérateur pour des analyses ultérieures.

3.14. Le brûleur

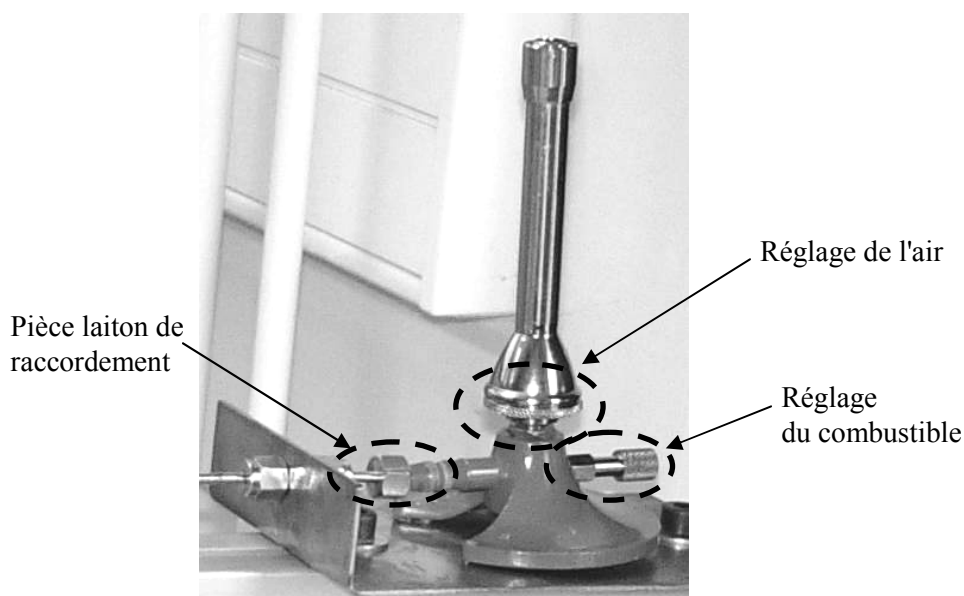


Figure 59. Brûleur de sécurité avec virole de réglage d'arrivée combustible et d'air; pièce de raccordement en laiton vissée dans la tétine et munie d'un raccord Swagelock pour la connectique amont.

Initialement conçu comme organe de sécurité, sa fonction première est d'assurer l'élimination des gaz de pyrolyse par leur combustion. Un brûleur de type "bec bunsen" a donc été choisi pour sa simplicité de mise en œuvre, sa robustesse et sa souplesse quant au régime de combustion : prémélange, diffusion, mixte. Aucun dispositif d'étude de la combustion n'a été mis en place, à l'exclusion de thermocouples positionnés dans la flamme. Un dispositif adapté aurait nécessité un brûleur avec un volume de prémélange pour contrôler et mesurer la richesse du mélange notamment. Ainsi, un modèle simple et économique a été choisi (bec Téclu, 1300°C, diamètre 13 mm et hauteur 150 mm, raccord tétine). Sa connexion à la tubulure amont, tube de diamètre externe 1/8" avec raccord Swagelock par férule, a nécessité l'usinage d'une pièce spécifique. La tétine du brûleur a été taraudée en intérieur afin de visser cette pièce usinée et d'assurer l'étanchéité par contact.

3.15. L'allumeur automatique

Un système d'allumage automatisé a été mis en place afin de garantir le bon fonctionnement du brûleur. Pour cela, un allumeur piézo-électrique du commerce a été modifié afin de le relier à deux électrodes de tungstène cérié à 2 % (SAF, Nertal C, électrodes WC20 pour soudage TIG, 2,4 mm de diamètre). Ces électrodes, taillées en pointe, se croisent à moins de 10 mm au-dessus du brûleur. Une pile rechargeable permet d'alimenter le système et de maintenir en permanence un arc électrique au-dessus de l'arrivée du mélange combustible/air. Tout dégagement de gaz de pyrolyse non brûlé est ainsi évité.

3.16. Thermocouples

La dynamique visée des capteurs de température est de quelques points de mesure par minute (transitoire lent). Le banc COMPARER vise à étudier des méthodes de mesure et est fortement orienté vers des diagnostics thermiques. Il a ainsi été choisi de concevoir la majorité des thermocouples au laboratoire pour un aspect pratique et économique. Ainsi, les thermocouples de type C (Tungstène Rhénium à 5% pour le fil positif et Tungstène Rhénium à 26% pour celui négatif) et de type K (alliage Nickel - Chrome pour le fil positif et alliage Nickel - Aluminium pour le fil négatif) sont soudés électriquement à l'arc à l'aide d'une alimentation stabilisée (détails en [138]). Le mode de fabrication est donné en annexe 13. Les thermocouples soudés à l'arc sont principalement utilisés pour la mesure de température dans le four (K ou C indifféremment) et dans la flamme (type C plus robuste et assez fin pour garantir une mesure rapide et assurer la longévité du capteur -2 heures-).

Pour des applications plus particulières, des thermocouples ont été achetés. Pour contrôler la température de certains éléments du banc d'essai (ligne de prélèvement de gaz, zone étuvée, phase liquide dans le séparateur de phase), des thermocouples type K (gainés en soie de verre, 480 °C) ont été utilisés (OMEGA, 5SC). Suivre la température de la ligne de prélèvement permet notamment de repérer la présence éventuelle et non désirée d'espèces recondensées, chute de la température en leur présence. Des thermocouples gainés de types K (OMEGA, MQSS) de diamètre 0,25 mm ont permis de mesurer la température du fluide en aval du refroidisseur sans perturber l'écoulement et en conservant une dynamique de capteur suffisante. Le thermocouple est inséré dans un tube de 1/8" et l'étanchéité est assurée par un mastic haute température du commerce, 1500 °C, remplissant le tube. La pression est de quelques bars à cet endroit. Pour mesurer la température du fluide chaud en sortie de four, des thermocouples type K (TC, gaine acier réfractaire AlSi, 1100 °C, diamètre 1,5 mm et 3 mm) et type R (TC, Platine Rhodié 10%, diamètre 1,5 mm, 1500 °C dans l'air) sont positionnés en

fonction des températures attendues. Une olive de sertissage assure l'étanchéité, testée jusqu'à 80 bars. Enfin, il a été évoqué plus haut l'utilisation d'un thermocouple type R (Carbolite) pour mesurer et contrôler la température du four dans le tube de travail.

3.17. Capteurs de pression

Les plus simples utilisés sont des manomètres à cadran WIKA (1 bar à 3 bars, graduation : 100 mb) servant davantage d'indicateur de pression que de capteur. Placés en amont et en aval de la CPG, ils permettent de suivre les étapes de mise au vide par exemple. Placé sur le séparateur de phase, ce genre de manomètre permet de déterminer quand ouvrir les vannes en aval du circuit et de combien pour éviter une surpression trop importante dans le séparateur de phase. Un manomètre à aiguille (SWAGELOK, PGI-63B, 0 à 100 bars) permet de mesurer la pression dans le circuit de by-pass de la pompe et d'ajuster le réglage de la soupape de sécurité. Un autre type de manomètre numérique utilisé correspond aux capteurs COMARK (C9555 de 0 à 2 bars et C9557 de 0 à 6 bars). Ils permettent une mesure précise (4 millibar maximum d'erreur mesure) et rapide pour un aspect contrôle, en terme de remplissage de boucles d'échantillonnage par exemple.

Enfin, deux transmetteurs de pression ROSEMOUNT (modèle 2088A, 0-276 bars absolus, calibrés sur 0-70 bars relatifs puis 0-100 bars absolus, 12V DC) sont installés de part et d'autre du four afin de suivre les pertes de charge dans le réacteur chimique. Equipés d'une sortie analogique 4-20 mA, ils sont reliés au bornier de raccordement de capteurs afin d'automatiser l'acquisition des mesures. Un dernier transmetteur de pression est disponible sur le banc et a été présenté au paragraphe 3.7. sur la régulation de pression.

3.18. Les débitmètres

Un rotamètre (OMEGA, FL-1016, $0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à $8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) est utilisé sur le circuit de refroidissement afin de quantifier le débit massique d'eau pour permettre un bilan thermique sur la quantité de chaleur évacuée par l'eau dans le refroidisseur. Un rotamètre (BROOKS, 1355, $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ à $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ en azote) est utilisé en sortie de CPG afin de suivre le débit de gaz circulant dans le système d'analyse pour s'assurer d'un débit minimum nécessaire pour le balayage du dispositif. Le niveau, graduation en mm convertie ensuite selon une table en $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, est relevé visuellement. Des billes interchangeables permettent d'adapter l'instrument en fonction du débit attendu.

3.19. La centrale d'acquisition DT100I

Une centrale d'acquisition (DATATAKER, DT100I) permet de centraliser toutes les mesures effectuées sur le banc COMPARER et de les conserver pour un usage ultérieur. Quelques unes de ses caractéristiques sont rappelées ci-après :

- ≈ 23 voies différentielles ou 46 unipolaires,
- ≈ convertisseur analogique/digital sur 16 bits,
- ≈ fréquence moyenne d'acquisition de 1 Hz,
- ≈ 7300 points de mesures (16K de mémoire CMOS),
- ≈ communication en ASCII par port RS-232,
- ≈ acquisition de tension, courant, fréquence, résistance, période, température,...
- ≈ programmable

3.20. Logiciel Decipher

Le dialogue avec la centrale d'acquisition est effectué sur port RS-232 via le logiciel DECIPHER sous fenêtrage MS-DOS. Des menus permettent notamment de configurer la centrale et de paramétrer les sorties de la centrale. Le temps d'intégration des mesures est fixé à 300 ms, ce qui permet d'avoir un signal moins bruité. Le temps d'acquisition est typiquement de 10 s. La conversion de tension des différents thermocouples (type C, K,...)ainsi que la compensation de soudure froide est assurée par la centrale de mesure.

R10S A10S T 12V 13+ TK 14- TR /N /L (4.1)

L'exemple (4.1) de ligne de commande permet une acquisition (**R**) toutes les 10 s (**10S**) en moyennant (**A**) les sorties sur 10 s (**10S**). Elle renvoie le temps d'acquisition (**T**), la valeur en milliVolts du capteur branché en voie bipolaire **12**, la température du thermocouple Type **K** branché en unipolaire sur la voie **13+**, celle du Type **R** branché en unipolaire en voie **14-**, d'afficher avec chaque valeur relevée le numéro du capteur correspondant (**/N**) et enfin de stocker les informations dans la mémoire de la centrale (**/L**).

3.21. Le bornier de raccordement des capteurs

La centrale d'acquisition ne présente pas de bornier dédié au raccordement des capteurs. La carte, sur laquelle sont placés les borniers à vis, ne permet pas un branchement simple, rapide et évolutif des instruments de mesure. Aussi, un bornier spécifique a été conçu avec 11 entrées en bipolaire et 22 en unipolaire (prise banane femelle 4 mm). Les entrées unipolaires ont toute une masse commune. Typiquement, celles-ci sont réparties comme suit : 11 voies pour les thermocouples type K, 5 voies pour les types C et 1 voie en type R, 5 voies en Volts

pour les capteurs de pression. Cette répartition est celle généralement utilisée mais aucune contrainte n'existe, toute combinaison de branchement est possible. Des câbles d'extension de type K (OMEGA), R et C (TC) sont utilisés afin de connecter les thermocouples. Un câble blindé assure le transfert du signal du bornier à la centrale.

3.22. Les petits éléments

Toutes les tubulures du banc COMPARER (diamètre externe 1/8" et épaisseur paroi de 0,035" sauf mention contraire) et connectiques (té, coude, union,...) sont en acier inox 316L (SWAGELOK). Le serrage est contrôlé par des cales d'inspection du constructeur. Les joints de vanne sont généralement en Viton®. L'ensemble des éléments du montage est fixé sur des profilés en aluminium (LINATEC). L'utilisation de tuyauterie transparente souple en PFA de diamètre externe 1/8" (SWAGELOK, PFA-T2-030-500, tenue de 18,9 bars à 20°C à 3,2 bars à 204°C) permet de visualiser l'écoulement sur certaines parties et diminue la rigidité des tubulures.

Divers éléments de marque SWAGELOK équipent le banc en terme de vannes : vanne à pointeau (SS-ORS2), vanne de réglage fin (SS-SS2), vanne double micrométrique avec vernier pour réglages de débit de gaz en CPG (SS-SS2-D-VH), vanne à boisseau sphérique (SS-41TS2), vanne de purge (SS-4P-2M). Ces vannes permettent de contrôler les flux de matière au sein du banc.

Une soupape à ouverture proportionnelle SWAGELOK (SS-4R3A, de 3 à 413 bars à 20 °C selon ressort, 103 bars maximum ici) permet de délester le circuit de la pompe à une pression voulue vers un by-pass dirigé sur le réservoir de liquide. Cette pression est réglée selon un manomètre à aiguille dédié (SWAGELOK, PGI-63B, 0 à 100 bars).

Deux types de clapets anti-retour équipent le banc COMPARER. Le premier (Clapet LEWA, DN5-PN100) concerne les voies d'admission de fluide en amont. Deux clapets permettent de ne pas mélanger les fluides, gaz ou liquide. Ils sont tarés à 1,6 bars et assurent une étanchéité dans le sens contraire à l'écoulement dès 0,4 bars. Le second (Clapet LEWA, DN10-PN100) concerne la ligne brûleur et permet d'éviter le retour de flamme dans les tuyauteries, tarage à 0,1 bar.

Le réservoir de liquide est une ampoule cylindrique en verre graduée de 1 L, fermée par un robinet en verre avec joint PTFE. Un extincteur (CO₂) dédié au banc COMPARER permet de parer à tout incident et une mousse extinctrice en aérosol permet aussi d'agir sur tout type de feu (électrique jusqu'à 380 V triphasé, gaz/essence, papier...). Des raccords LEGRIS sont utilisés en plomberie, pour les tuyauteries d'eau et d'air comprimé. Divers fournitures

électriques (CONRAD et FARNELL IN ONE) permettent la maintenance du banc. Des masques (3M, série 6000) équipés de filtres (3M, ABEK1) autorisent une manipulation sans risque des produits de pyrolyse (gants Nitril pour les hydrocarbures et Latex pour les solvants organiques).

3.23. La pompe à vide

Une pompe à vide (BUEHLER LTD, 20-2850-250 avec moteur WESTINGHOUSE 1725 tr.min⁻¹) est connectée en sortie de CPG afin de vider les boucles d'échantillonnage et de faciliter leur transvasement au moment de l'analyse.

3.24. Le compresseur et le groupe froid

Un compresseur à piston (COMPAIR Luchard, SILpack, 8 bars) muni d'un assécheur (BEKO, Clearpoint, Point de Rosée à -27°C) permet de disposer d'air comprimé en continu afin d'alimenter l'électrovanne, la régulation de pression et le réacteur chimique au besoin (combustion du dépôt de coke dans les tubulures, balayage,...). Un groupe frigorifique (EURODIFROID, RFI30-DET-HP-BY) alimente le refroidisseur et permet de maintenir une température en amont du refroidisseur stable et proche de 30 °C.

3.25. L'alimentation en bouteille

Deux détendeurs Air Liquide de type E, pour les gaz combustibles comme H₂ ou CH₄, permettent de couvrir une plage de fonctionnement étendue (de 0 à 50 bars pour le DHPS-240-50-10, voire 62 bars en limite de la soupape de sécurité; et de 0 à 8 bars avec le HBS 240-8-3, plus précis aux faibles pressions). Une queue de détendeur type C permet d'adapter le DHPS à d'autres gaz (azote et air notamment). Les bouteilles sont stockées verticalement et maintenues ensemble dans un stand à bouteilles MANUTAN.

4. Caractérisation des éléments du banc

4.1. Etalonnage des instruments pour acquisition du signal

Certains capteurs font l'objet d'une acquisition du signal par boucle de courant 4-20 mA. Ce signal d'intensité est transformé en signal de tension par la centrale via une résistance donnée. Le signal d'une boucle de courant 4-20 mA n'est pas toujours précis; par exemple, le niveau minimum peut parfois descendre à 3,8 mA. Cet écart peut se retrouver alors directement sur la grandeur mesurée. Il est donc préférable de vérifier les acquisitions des grandeurs, par boucle 4-20 mA, pour différentes valeurs. La tension, produit de l'intensité de

boucle par la résistance choisie, est ensuite tracée en fonction de la mesure physique et un polynôme de degré 1 est déduit de la courbe tracée. Les courbes sont données en annexe 14.

4.2. Le four

Le profil de chauffe du four est un élément indispensable pour la compréhension et l'analyse des résultats de manipulation. Il est obtenu par des thermocouples placés dans le tube de travail mais non collés sur une paroi quelconque. Ceux-ci sont donc chauffés uniquement par le rayonnement, comme l'est le réacteur chimique dans le tube de travail. A cause des effets de bord et de l'ouverture de ce dernier aux extrémités, la température ne peut que décroître en s'éloignant du centre. L'annexe 15 présente une étude menée à ce sujet. L'utilisation de bouchons semble nécessaire pour limiter les pertes thermiques aux bords. Un profil "trapézoïdal" a été mis en évidence dans le four. La longueur homogène du four, au degré près, n'excède pas 250 mm sur 900 mm de long. La reproductibilité des essais de four est avérée. La stabilisation complète des températures est de l'ordre de dix minutes pour une variation de 100 °C.

4.3. La pompe

D'après le principe de fonctionnement de la pompe, des oscillations de pression et de débit sont inévitables lors des allers-retours de la membrane. Il est alors intéressant d'étudier ces variations avec et sans l'amortisseur de pulsations pour comprendre certains phénomènes cycliques mis en évidence au cours des essais, comme la fluctuation de hauteur de flamme ou la vibration des tubulures. L'annexe 16 montre qu'il est préférable de fonctionner, pour un débit donné, avec une fréquence de rotation élevée et une course de piston faible (couple de paramètres de réglage). Les oscillations de pression et de débit massique sont alors réduites. Le fonctionnement du by-pass est vérifié mais il persiste de légères fluctuations de pression dans le canal une fois le by-pass déclenché. Cela montre qu'un lien persiste entre la pompe et le canal malgré le découplage théorique lors de la mise en place du by-pass. Enfin, l'efficacité de l'amortisseur de pulsation est avérée. Il est préférable de l'utiliser à la pression maximum disponible de gonflage, soit 50 bars environ.

4.4. La mesure de débit

Le suivi des transferts de matières le long du banc COMPARER est essentiel afin de caractériser les phénomènes de pyrolyse. Pour cela, la donnée du débit massique est recherchée. A défaut de disposer de plusieurs débitmètres, chacun adapté au fluide d'étude, une méthode de pesée des condensats et la lecture du niveau de volume permettent de

déterminer les débits massique et volumique de liquide. Cela permet aussi d'en déduire la masse volumique. Les données obtenues sont alors les mêmes qu'avec un débitmètre de type Coriolis mais pour un coût bien inférieur.

Avant d'utiliser une telle méthode, il est préférable d'en connaître les possibilités et limites. L'annexe 17 présente les résultats obtenus lors de tests de "qualification". La connaissance du débit de condensats par la pesée de liquide est possible pour tout débit en régime stationnaire. La précision est inférieure à 2 % pour les deux débits les plus étudiés sur le banc COMPARER ($0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$) avec une course faible, 2 mm, et des fréquences de rotation élevées. Pour une utilisation en régime transitoire, il est impératif que le débit corresponde à la précision de la balance, pour une acquisition toutes les secondes notamment. Le séparateur de phase, dans sa seconde version, est bien adapté au besoin de mesure.

4.5. Diagnostic du banc par Caméra thermique Infra Rouge

Dans une optique de diagnostic, la totalité du banc a été visualisée par caméra thermique. La caméra utilisée est une Thermacam S45 (FLIR SYSTEMS) :

- ❧ Gamme spectrale : longues ondes ($7,5 \mu\text{m}$ à $13 \mu\text{m}$),
- ❧ Objectif de 24° intégré en Silicium,
- ❧ Fréquence d'acquisition d'images (50 à 60Hz),
- ❧ Détecteur 320×240 (microbolomètre refroidi par effet Pelletier),
- ❧ Gamme de températures : de -40°C jusqu'à 1500°C selon plage choisie,
- ❧ Incertitude ($\pm 2^\circ\text{C}$ ou $\pm 2\%$ du relevé), affichage des températures à $0,1^\circ\text{C}$.

L'acquisition est faite directement sur ordinateur via le logiciel Thermacam Researcher Pro (FLIR SYSTEMS). Différents paramètres doivent être préalablement réglés. Pour chaque mesure, la distance à l'objet étudié est donnée à la caméra; tout comme la température ambiante et le taux d'humidité de la pièce. La gamme de température est ajustée. La température rayonnée de la pièce est déterminée ainsi qu'une émissivité "moyenne" de chaque élément du banc (comparaison par rapport à une référence d'émissivité connue).

La figure 60 et la figure 61 présentent des exemples de diagnostics réalisés respectivement sur le four et son alimentation électrique (pas de surchauffe constatée dans les fils) et sur la répartition de température dans le bloc-mesure. Les points suivants ont notamment été vérifiés par imagerie thermique :

- ❧ Surchauffe électrique des alimentations et appareillages divers,
- ❧ Température maximum du carénage externe du four,

- ≈ Fuite de gaz le long du circuit,
- ≈ Stabilisation thermique du four CPG,
- ≈ Répartition des températures dans le bloc-mesure et le refroidisseur.

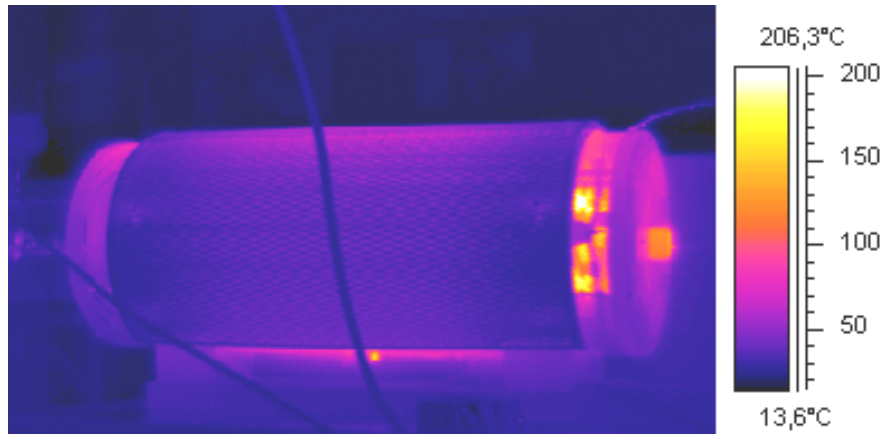


Figure 60. Four en fonctionnement à 800 °C (avec fils électriques d'alimentation au premier plan).

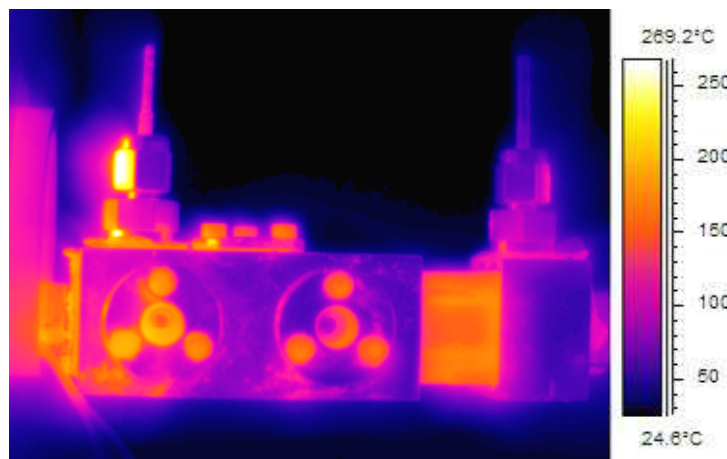


Figure 61. Bloc-mesure chauffé par un débit de 0,25 g.s⁻¹ d'azote et un four à 800 °C en régime stabilisé.

4.6. Résistance mécanique des réacteurs chimiques

Des essais de fluage et de traction [139] ont été réalisés sur les tubes en acier inox 316L afin de vérifier leur tenue en température et en pression (annexe 18). Ces essais ont montré qu'avant d'atteindre la limite élastique des réacteurs, il est possible de fonctionner environ neuf heures. Dépasser ce temps d'essai pourrait conduire à la rupture des tubes. Il s'est avéré par la suite que le bouchage des tubes est plus rapide que la durée de vie mécanique (chapitre 5, paragraphe 1.3). Le fluage ne constitue donc pas une limite pratique aux expérimentations. Un système éventuel de ressorts a été prévu aux extrémités du réacteur afin d'exercer une force de traction suffisante pour maintenir une géométrie linéaire de celui-ci et éviter ainsi qu'il "flèche". Aucune déformation des réacteurs n'a été constatée par la suite.

5. Méthodes d'analyse chimique

Deux méthodes d'analyse sont ici décrites bien qu'elles soient toutes deux basées sur le même principe de la migration d'espèces chimiques en colonne de séparation. Seuls les détecteurs sont différents. L'utilité de ces méthodes réside en l'identification des espèces chimiques dans un mélange, gazeux ou liquide, et en leur quantification.

5.1. La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode de séparation des différents constituants d'un mélange liquide ou gazeux, basée sur la répartition sélective de chaque composé du mélange entre deux phases, dont l'une est mobile (conduite par le gaz porteur) et l'autre fixe (appelée également phase stationnaire). Les espèces sortent généralement par ordre croissant de masse molaire. Avant d'aborder le fonctionnement de cet appareillage, le matériel est décrit selon plusieurs ensembles : les colonnes, les détecteurs, l'injecteur liquide, les boucles de prélèvement gazeux. Ensuite, le cheminement des gaz permet de comprendre le fonctionnement de l'appareil et la programmation de la CPG complète cet aspect. L'étalonnage permet de conclure sur cette méthode. Chaque paragraphe est présenté brièvement dans le corps du présent chapitre. Un point détaillé est disponible en annexe 19.

5.1.1. Les colonnes

Le modèle utilisé (VARIAN, Star 3800) possède deux colonnes capillaires de séparation, une pour l'analyse de la phase liquide et une autre pour la phase gazeuse. Elles sont connectées au détecteur FID. Deux autres colonnes, remplies de garnissage et placées sur la ligne TCD, ont aussi pour vocation la séparation des espèces chimiques. Toutes les caractéristiques des colonnes sont disponibles dans l'annexe 19.

5.1.2. Les détecteurs

Les détecteurs, installés en parallèle sur la CPG, sont le FID (Détecteur à Ionisation de Flamme) et le TCD (Détecteur de Conductivité Thermique). Le FID, destructeur, permet principalement de détecter les espèces carbonées mais pas l'hydrogène. Son principe consiste à établir une flamme hydrogène/air entre deux électrodes dont la tension est mesurée en continu. Lorsqu'une espèce hydrocarbonée brûle dans la flamme, la conductivité électrique du gaz s'en voit modifiée, cela se répercute sur la tension entre électrodes. Le signal est proportionnel au nombre de carbones présents dans la flamme mais il est également sensible aux composés soufrés et aux polluants comme les NO_x.

Le TCD, non destructeur, est basé sur la mesure de quantité de chaleur emportée par le gaz à analyser, chauffé par un filament régulé, et comparée à celle véhiculée dans le gaz vecteur pur, de l'azote ici. Le TCD est utilisé pour l'hydrogène et est particulièrement bien adapté puisque la conductivité thermique de H_2 est très caractéristique. Le gaz vecteur utilisé dans le TCD est l'azote, l'hélium ayant des propriétés trop proches de celles de l'hydrogène. Ces deux types de détection sont largement détaillés dans [140] et [141]. Leurs réglages, et notamment ceux des EFC⁷⁰, sont donnés en annexe 19.

5.1.3. L'injecteur liquide

L'injecteur liquide (VARIAN, 1177, volume interne 950 μL) de type split-splitless⁷¹ est raccordé sur la colonne de type WCOT (Figure 62). L'injection du liquide à analyser s'effectue au travers du septum par l'aiguille de la seringue, 1 μL ; et ce, manuellement (précision évaluée à 2 % en terme de reproductibilité). La technique du sandwich⁷² est utilisée afin de connaître la quantité exacte de liquide injecté et de s'affranchir du volume mort de la seringue. En injection manuelle, les écarts de mesure sont dus :

- au temps variable écoulé entre "l'enfoncement" de l'aiguille et l'envoi du liquide,
- à la vitesse d'injection du liquide,
- au volume injecté.

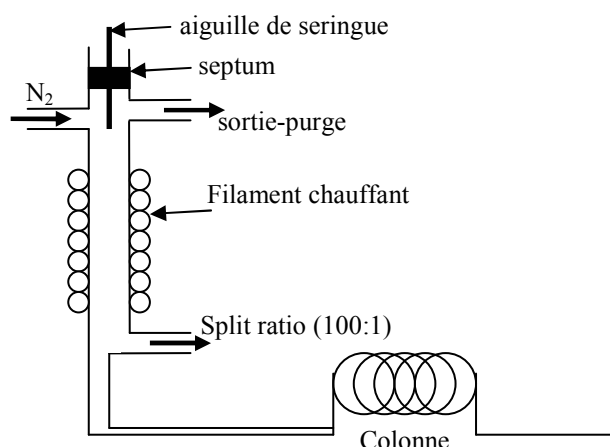


Figure 62. Schéma de principe de l'injecteur liquide utilisé en split.

⁷⁰ Les EFC (contrôleur électronique de débit, Electronic Flow Controller) permettent de gérer les flux de matière dans la CPG.

⁷¹ Terme expliqué dans la suite de ce paragraphe. Il correspond à l'analyse de tout ou partie du fluide injecté.

⁷² Prélèvement de 0,3 μL d'air, puis 0,5 μL du produit liquide et enfin le reste d'air, soit 0,2 μL environ.

Le liquide est immédiatement vaporisé dans la chambre de l'injecteur par un filament chauffant, réglé à 275°C pour se placer au-dessus de toutes les températures d'ébullition des composés. Le gaz vecteur, N₂ ici, arrive par le "septum purge" et entraîne le liquide évaporé vers la colonne capillaire (Figure 62) tout en décontaminant en permanence le septum. La sortie-purge permet de nettoyer le système. Pour ne pas saturer le détecteur, le split ratio, exprimé en fraction, est réglé sur 100⁷³. Le splitless, analyse de tout le volume injecté, et le splitless programmé (programmation de l'injecteur en split, puis splitless, puis split) ne sont pas adaptés au besoin d'analyse ici identifié.

5.1.4. Le système d'échantillonnage et le cheminement des gaz

La CPG a été équipée d'un système d'échantillonnage spécifique comprenant 10 boucles de 5 ml pilotées par le logiciel VALVE CONTROL 32 (VARIAN). Au cours des essais de pyrolyse, ce dispositif permet d'automatiser les prélèvements, correspondant à divers points de fonctionnement, et de différer les analyses. Le fonctionnement des boucles est détaillé en annexe 19 ainsi que le chemin emprunté par les échantillons au sein de la CPG.

5.1.5. La programmation de la CPG

La commutation des vannes internes à la CPG permet de distribuer et d'acheminer les échantillons à analyser vers le détecteur voulu. L'annexe 19 précise notamment les modes de commutation utilisés.

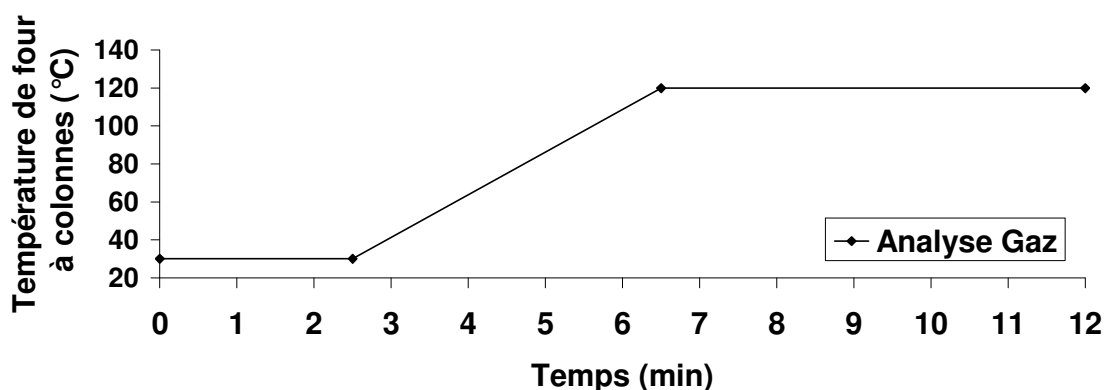


Figure 63. Programmation du four colonnes pour les analyses de gaz et de liquides.

⁷³ Donc un centième du liquide injecté est envoyé vers la colonne et le détecteur, le reste part directement à l'atmosphère.

Un temps de stabilisation de 2 min en température est réglé afin que le four et tous ses éléments soient à une température isotherme voulue de 30 °C, pour s'affranchir des variations météorologiques de températures de la pièce. La programmation en température du four à colonnes, pour les analyses gazeuses, est donnée en Figure 63. Les espèces légères ayant des temps de rétention proches, il est préférable de démarrer l'analyse avec une température faible pour faciliter la séparation. L'idéal serait d'avoir un four avec refroidissement actif pour optimiser la séparation des constituants. Une fois que les espèces les plus légères sont sorties (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), une rampe de température permet ensuite d'accélérer la sortie des espèces plus lourdes. Limiter la température à 120 °C évite de faire sortir toutes les espèces restantes en même temps. Les boucles de prélèvement sont maintenues à 200 °C. Le TCD est chauffé à 100 °C, son filament à 150 °C et le FID à 300 °C.

5.1.6. Etalonnage de la ligne gazeuse

La méthode de l'étalon externe est utilisée. Cela revient à analyser plusieurs espèces chimiques, chacune à des concentrations différentes, plusieurs mélanges. Les signaux des détecteurs sont ensuite reliés aux fractions molaires, par exemple, cela donnant une droite puisque les détecteurs ont une réponse linéaire pour l'hydrogène et les hydrocarbures (alcane, alcène, poly-aromatiques) aux quantités étudiées, plusieurs milliers de ppm. La droite, de coefficient directeur k_i pour l'espèce i , passe par l'origine puisqu'en l'absence de produit, le détecteur renvoie un signal nul. Lors d'une analyse ultérieure d'un mélange inconnu, les fractions molaires des espèces seront calculées d'après les k_i . Les courbes d'étalonnage sont données en annexe 20.

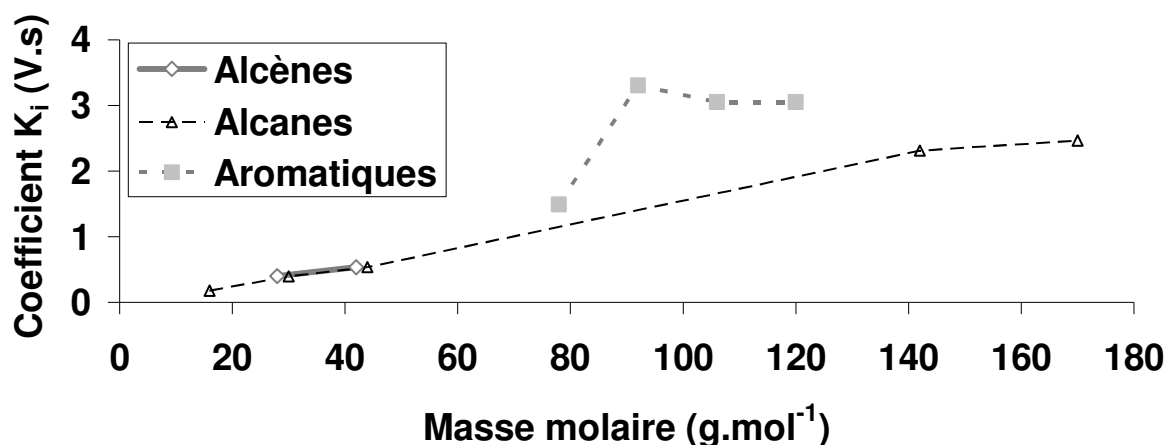


Figure 64. Proportionnalité du signal détecteur en fonction de la masse molaire du composé selon sa famille.

Les coefficients k_i sont tracés sur la figure 64 pour les espèces disponibles, tant gazeuses que liquides aux conditions normales de température et de pression. Une certaine linéarité apparaît pour chaque famille de corps purs par rapport à la masse molaire des composés. Le détecteur FID est sensible au nombre d'atomes de carbone et, à un niveau moindre, à celui d'hydrogène. Une liste des espèces analysées gazeuses en CPG est fournie au tableau 14 avec leurs temps de rétention qui varient parfois d'une seconde selon les analyses. L'hydrogène présente un temps de rétention plus grand que des espèces hydrocarbonées car il est analysé sur un autre détecteur et passe dans une autre colonne.

Formule chimique	Espèces	Temps de rétention (min)
H₂	Hydrogène	1.83
CH₄	Méthane	0.99
C₂H₂	Acétylène	1.58
C₂H₄	Ethylène	1.65
C₂H₆	Ethane	2.10
C₃H₆	Propylène	4.43
C₃H₈	Propane	4.87
<i>C₄H₈</i>	<i>Butène</i>	<i>6.63</i>
<i>C₄H₈</i>	<i>2-Butène</i>	<i>7.10</i>
<i>C₄H₁₀</i>	<i>Butane</i>	<i>7.11</i>

Tableau 14. Temps de rétention des espèces étalonnées (en gras) et de certaines autres (en italique).

5.1.7. Post-traitement des données

Après l'analyse d'un prélèvement gazeux, le logiciel Interactive Graphics de VARIAN, version 6.00, permet d'obtenir directement les concentrations molaires des espèces étalonnées (Figure 65). Un curseur permet de se placer sur le pic désiré et d'obtenir ainsi les informations voulues.

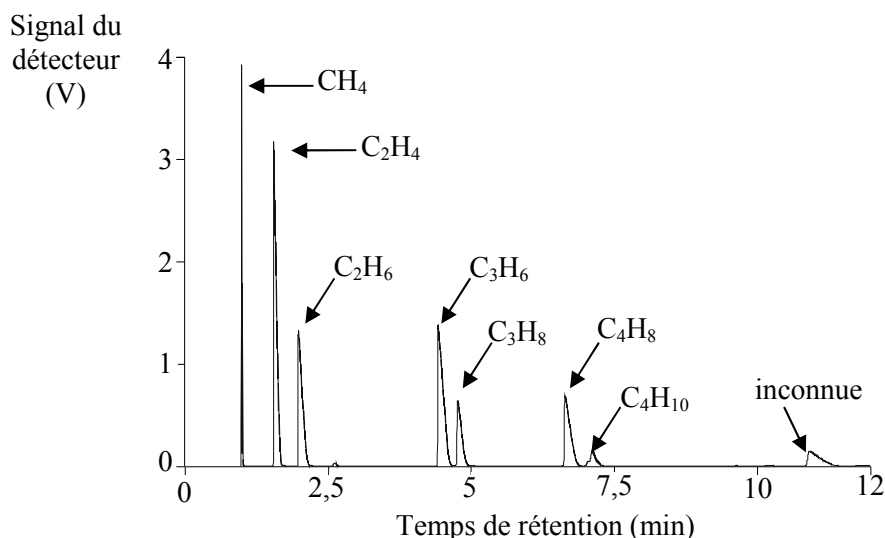


Figure 65. Chromatogramme d'un prélèvement gazeux (signal du FID).

La reproductibilité des mesures a été vérifiée grâce aux étalons. L'écart maximum constaté est inférieur à 1 % en mole. Les erreurs de mesure sont liées au fait que l'étalonnage soit très sensible à la quantité de matière analysée. Ainsi, bien que le volume analysé soit supposé constant grâce aux boucles d'injection internes à la CPG, la pression de l'échantillon influe directement sur l'aspect quantitatif des mesures. Un contrôle rigoureux de la pression d'échantillonnage est donc nécessaire. Celle-ci ne doit pas varier de plus de 50 mb par rapport à la pression d'étalonnage, proche de l'atmosphère.

5.2. Couplage CPG/Spectromètre de masse (SM)

L'utilisation du couplage CPG/SM (AGILENT) est privilégiée pour les liquides tandis que les gaz sont analysés sur la CPG (VARIAN).

5.2.1. Présentation

Un autre appareillage (différent de la CPG VARIAN 3800) a été mis à disposition pour le présent travail de thèse par le département Mesures Physiques de l'IUT de Bourges. Il a permis d'identifier les espèces chimiques contenues dans les condensats liquides; son principe est schématisé sur la Figure 66.

Il est constitué d'une CPG (AGILENT, 6850) avec passeur automatique d'échantillons liquides (AGILENT, 7683B avec seringue 10 μ L) couplée à un spectromètre de masse (AGILENT, 5973). Le fonctionnement de la CPG est le même que celui de la CPG 3800 VARIAN avec injecteur liquide mais le spectromètre tient lieu de détecteur, FID par exemple. Un passage étanche étuvé, réglé à 280°C pour ne pas recondenser les espèces lourdes comme les polyaromatiques, permet d'envoyer les composés vers le SM. La CPG a pour seule vocation de séparer les espèces chimiques et de les présenter une à une au SM. La colonne utilisée est une HY5MS (AGILENT, longueur 30m, diamètre interne 0,25 μ m). Le principe du SM à quadripôle, mis sous vide secondaire à 10^{-4} Pa, est de fractionner les molécules par un bombardement d'électrons d'énergie réglée à 70 eV. Cette valeur est bien supérieure à l'énergie moyenne de liaison des molécules mais elle est optimale pour l'étude. Elle correspond à un maximum de la section efficace d'ionisation par lequel passe la plupart des molécules. Sous le champ électrique régnant, les molécules M sont ionisées en ions moléculaires M^+ et en ions fragments. Les liaisons chimiques sont rompues ; des ions fragmentaires et des molécules de masse molaire plus faible sont produits. Cette fragmentation est caractéristique de chaque molécule. Le fait d'utiliser une énergie de

référence, 70 eV, permet de comparer le spectre mesuré à une base de données et d'en déduire ainsi la molécule d'origine.

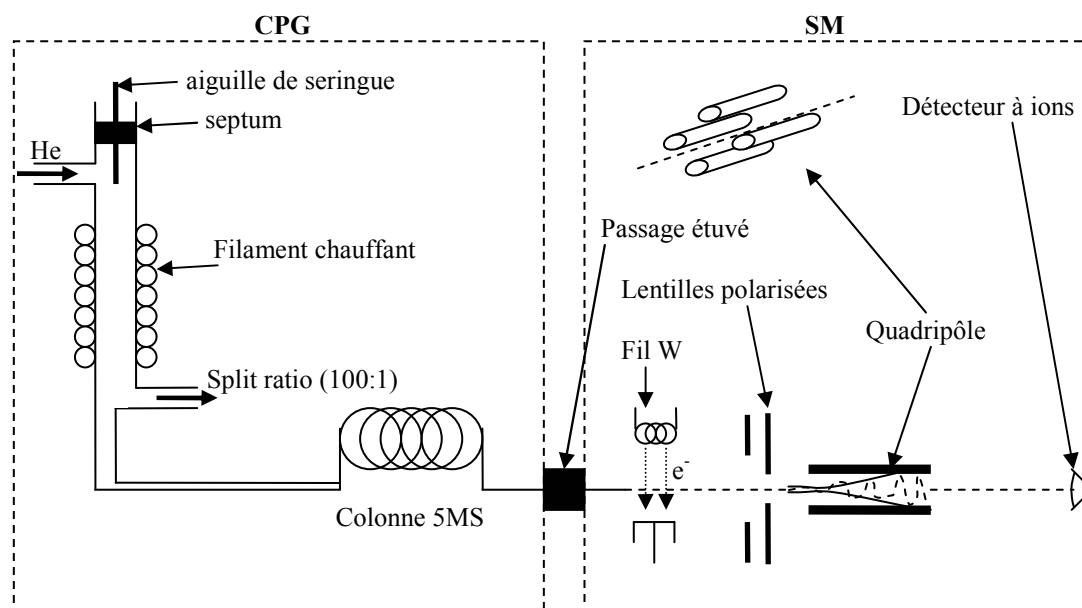


Figure 66. Schéma de principe du couplage CPG/SM avec injecteur liquide (débit-purge non représenté).

Le flux de matière fragmentée poursuit son trajet au travers de 3 lentilles de focalisation polarisées (10 V ; 100 V ; 10 V) puis d'un quadripôle. Ce dernier est composé de 4 électrodes parallèles de section cylindrique contrôlées en fréquence et en courant. Les électrodes opposées sont de même polarité. Le quadripôle permet de faire osciller les éléments de sorte que, pour une fréquence et un courant donnés, un seul ion repéré par son rapport masse sur charge, est capable de franchir le quadripôle et venir en sortie interférer le détecteur à ion, sensible aux charges électriques. Les autres sont attirés sur le quadripôle et se rechargent à son contact. Les ions, devenant alors neutres, sont aspirés par la mise au vide.

Le spectromètre permet ainsi d'identifier les molécules et de les quantifier, de la même façon qu'avec un spectre de FID, moyennant un étalonnage préalable.

5.2.2. Préparation des échantillons

Les prélèvements liquides réalisés sur le banc COMPARER sont dilués à 6,66 % en volume dans l'hexane utilisé comme solvant, d'une température d'ébullition de l'ordre de 70 °C. L'hexane est préféré à l'acétone car les hydrocarbures y sont plus facilement miscibles et cela évite toute perturbation du prélèvement par un composé oxygéné. Il est alors plus facile de comprendre la présence éventuelle d'oxygène (fuite du banc, oxygène dissout dans le n-dodécane pur, contamination ultérieure du prélèvement dans l'air).

5.2.3. Réglages

Le gaz vecteur utilisé dans ce système est l'hélium. Le split ratio de l'injecteur liquide est de 100. La programmation en température du four à colonnes est donnée en Figure 67. Le réglage "solvant delay" permet de retarder la mise sous tension du détecteur afin de ne pas le saturer ou l'endommager par un signal trop fort. Cette option n'est pas utilisée ici car des produits de pyrolyse sont attendus avant, autour et après l'hexane. Le solvant delay empêcherait de les détecter.

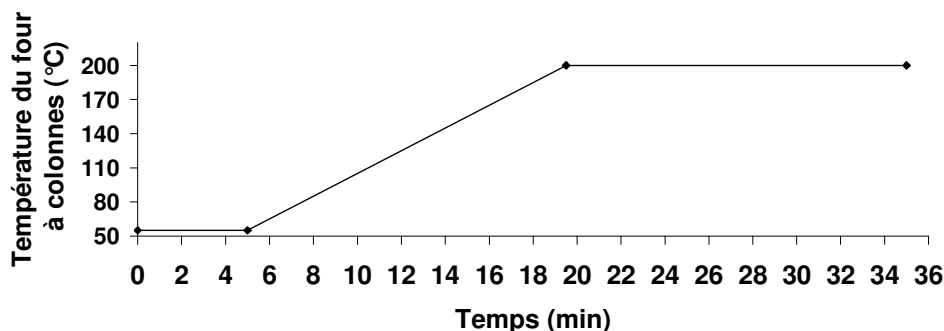


Figure 67. Programmation du four colonnes pour les analyses de condensats liquides par couplage.

5.2.4. Identification des espèces

A la fin de l'analyse, un chromatogramme (Figure 68) totalisant les ions ayant interféré le détecteur est disponible sous le logiciel MSD Chemstation de AGILENT, version D.02.00.275. Chaque point de ce signal est en fait une somme de tous les ions reçus pour un balayage de masse atomique, de 10 u.m.a à 220 u.m.a, réalisé en moins de 240 ms, intervalle de temps entre deux points de mesure.

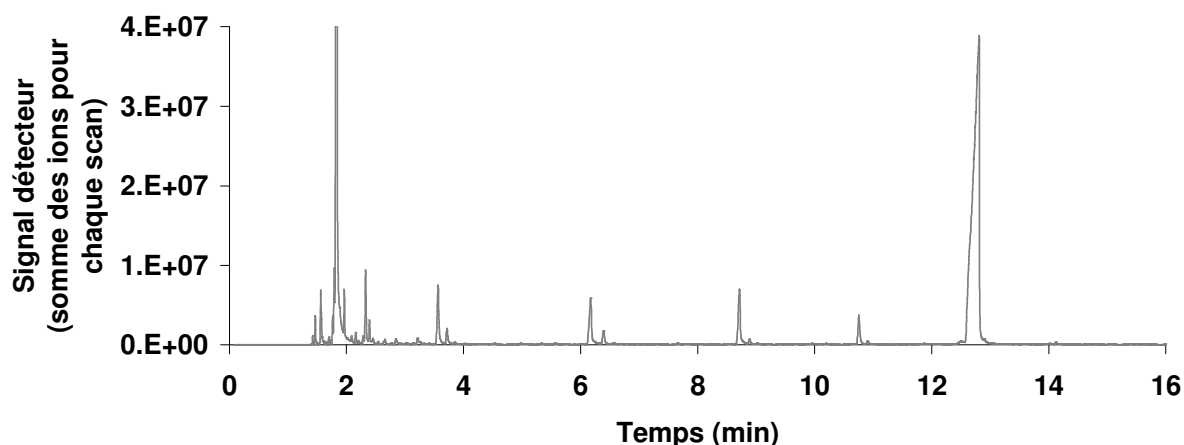


Figure 68. Exemple de signal SM correspondant à la somme des ions reçus pour chaque scan de masse atomique.

La figure 69 montre un exemple de spectre pris à 12,774 min pour lequel le bruit de fond a été soustrait. Il montre une accumulation de divers ions qui résultent de la fragmentation d'une espèce unique. L'espèce la plus lourde a une masse atomique de 170 u.m.a environ. Elle correspond généralement à la molécule initiale non fragmentée. Le spectre ayant été obtenu dans des conditions d'essai normalisées, il est désormais possible de le comparer à une base de données fournie par le fabricant et alimentée par l'ensemble de la communauté scientifique (209311 spectres disponibles, [142]). Cette banque de données provient du National Institut of Standards and Technology américain (NIST). La version utilisée est la 2.0d (26/04/2005).

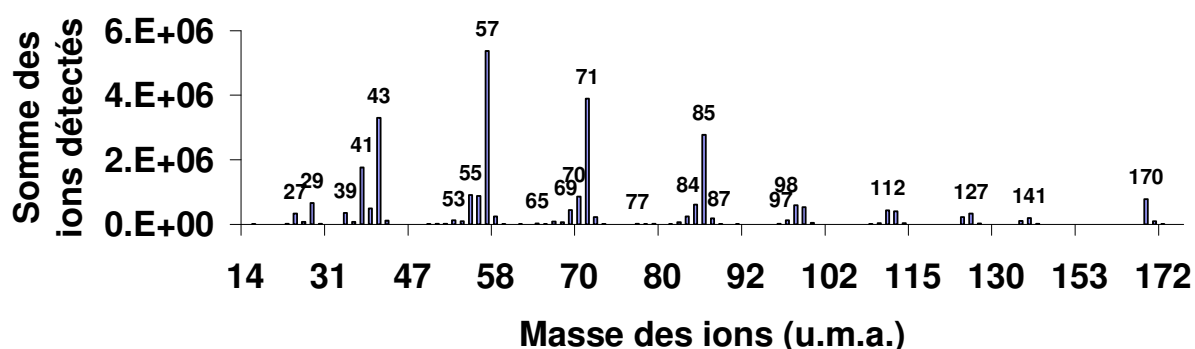


Figure 69. Signal d'un balayage complet de masses atomiques effectué à un temps de 12,774 min.

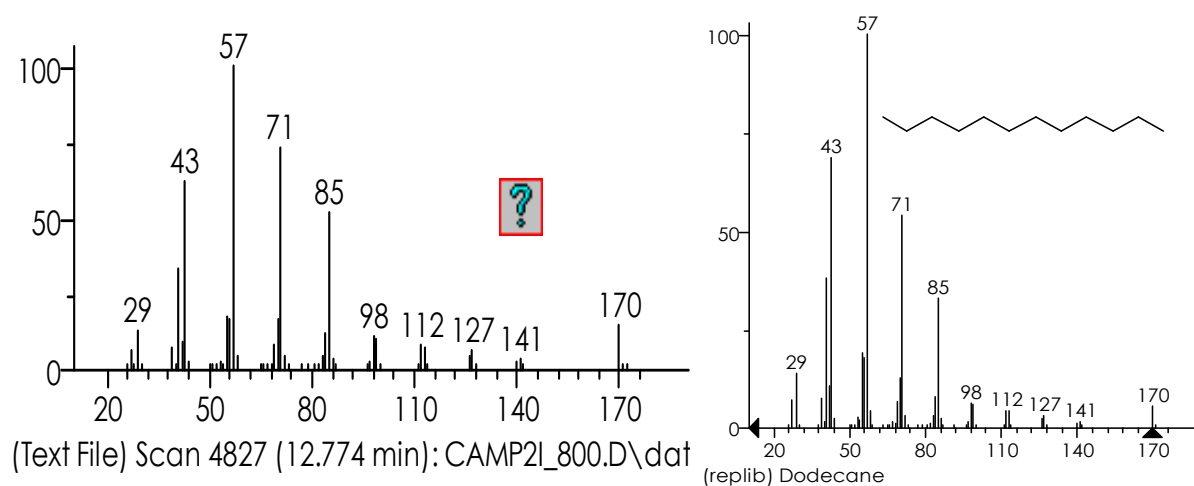


Figure 70. Spectre détecté à gauche et recherche du spectre tabulé le plus proche à droite.

La comparaison du spectre mesuré à ceux du NIST s'effectue sous le logiciel NIST MS Search 2.0 (Figure 70). Celui-ci propose plusieurs spectres classés selon leur pertinence. Plusieurs statistiques permettent à l'utilisateur de décider lequel choisir. L'exemple présenté ici correspond au n-dodécane.

5.2.5. Quantification des espèces

Le logiciel de post-traitement permet d'établir une quantification des composés analysés moyennant un étalonnage préalable de ceux-ci. Or aucun étalonnage direct ou indirect n'a été possible en raison du grand nombre d'espèces produites lors de la pyrolyse. Une liste des 245 composés est fournie en annexe 21. Celle-ci montre la difficulté de différencier certaines espèces proches chimiquement et dont les temps de rétention sont tout à fait semblables, moins d'une seconde de décalage. La méthode d'étalonnage "tabulé" utilisée ici pour les condensats liquides est présentée en annexe 22. Elle permet d'obtenir une répartition quantitative des espèces malgré leur non étalonnage préalable. Sa précision est estimée à environ 1 % en fraction molaire.

6. Conclusions

La préparation du banc expérimental a été mise en perspective avec les besoins du projet COMPARER. L'expérimentation a été conçue avec le souci permanent de bénéficier d'un système adapté au fonctionnement en régimes stationnaire et transitoire. Le prédimensionnement des éléments principaux par simulation numérique est une démarche relativement rare en laboratoire. Elle permet de s'assurer de la bonne adéquation du montage avec les objectifs visés.

La caractérisation des moyens de mesure et des organes principaux ont permis de connaître parfaitement le comportement propre du système afin de mieux analyser celui des phénomènes recherchés. La mise en place des moyens de mesure, utiles au diagnostic du banc, et de ceux nécessaires à la validation de nouvelles méthodes de mesure a été exposée.

Le chapitre suivant présente les résultats expérimentaux obtenus au cours du travail de thèse et en propose une analyse détaillée. Il sera montré que le dispositif expérimental répond pleinement aux attentes. L'utilisation de la modélisation transitoire RESPIRE, après sa validation, permettra une exploitation plus poussée des résultats d'expérimentation.

Chapitre 5 :

Résultats expérimentaux, comparaison aux données numériques.

1. Etude paramétrique de la pyrolyse du n-dodécane

Le banc COMPARER a été utilisé pour étudier le comportement du fluide modèle considéré dans le projet (n-dodécane). L'analyse des données expérimentales sera soutenue par l'utilisation de la simulation, en particulier avec l'outil RESPIRE, dont le paragraphe 3 de ce chapitre montre le bon état de validation. Il est important de préciser ici que la configuration nominale d'étude en laboratoire a été choisie pour représenter au mieux celle attendue sur le véhicule en vol. Cependant, certains problèmes expérimentaux comme le cokage ont demandé certains aménagements qui ont influé sur la configuration d'étude, celle-ci s'éloignant alors de celle initiale.

1.1. Caractérisation du n-dodécane utilisé

Le fluide utilisé pour la présente étude provient du fabricant VWR-PROLABO⁷⁴. Une analyse chimique par couplage CPG/SM a montré la composition donnée au tableau 15. La pureté déterminée expérimentalement, de l'ordre de 99 % est légèrement inférieure à celle annoncée par la fabriquant. Cela peut venir de contaminations lors de l'analyse ou de la méthode de quantification utilisée ici. Le produit n'est donc pas complètement pur mais le choix de son utilisation est financier : 48 € H.T. en 2006 chez VWR par litre contre 38 € H.T. pour 5 ml de produit pur. Il est intéressant de noter que la composition se rapproche, avec d'autres proportions, de celle du NORPAR-12 (marque de EXXON MOBIL) : mélange de undécane, **dodécane**, tridécane et tétradécane. Ce fluide est parfois utilisé dans des applications aéronautiques [40].

La présence d'oxygène dissous dans le n-dodécane n'a pu être mise en évidence, peut-être à cause de la mauvaise adaptation du matériel à cette espèce chimique (colonne, plage du détecteur). Pour la présente étude, le n-dodécane sera supposé pur. Il est cependant identifié que la présence d'autres molécules influe sur la pyrolyse [143]. Mais ces espèces pouvant apparaître au cours de la pyrolyse du n-dodécane, il est ensuite difficile de déterminer si leurs concentrations sont dues à la décomposition ou au fluide initial. Le schéma numérique de pyrolyse n'est pas parfaitement adapté au mélange réel.

⁷⁴ RECTACPUR, certifié pur à 99,90 % avec 4 à 6 déterminations, densité de 0,749, ébullition à 215 °C-217 °C, point éclair à 74 °C.

Formule chimique	Espèce chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fraction massique
C ₈ H ₁₈	Octane	114	0,036%
C ₉ H ₁₈	Cyclopentane, butyl	126	0,022%
C ₁₁ H ₂₄	Undecane	156	0,226%
C ₁₂ H ₂₆	2,3-Dimethyldecane	170	0,017%
C ₁₂ H ₂₆	Undecane, 2-methyl	170	0,037%
C ₁₂ H ₂₆	Undecane, 3-methyl	170	0,051%
C ₁₂ H ₂₂	Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl	166	0,048%
C ₁₂ H ₂₄	Cyclohexane, 1-methyl, 2-pentyl	168	0,093%
C₁₂H₂₆	Dodecane	170	98,971%
C ₁₂ H ₂₄	Cyclohexane, hexyl	168	0,012%
C ₁₃ H ₂₈	Undecane, 2,6-dimethyl	184	0,195%
C ₁₃ H ₂₆	Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-trimethyl	182	0,044%
C ₁₃ H ₂₈	Tridecane	184	0,148%
C ₁₄ H ₂₈	Cyclotetradecane	196	0,048%
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane	226	0,004%

Tableau 15. Composition chimique en masse du n-dodécane utilisé pour l'étude de pyrolyse.

1.2. Caractérisation du réacteur chimique

Afin de mieux évaluer le comportement des réacteurs chimiques utilisés, de diamètres externe et interne donnés, deux grandeurs caractéristiques du système sont étudiées en fonction des conditions de fonctionnement, dont le débit massique notamment. Le temps de séjour varie de plusieurs ordres de grandeur selon les réacteurs, le débit massique mais aussi selon la masse volumique, donc la température et la pression. Cela montre à quel point il est difficile expérimentalement de déterminer un temps de séjour puisque la masse volumique est inconnue le long du réacteur chimique. La dimension standard des réacteurs chimiques est de l'ordre de un mètre de long pour un diamètre externe de 6,35 mm. Deux diamètres internes sont considérés : 4,5 mm et 3 mm. Une autre dimension de réacteurs (6 mm) a parfois été utilisée et sera mentionnée au fil de ce chapitre. Le tube de 4,5 mm présente analytiquement, pour un débit double, un même temps de séjour que celui de 3 mm. Cela permet d'envisager quelques comparaisons expérimentales, qui seront abordées au paragraphe 1.4.9., afin d'évaluer notamment l'effet de la turbulence.

Afin de disposer d'un temps de séjour réaliste dans le réacteur, il est nécessaire de tenir compte de la variation de masse volumique au cours de la pyrolyse. Pour cela, un profil de température de fluide le long du canal est arbitrairement choisi (Figure 71). Il surestime celle du fluide mais il permet une première approche, plutôt qualitative. Ce point est décrit au paragraphe 1.3.1. En tabulant les propriétés du fluide en fonction de sa température d'après les résultats obtenus sous NANCYNETIK avec le moteur de référence, il est possible d'évaluer

une distribution du temps de séjour (Figure 72) ainsi qu'un temps moyen passé dans le réacteur (Figure 73).

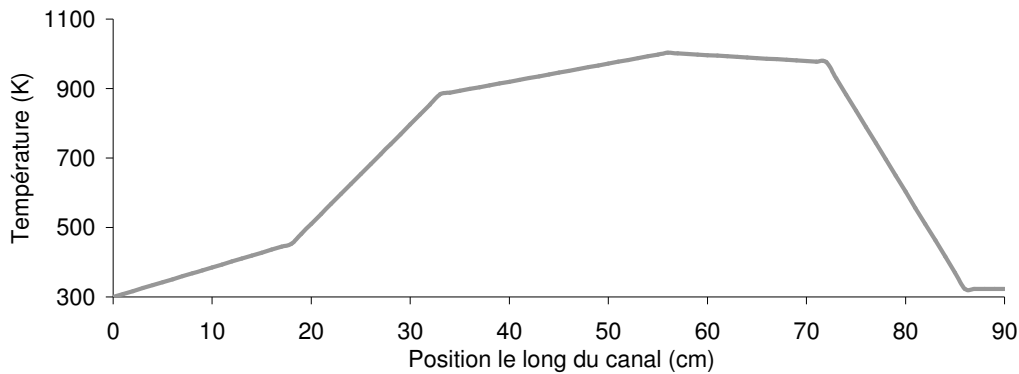


Figure 71. Profil supposé de température le long du canal expérimental.

Il est important de noter ici la difficulté de définir et d'évaluer le temps de séjour du fluide dans le réacteur. En effet, le temps de séjour peut être divisé en trois parties. Une première correspond au chauffage du n-dodécane pur (entre 0 cm et 30 cm environ sur la figure 71) et une dernière au refroidissement du mélange pyrolysé où aucune réaction chimique de décomposition n'intervient (entre 75 cm et 90 cm environ sur la figure 71). Il semble que la partie centrale soit celle correspondant à la pyrolyse du carburant et que quelles que soient les autres, la pyrolyse ne dépend que du temps passé dans cette zone centrale. Pour la décomposition du n-dodécane cette distinction s'impose. Il faut cependant remarquer que cela peut être différent si un autre phénomène est étudié, comme le cokage. Dans ce cas, il devient difficile d'évaluer si le temps de séjour débute avec le début de la pyrolyse ou avec l'apparition du méthane ou de l'hydrogène par exemple.

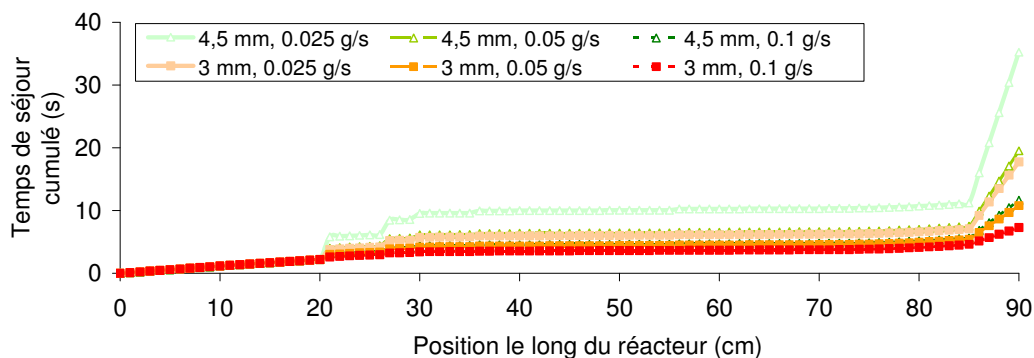


Figure 72. Distribution du temps de séjour estimé, pyrolyse tabulée selon un profil expérimental.

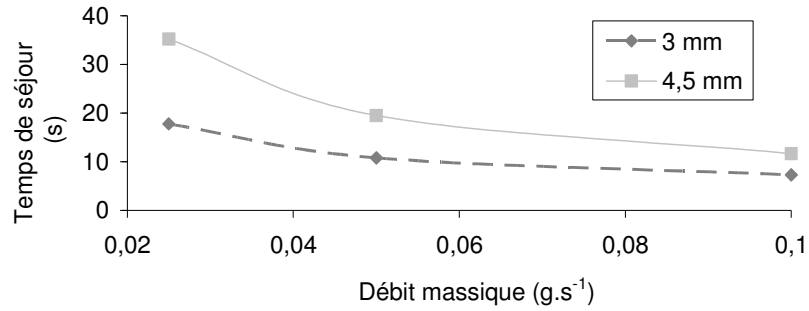


Figure 73. Evolution du temps de séjour en sortie de réacteur selon un profil thermique donné.

Au plus fort de la décomposition, le fluide gazeux ou supercritique parcourt la majeure partie du canal, de 30 cm à 80 cm, en moins d'une seconde (Figure 72). Cet aspect rejoint celui identifié sur le moteur de référence, au paragraphe 8.1. du chapitre 2. La principale différence entre les configurations étudiées réside au niveau du refroidissement du fluide (point détaillé au paragraphe 1.3.1.), entre 80 cm et 90 cm, où l'effet sensible du débit apparaît fortement. Celui-ci n'est pas pris en compte par l'approche simple utilisée ici. **L'intérêt de cette dernière est ici de donner un ordre de grandeur plausible quant aux temps de séjours du fluide dans le canal de pyrolyse.** Il est globalement compris entre quelques secondes et moins d'une centaine de secondes. Par la suite, RESPIRE a confirmé ces temps de séjour pour chaque point de fonctionnement expérimental. Cette approche simplifiée est donc tout à fait valable pour situer les différents cas test.

Expérimentalement, il n'est pas possible de déterminer le temps de séjour dans le réacteur chimique. Cela demanderait des moyens de suivi, probablement optiques, avec ensemencement de l'écoulement. Un temps de séjour moyen peut cependant être évalué. Pour chaque point de fonctionnement stabilisé, le volume de n-dodécane pur utilisé V_{fluide} est divisé par le volume estimé du réacteur V_{can} . Cela correspond à un nombre de renouvellement du volume du réacteur pendant une certaine plage de temps. Ce nombre est généralement assez élevé, plus de dix, pour s'assurer de la stabilité du point d'étude. Ensuite, le temps t_{essai} d'utilisation de ce volume V_{fluide} est divisé par le nombre de renouvellement du canal. Ainsi, un temps de séjour moyen est déterminé (5.1). A nouveau, ce temps de séjour est contestable car il englobe le temps nécessaire pour chauffer le n-dodécane pur et celui pour refroidir le mélange pyrolysé. Il est donc fort possible qu'il ne soit guère représentatif de la pyrolyse.

$$t_{s\acute{e}j} = t_{essai} / (V_{fluide} / V_{can}) \quad (5.1)$$

Pour mieux comparer le régime d'écoulement des différents cas stationnaires, **la figure 74 donne analytiquement le nombre de Reynolds** dans différentes configurations. Les deux réacteurs principaux envisagés, de diamètre interne 4,5 mm et 3 mm, présentent des écoulements laminaires quelle que soit la masse volumique du fluide. La valeur maximale du Reynolds est inférieure à 2100. De plus, le tube de 4,5 mm présente un nombre de Reynolds supérieur de 30 % à celui de 3 mm pour un débit double; les temps de séjours étant comparables.

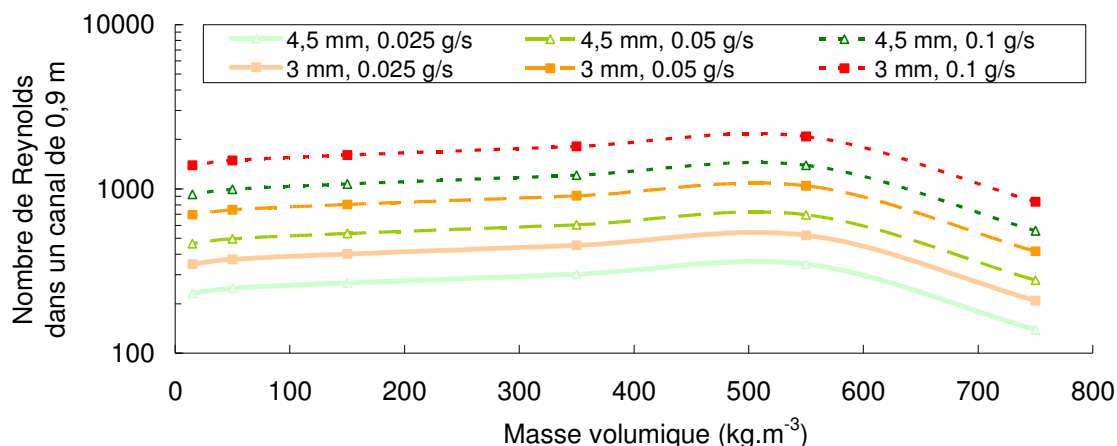


Figure 74. Evolution du nombre de Reynolds dans un canal de 90 cm de long. La viscosité dynamique varie de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à $2 \cdot 10^{-5}$ Pa.s.

1.3. Mise en place des essais

La masse de fluide pompée du réservoir au cours d'un essai est supposée être égale à la masse recueillie après l'essai dans les phases liquide et gazeuse, au dépôt carboné près. Cette conservation a été vérifiée par un bilan de masse présenté au paragraphe 1.5. de ce chapitre. Il n'y a pas de filtration le long du réacteur chimique métallique.

1.3.1. Caractérisation numérique d'une configuration d'essai

Un calcul sous RESPIRE, dont la validation complète et l'utilisation seront présentées au paragraphe 3., est donné ici afin que le lecteur ait une vision complète des phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours des expérimentations. Ce cas est obtenu en utilisant le profil de température mesuré dans le four pour un point expérimental d'étude. Il est supposé être celui du tube de travail rayonnant sur le réacteur chimique. Le mode de calcul est détaillé au paragraphe 3.2.

Le fluide injecté à température ambiante dans le réacteur, et à 50 bars ici, s'échauffe pour atteindre un maximum près de la zone la plus chaude du four (Figure 75). Cette température maximale de fluide est proche de celle maximale de four à 30 °C près. Ceci

justifie notamment le point abordé au paragraphe 1.3.4. de ce chapitre. Le profil thermique légèrement dissymétrique présentant un maximum au centre du four (paragraphe 4.2., chapitre 4), le fluide se refroidit en le dépassant. Cela est d'autant plus marqué en sortie de four, notamment au sein du bloc-mesure dont l'inertie thermique perturbe les mesures de température pratiquées sur le fluide le traversant. Ce dernier point ne peut pas être simulé par RESPIRE et il n'est donc pas visible sur la figure 75. Cependant, cela illustre le refroidissement général du fluide en sortie de four et explique la présence d'un régime biphasique constaté au travers des hublots malgré une pression supérieure à celle critique.

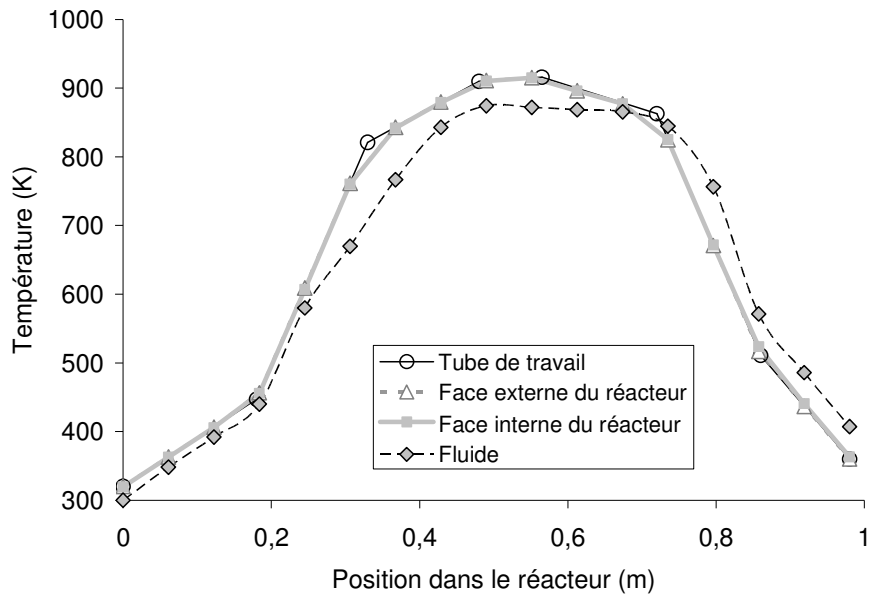


Figure 75. Températures du tube de travail, des deux faces du réacteur chimique et du fluide le long de l'écoulement de fluide.

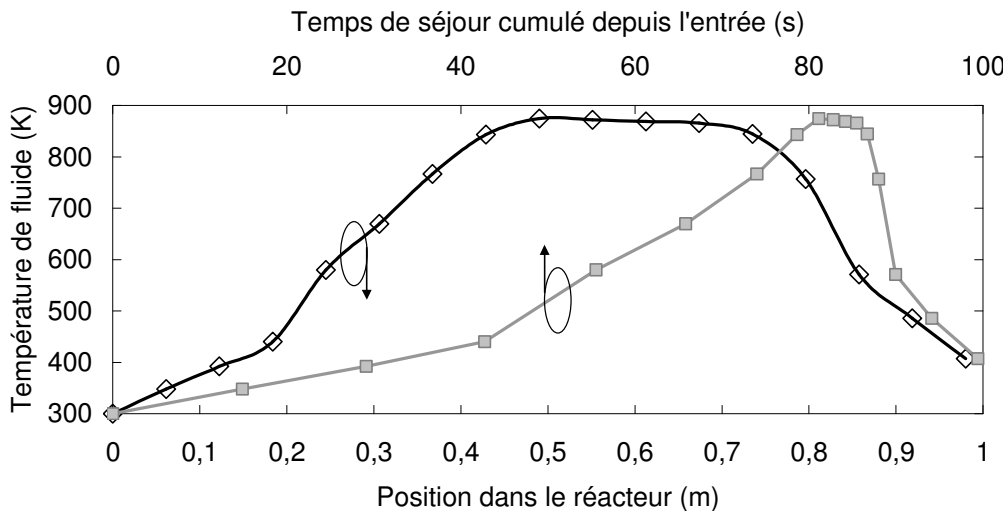


Figure 76. Température du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position et du temps de séjour écoulé depuis l'entrée (débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$).

La figure 76 présente la température calculée par RESPIRE en fonction du temps de séjour dans le canal (axe du haut) ou de la position (axe du bas). L'échauffement du n-dodécane pur, de 300 K à 700 K, est assez long en partie amont du canal en raison du temps de séjour élevé en phase liquide. Celle-ci représente un tiers de la longueur du canal et plus de deux tiers du temps de séjour. Pour cette phase, le coefficient d'échange convectif, de l'ordre de $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour un débit massique de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, permet d'obtenir un incrément thermique de 400 K sur une longueur de 30 cm en un temps de 66 s. Ce coefficient s'effondre ensuite à l'état supercritique, vers $200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (incrément de 150 K sur 45 cm en 20s). La température du fluide chute de plus de 400 K sur le dernier tiers de la longueur du réacteur. Cela se répercute sur la vitesse du fluide et sa masse volumique (Figures 77 et 78).

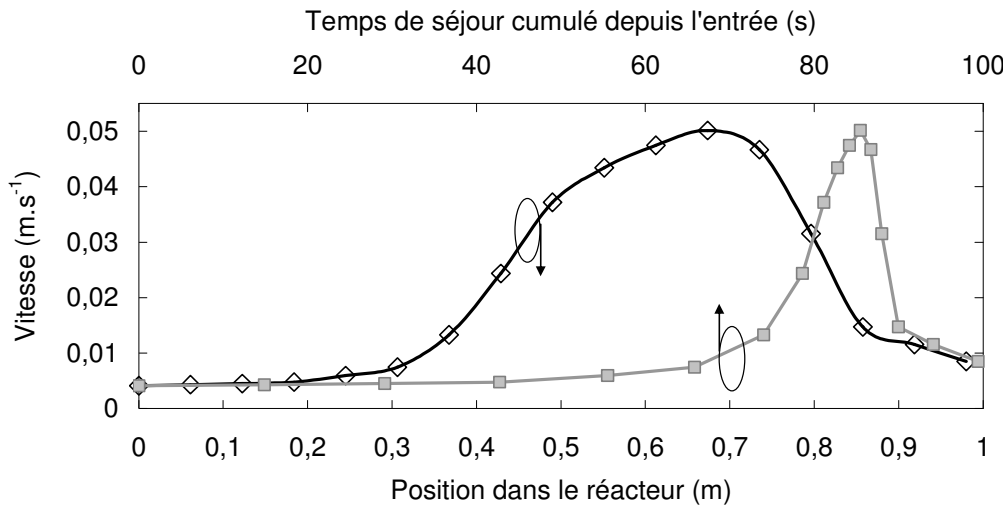


Figure 77. Vitesse du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.

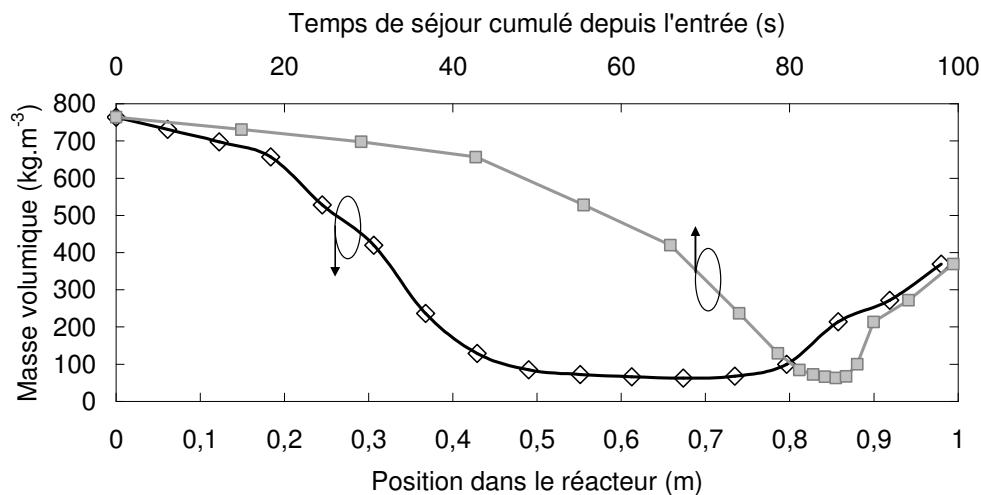


Figure 78. Masse volumique du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.

Le nombre de Reynolds (Figure 79), davantage influencé par la viscosité dynamique du fluide, montre que l'écoulement est turbulent dans la partie liquide puis laminaire, de l'ordre de 1000, ensuite. Le pic du nombre de Reynolds correspond au fait que la viscosité dynamique diminue au cours d'un échauffement en phase liquide tandis qu'elle augmente avec la température en phase gazeuse ou à l'état supercritique. Cette allure est à rapprocher de la figure 144 (Annexe 8). Il est à noter que la détermination de la viscosité dynamique se fait avec une certaine précision (paragraphe 3.6.4., chapitre 2). Les erreurs sur ce paramètre se répercutent directement sur le nombre de Reynolds. La turbulence de l'écoulement est donc à considérer avec précaution. La capacité thermique moyenne isobare du mélange pyrolysé (Figure 80) présente un extremum au cours de la décomposition, centrée dans le réacteur. Cela rappelle le profil recherché du moteur long de référence (paragraphe 8.1., chapitre 2).

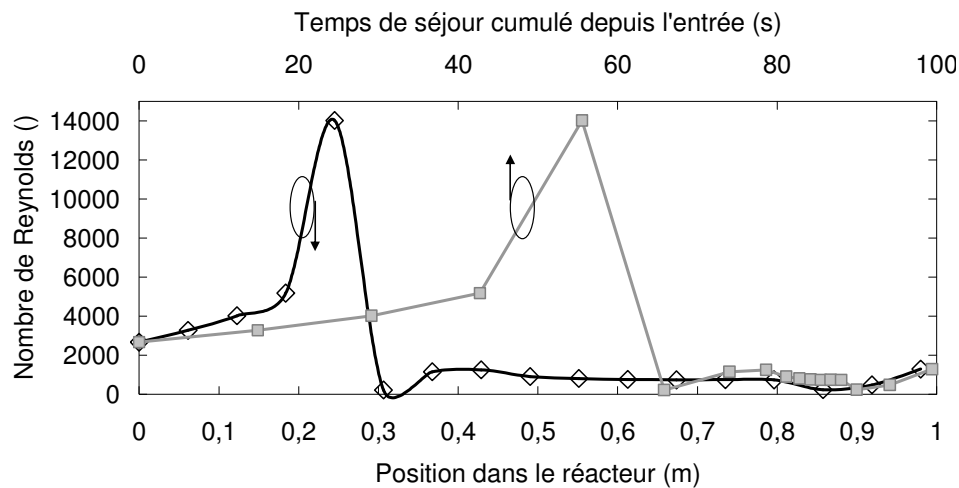


Figure 79. Reynolds du fluide le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.

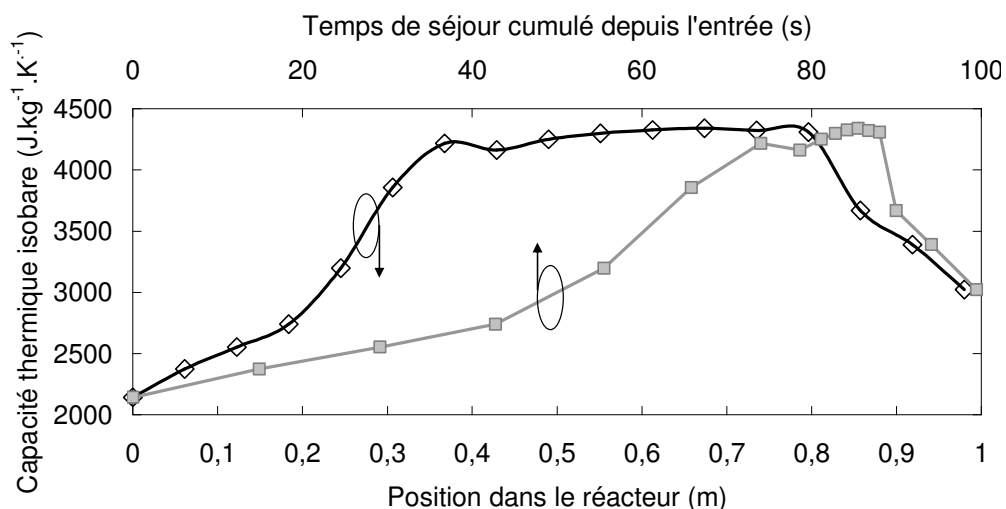


Figure 80. Capacité thermique moyenne du mélange le long du réacteur chimique en fonction de la position ou du temps de séjour écoulé depuis l'entrée.

1.3.2. Paramètres d'étude

La pyrolyse du n-dodécane, en régime stationnaire, produit un mélange multi-espèces dont la composition varie notamment selon les paramètres suivants (classés arbitrairement) :

- œ Densité de flux thermique appliquée au fluide et température de paroi,
- œ Pression du fluide dans le réacteur,
- œ Temps de séjour dans le réacteur chimique,
- œ Régime d'écoulement dans le réacteur,
- œ Matériau du réacteur chimique,
- œ Impuretés dissoutes dans le fluide initial.

Afin de comprendre l'influence de ces différents paramètres sur la décomposition du n-dodécane, il est primordial d'obtenir des mesures de composition chimique pour des points de fonctionnement stabilisés. Lors de la mise en place d'essais dédiés, la formation d'un dépôt carboné a rapidement mis en évidence la difficulté de fonctionner plusieurs heures à hautes températures. Le problème serait différent pour le moteur réel dont le temps de vol en hypersonique est de l'ordre de 20 minutes. Une étude sur la formation du coke est présentée dans le paragraphe 2. Le réacteur chimique en inox 316L initialement prévu, de diamètre interne 1,8 mm, se bouche en moins de 20 minutes. Le dépôt remplit des parties entières de tube (Figure 81). L'équilibre thermique ne peut pas être atteint dans le four, aucune mesure n'est alors possible. L'utilisation d'un tube de section plus faible ne résout rien malgré une turbulence accrue et un temps de séjour diminué. Ceci est dû au rapport surface sur volume qui est plus grand pour un faible diamètre. Les effets catalytiques sont plus importants. Les deux réacteurs de diamètre interne 4,5 mm et 3 mm ont été choisis pour ces raisons. Leur diamètre externe est le même et vaut 6,35 mm.



Figure 81. Tube de diamètre interne 1,8 mm bouché par un dépôt carboné friable sec.

Le nettoyage des tubes de 4,5 mm de diamètre interne peut se faire mécaniquement par un goupillon, hydrauliquement par de l'air à 10 bars et chimiquement par de l'acétone. Pour les quelques tubes bouchés qui ont pu être débouchés, il a été constaté que le bouchage

ultérieur des tubes est d'autant plus rapide qu'ils ont déjà coké. Il n'est donc pas intéressant de réutiliser des réacteurs débouchés. L'utilisation de CO₂ supercritique n'est pas possible car sa température critique est de 31 °C mais sa pression critique est de 73,8 bars⁷⁵. Il n'a pas non plus été possible de nettoyer un tube bouché par combustion du carbone en faisant passer de l'air à haute température, même après plusieurs heures à 900 °C. Cela est dû à la très forte perte de charge à la traversée du tube. Ce point est à relier à la perméabilité du coke abordée au paragraphe 2.2.2.

1.3.3. Régulation de la pression

Deux campagnes de tests ont été menées avec des équipements différents. La première a permis de tester des températures jusqu'à 1200 K grâce à l'utilisation d'une vanne de régulation de pression manuelle. Ce type de vanne ne permet pas d'obtenir une pression stable, et produit des variations de plusieurs bars. Cependant, ces à-coups de pression ont l'avantage d'évacuer les bouchons de coke en formation dans le réacteur. Cependant, le manque d'instrumentation de cette première campagne d'essais rend son exploitation en post-traitement plus difficile.

La seconde série de tests a été menée avec une régulation automatique de la pression, produisant des variations inférieures à 200 mb, même à 60 bars dans le réacteur. L'écoulement étant très stable, la formation de bouchons est en revanche facilitée. Les températures atteintes restent alors plus limitées. L'instrumentation de cette seconde campagne est plus importante : débitmètre Coriolis, thermocouple dans l'écoulement, acquisitions automatiques de pesée de condensats et lecture du volume de condensats. A cause de la tenue thermique limitée des raccords à 500 °C, la mesure de la température du fluide pyrolysé n'est pas envisageable dans le four.

1.3.4. Température représentative du point d'essai

Une température représentative du système doit être utilisée pour comparer les différents essais. D'après le laboratoire DCPR de Nancy, partenaire de MBDA-France sur la pyrolyse d'endocombustible, la composition est très vite figée en refroidissant le mélange pyrolysé. Il semble donc préférable de caractériser un point d'essai en fonction de la température maximale atteinte par le fluide. Cette donnée n'étant pas directement mesurable dans l'écoulement, **celle maximale du four a été choisie tout au long de cette étude**. D'après les

⁷⁵ Les détendeurs de AIR LIQUIDE ne permettent pas de dépasser 62 bars environ.

temps de séjour élevés estimés au sein du canal de pyrolyse, il est attendu⁷⁶ que les écarts entre ces deux températures maximales soient réduits; de l'ordre d'une dizaine de degrés. Et malgré les faibles débits utilisés en expérimentation, il a été constaté ultérieurement que, à chaque fin d'essai, l'arrêt de la circulation du n-dodécane entraîne une augmentation des températures mesurées dans le four, de l'ordre de 10 K. Cela montre donc que la température maximum de four dépend du débit de fluide utilisé; ce qui renforce sa pertinence. En régime transitoire, l'utilisation de cette donnée peut cependant être remise en cause.

1.3.5. Définition des grandeurs de synthèse

Le mélange pyrolysé est séparé, en aval du four, en deux phases : liquide et gazeuse. Les espèces les plus légères comme l'hydrogène et le méthane sont gazeuses. D'autres, de masse molaire supérieure à celle du butane ou du pentane selon la température de la pièce, sont liquides. Afin de mieux présenter et exploiter les résultats expérimentaux, deux grandeurs sont définies ici. Le taux de pyrolyse⁷⁷ massique, relation (5.2), est le complément à l'unité du rapport de la masse de n-dodécane non décomposé mesurée dans le mélange de fluide (liquide et gaz) sur celle utilisée, issue du réservoir. Ce rapport est aussi égal à l'unité soustraite de la fraction massique de n-dodécane dans le mélange pyrolysé complet, puisque cette fraction vaut initialement 1 pour le n-dodécane pur.

$$\tau_{pyro} = 1 - \frac{m_{C_{12}, finale}}{m_{C_{12}, initiale}} = 1 - Y_{C_{12}, final} \quad (5.2)$$

$$\tau_{gazé} = \frac{m_{gaz, finale}}{m_{f, finale}} = 1 - \frac{m_{condensat, finale}}{m_{f, finale}} \quad (5.3)$$

Le taux de gazéification massique, relation (5.3), rend compte de la proportion de gaz formée aux conditions normales de pression et de température par rapport à la masse de fluide utilisée. C'est aussi l'unité soustraite du taux de condensation⁷⁸. Les trois taux évoqués ici sont de préférence exprimés en masse mais ils peuvent aussi l'être en molaire.

⁷⁶ Cela a été observé lors des calculs stationnaires de prédimensionnement du four. L'étude transitoire le montre également (paragraphe 3 de ce chapitre).

⁷⁷ Aussi appelé taux de conversion.

⁷⁸ C'est le rapport de la masse de liquide formée sur celle utilisée.

1.3.6. Mode opératoire

Le déroulement des campagnes d'essais est décrit ici. Chaque journée d'essai permet l'étude de trois à quatre points de fonctionnement en régime stationnaire. Ceux-ci sont obtenus de la façon suivante :

- (1) Température de four réglée à 350 °C et mise en route des divers éléments du banc,
- (2) Instrumentation du banc, CPG et boucles de prélèvement prêtes à l'emploi,
- (3) Réglages de la pompe fixés pour le débit d'étude puis mise sous pression du réacteur chimique à une pression choisie et fixée, ouverture ultérieure de la vanne aval du circuit pour la mise en écoulement,
- (4) Après une heure de mise en chauffe du four et vérification de la stabilité thermique des différentes mesures, incrément de la température du four de 100 °C à 50 °C.min⁻¹,
- (5) Après stabilisation des relevés thermique dans le four et l'écoulement, typiquement une heure, ouverture de la ligne de prélèvement et stockage de deux à trois échantillons gazeux,
- (6) Prélèvement d'un à deux échantillons liquides,
- (7) Incrément de la température du four de 100 °C à 50 °C.min⁻¹.

Les étapes 5 à 7 se répètent jusqu'à épuisement du nombre de boucles de prélèvement disponibles. L'analyse de celles-ci nécessite ensuite 20 minutes pour chacune d'elles, soit environ 3 heures pour la journée d'essai. Les points de fonctionnement pour une pression, un débit et une configuration de tube donnés étant visés entre 350 °C et 950 °C par pas de 100 °C, deux journées de test sont nécessaires pour ces sept cas. Le point d'étude de fin de première journée est reconduit en début de seconde journée pour vérifier la continuité des expériences. La température initiale de 350 °C est choisie pour ne pas entamer de pyrolyse, même légère, pour réduire le temps de chauffe du banc et pour économiser le fluide d'étude.

La figure 82 présente un relevé de température, de pression et de débit au cours d'une matinée d'essai. L'écoulement (étape 3) débute vers 200 s, la pression se stabilise alors en 800 s environ. Les fluctuations de pressions à partir de 6500 s sont dues à la gazéification au sein du process à cause de la pyrolyse du fluide. Les variations de température sont les conséquences de la régulation du four. L'essai se termine vers 8500 s.

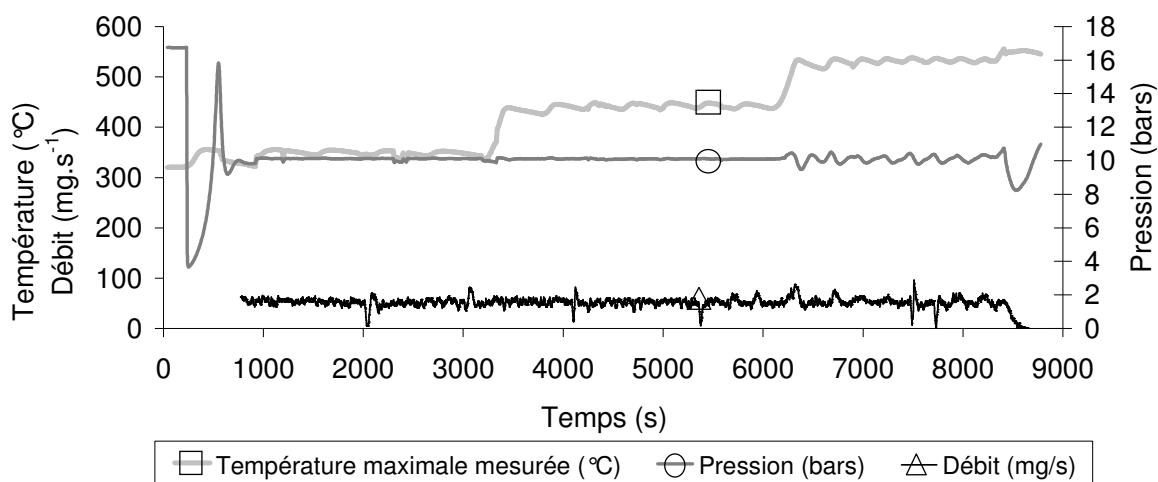


Figure 82. Evolution de la température maximale mesurée dans le four, de la pression dans le réacteur et du débit de fluide au cours d'une demi-journée d'essai.

1.4. Production et consommation des espèces analysées en CPG

Les fractions molaires présentées ici sont celles des espèces dont l'étalonnage a été réalisé et qui sont gazeuses à l'atmosphère et à 140 °C, température de la ligne de prélèvement étuvée. Leur somme n'est pas obligatoirement égale à l'unité si d'autres espèces non étalonnées se trouvent dans la phase gazeuse des produits de pyrolyse, espèces de masse molaire supérieure à celle du propane notamment. L'utilisation de fractions molaires et non massiques est discutable. Celles molaires sont fournies directement par mesure tandis que celles massiques nécessitent de quantifier la totalité des composés. Les fractions utilisées sont parfois celles relatives à la phase gazeuse afin de mieux évaluer les proportions respectives des espèces faiblement produites, comme l'hydrogène. Celles totales, donc relatives au mélange pyrolysé complet, sont aussi utiles pour savoir ce que représentent les espèces légères par rapport aux autres produits de décomposition.

1.4.1. Aspect général

Il est attendu que la décomposition du n-dodécane forme d'abord des espèces intermédiaires : alcanes et alcènes de masse molaire généralement inférieure à 170 g.mol⁻¹ [55],[145],[146]. Les espèces légères, gazeuses à l'ambiante, commencent à être produites. Des recombinaisons et des additions peuvent aussi apparaître. Après la formation d'espèces proches du benzène, des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP, ou PAH en

anglais)⁷⁹ sont ensuite formés; ainsi que les espèces légères ici analysées dans la phase gazeuse : C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 . Lorsque ces dernières sont consommées, la formation d'hydrogène augmente significativement et les HAP sont formés en plus grande quantité.

Il est intéressant de constater que les alcènes apparaissent en premier sur les analyses par CPG (Figure 65 et figure 69) et en plus grande quantité que les alcanes associés, qui sortent juste après. Lorsque la CPG met en évidence la présence de plusieurs alcènes, ceux-ci sortent à la suite et juste avant l'alcane : 1-alcène, 2-alcène, 3-alcène puis alcane. Cela est confirmé par l'annexe 21 relative aux espèces détectées par CPG/SM.

Le méthane est une espèce formée régulièrement au cours de la pyrolyse et semble être pour cela un bon témoin de la pyrolyse du n-dodécane. L'évolution de la décomposition peut être suivie visuellement sur les condensats dont la couleur initialement transparente, n-dodécane pur, devient jaune puis de plus en plus brune (Figure 83). Un taux de pyrolyse estimé est donné sous chaque cliché mais le fait que le fluide se mélange au cours de l'essai n'en permet qu'une exploitation qualitative. Le prélèvement d'échantillons liquides permet une analyse quantitativement plus juste.

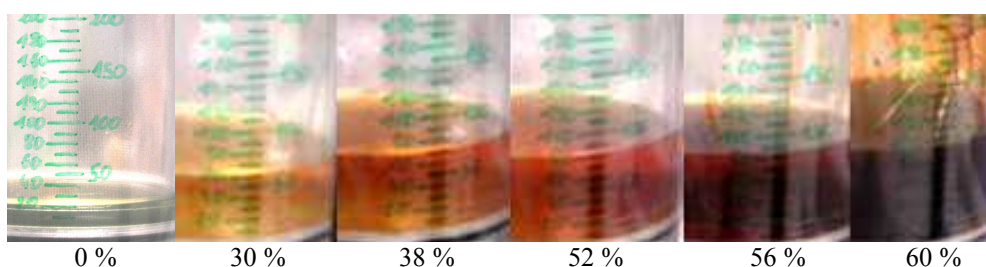


Figure 83. Evolution de l'avancement des réactions constatée sur la couleur des condensats avec estimation du taux de pyrolyse global depuis le début de l'essai.

La figure 84 présente l'évolution des fractions molaires des espèces recueillies gazeuses à l'ambiante en fonction de la température maximum mesurée dans le four de pyrolyse. Ce cas d'essai correspond à un régime supercritique de pyrolyse. Il permet d'illustrer le mode de décomposition du n-dodécane; d'autres résultats étant disponibles en annexe 23.

La décomposition débute vers 870 K mais cette température dépend des conditions de fonctionnement. La formation d'espèces légères comme C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , atteint un maximum vers 970 K avant que celles-ci ne soient consommées. L'acétylène,

⁷⁹ Les HAP ont une structure moléculaire contenant au moins deux cycles aromatiques. Le pyrène, l'anthracène et la naphthalène en sont des exemples.

généralement associé à la formation du benzène et du dépôt carboné, n'a jamais été détecté dans des proportions supérieures à quelques centaines de ppm; quelles que soient les conditions d'essais. Cela sera vu au paragraphe 1.4.10.

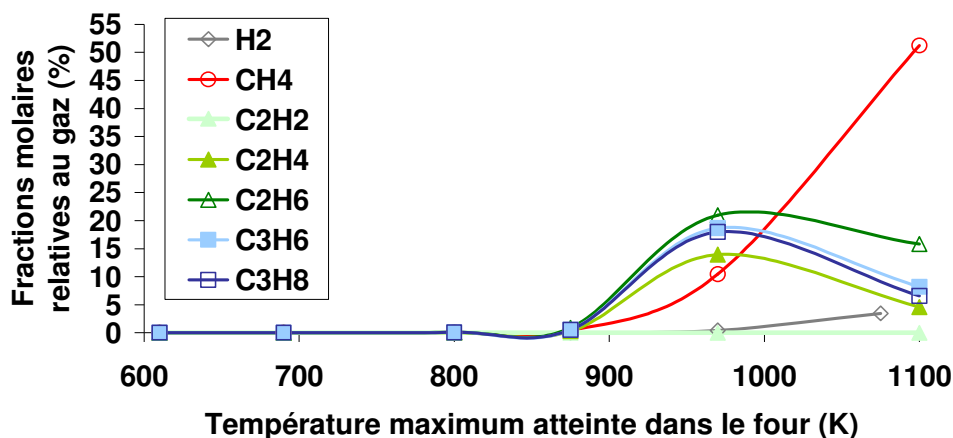


Figure 84. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, à 60 bars, 0,1 g.s⁻¹, régulation automatique, 316L).

La formation du méthane et de l'hydrogène augmente de façon monotone avec la température de pyrolyse. Ces espèces sont des produits "ultimes" de la décomposition. Bien qu'ils réagissent facilement par métathèse avec les radicaux présents, leur concentration ne diminue pas. Le méthane est produit en très grande quantité, jusqu'à 70 % en mole selon les configurations d'étude, tandis que l'hydrogène reste en concentration réduite, rarement plus de 10 % en mole. La production massive d'hydrogène est possible à plus haute température, lorsque toutes les espèces légères sont consommées, mais le problème du cokage intervient alors. Les mesures dans de telles conditions se révèlent difficiles et hors du champ d'étude. En effet, il est attendu sur le moteur de référence que la décomposition soit très avancée mais comporte toujours une quantité non négligeable d'espèces intermédiaires, au moins 30 % en mole. Cela a été vu au paragraphe 8.1. du chapitre 2.

1.4.2. Reproductibilité des résultats

Comme il a été vu sur la figure 84, par exemple, l'évolution des concentrations de chaque espèce est fortement dépendante de la température maximale atteinte dans le four. Pour un point de fonctionnement stabilisé, la composition n'évolue plus. Cela est vérifié à chaque point d'essai sur deux ou trois prélèvements qui sont analysés ensuite. Le système étant équipé de neuf boucles utiles de stockage, il n'est pas possible de tester plus de trois ou quatre points stables par journée d'essai. Afin de s'assurer de la "continuité" des tests au cours

des paliers de température, chaque point de fonctionnement de fin de journée est retesté en début de journée suivante.

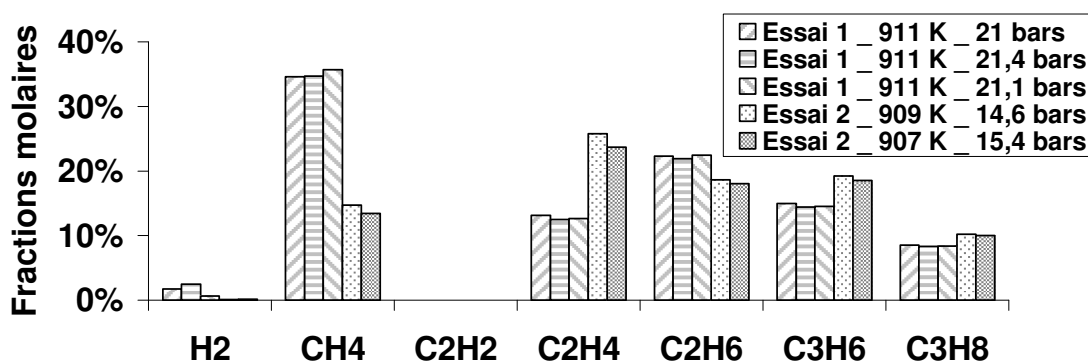


Figure 85. Reproductibilité des mesures pour un point de fonctionnement visé (tube acier, 6 mm de diamètre interne, 0,05 g.s⁻¹, 900 K de consigne).

La figure 85 montre, pour un même point de fonctionnement visé, deux essais pour lesquels plusieurs prélèvements ont été effectués. Les deux essais, données hachurées et données à pois, présentent chacun une température et une pression assez stables. Cela donne ainsi une reproductibilité des mesures satisfaisante pour chacun des essais 1 et 2 (moins de 1 % d'erreur en mole). Les écarts importants entre les deux essais sont dus à la pression qu'il est parfois difficile de bien contrôler malgré une régulation automatique. Un encrassement continu de la vanne a été constaté au fil des essais. Les deux essais abordés ici ont été les derniers de l'étude paramétrique. Pour un encrassement fort, la régulation est difficile lorsque la gazéification est marquée; ce qui est le cas des essais présentés. Passer de 21 bars à 15 bars explique les différences observées, étant donné l'effet du régime supercritique. Ce dernier est détaillé dans les deux paragraphes suivants.

Ces écarts peuvent aussi provenir de la stabilisation du système. En effet, les données du premier essai sont obtenues après avoir expérimenté plusieurs autres températures, plus basses, aux mêmes conditions de fonctionnement. Le second essai permet de prolonger le premier en température et les données exposées ici correspondent au premier point de température. La stabilisation de l'essai numéro 2 est donc imparfaite. La température relevée en atteste quelque peu. Le fait que le méthane et l'hydrogène soient produits en quantité plus faible à l'essai 2 qu'à l'essai 1 mène à la même conclusion. Les résultats expérimentaux sont dépendant des conditions ambiantes de température et pression, du débit et de la pression des

gaz prélevés, du temps pendant lequel les prélèvements sont stockés dans les boucles (problème de fuite éventuelle)⁸⁰. Malgré tout, aucune discontinuité majeure n'apparaît dans la répartition des espèces (Annexe 23). Ces écarts pourraient également provenir d'effets de parois éventuels, évoluant en fonction de l'historique du réacteur.

La reproductibilité des expériences est suffisante compte tenu des objectifs du projet COMPARER. L'utilisation de la simulation sous RESPIRE avec le modèle cinétique détaillé peut permettre une analyse complémentaire des résultats d'un essai particulier. Le test des méthodes de mesure, en parallèle de celles de caractérisation présentées ici, sera tout aussi probant avec des variations d'un essai à l'autre.

1.4.3. Effets de la pression du fluide

L'effet de la pression se confond quelque peu avec celui de l'état du fluide, sous-critique ou supercritique, car deux pressions seulement ont été étudiées au cours de l'étude paramétrique : 10 bars et 60 bars. Quelques données supplémentaires sont malgré tout disponibles pour des pressions intermédiaires.

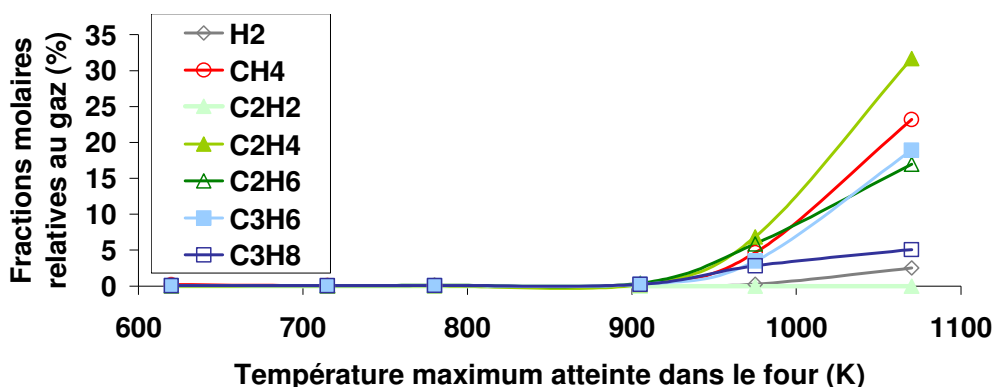


Figure 86. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, à 10 bars, 0,1 g.s⁻¹, laminaire, 316L).

Pour le même cas d'étude que celui de la figure 84 à 60 bars, une répartition des espèces gazeuses à 10 bars est donnée sur la figure 86. Pour une pression plus faible, la décomposition débute à une température légèrement supérieure : 900 K contre 870 K à 60 bars. L'espèce formée majoritairement n'est alors plus le méthane mais l'éthylène. Cela montre l'effet de la pyrolyse en régime supercritique. Globalement, l'augmentation de la pression entraîne celle du nombre de molécules présentes dans un volume fini et favorise ainsi les réactions. Mais il

⁸⁰ L'étanchéité des boucles de prélèvement n'est pas garantie pour l'hydrogène. Selon le temps que reste l'échantillon dans une boucle, et selon la boucle, il a été constaté qu'une perte d'hydrogène est parfois possible.

est difficile d'évaluer l'effet de pression seul. A iso-débit, l'augmentation de pression accroît la masse volumique et diminue la vitesse. Le temps de séjour du fluide est donc plus élevé à haute pression.

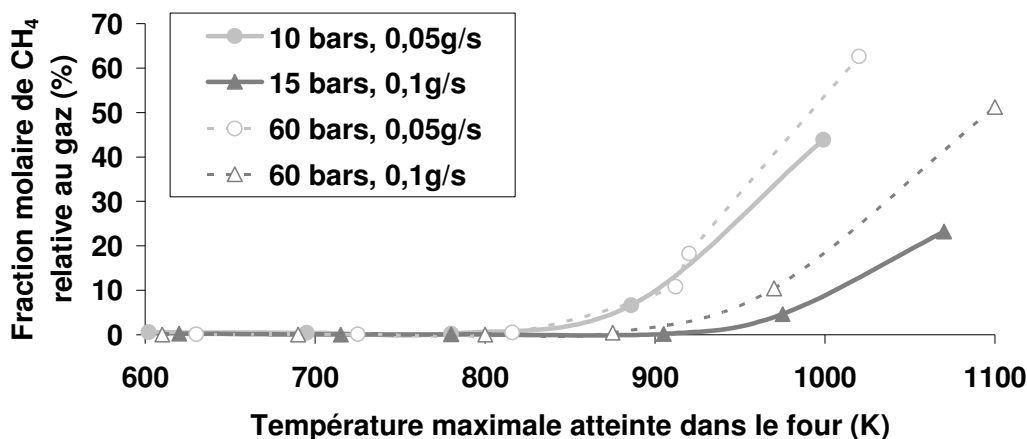


Figure 87. Effet de la pression sur une même configuration d'essai (diamètre interne de 3 mm, tube 316 L, laminaire) pour deux débits différents ($0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ g.s}^{-1}$).

La figure 85 a également montré les fortes disparités de composition chimique, notamment dues à la pression du fluide dans le réacteur chimique. Plus la pression est élevée, plus la décomposition est avancée. Ce point est en accord avec les conclusions de Yu et Eser [143]. La formation de méthane, espèce supposée être représentative de la pyrolyse du n-dodécane, est également plus importante quand la pression augmente, jusqu'à 60 % de plus (Figure 87). Bien qu'à plus haute pression, les collisions plus nombreuses entre molécules puissent favoriser les réactions entre espèces, il semble plus probable que le temps de séjour explique principalement cela.

Un calcul avec le code RESPIRE montre que le temps de séjour passe de 75 s à 99 s entre 10 bars et 50 bars pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ et une température maximale de four de $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un réacteur inox de 4,5 mm de diamètre interne. Le taux de pyrolyse varie de 13 % à 10 bars contre 51 % à 50 bars. Cela montre très clairement que les différences constatées sur les compositions chimiques sont principalement dues à l'avancement de la réaction.

1.4.4. Effets du débit

Sur la figure 87, l'effet du débit de fluide est également visible. Il est difficile d'analyser ces courbes seules car un changement de débit pour une même configuration géométrique s'accompagne d'une variation du temps de séjour. L'effet de ce dernier s'oppose à celui du nombre de Reynolds, qui reflète les échanges convectifs internes. L'augmentation du débit

s'accompagne d'une diminution du temps de séjour de 20 s à 30 s. Ce dernier n'est pas du tout compensé par l'augmentation des échanges thermiques.

En augmentant le débit, le temps de séjour diminue et par conséquent le taux de décomposition du dodécane également. Ce point est confirmé par les figures 197 et 198 de l'annexe 23. Mais l'effet du débit modifie également la chimie. En effet, si les figures 197 et 198 de l'annexe 23 ne font apparaître qu'un décalage en température, avec une légère surproduction des espèces de quelques pour-cent en mole pour un débit plus faible, la répartition des espèces se trouve modifiée à plus basse pression entre deux débits (Figures 199 et 200, Annexe 23). Pour un débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, le méthane est formé en plus faible quantité que l'éthylène aux basses températures. La tendance s'inverse vers 900 K, soit 10 % en mole. La production de méthane atteint près de 50 % en mole et celle d'éthylène plafonne à 13 %. Le taux de gazéification est alors proche de 100 %. Pour un débit plus élevé, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, cette inversion de tendance n'apparaît plus et la concentration en éthylène atteint près de 32 % en mole, contre 24 % pour le méthane. L'éthane est davantage formé que le propylène à faible débit mais cela s'inverse à plus fort débit où le taux de gazéification est de 75 %. Pour le cas à $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, le taux de pyrolyse est proche de 95 % à 1000 K contre 16 % à 1000 K et 88 % à 1070 K pour le cas à $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Il est difficile d'évaluer si les écarts sont dus à des vitesses de réactions différentes ou si le taux de gazéification suffit à expliquer cela.

Toutes ces différences montrent que les vitesses de réactions peuvent varier selon les conditions d'essai mais cela peut aussi être dû au temps de séjour et à la dynamique de l'écoulement. Cette observation permet de supposer qu'il existe des conditions de fonctionnement théoriquement privilégiées pour le moteur réel selon les espèces chimiques espérées au niveau des injecteurs.

1.4.5. Effets de la section de passage

Afin de confirmer l'effet probable du temps de séjour et du nombre de Reynolds de l'écoulement sur la chimie de décomposition, un essai a été mené avec le même type de réacteur que celui utilisé à la figure 200 (Annexe 23) mais pour un diamètre interne supérieur (4,5 mm contre 3 mm). Tous les autres paramètres restent constants; mise à part l'épaisseur du tube passant de 0,9 mm à 1,65 mm. D'après la figure 73, le temps de séjour est double pour ce diamètre interne de 4,5 mm et le nombre de Reynolds est 33 % plus faible (Figure 74). Le passage du diamètre 4,5 mm à 3 mm correspond à une diminution de 44 % de la section et de 30 % du diamètre hydraulique.

Ce nouveau cas d'essai est représenté par la figure 201 (Annexe 23). La pyrolyse débute à une température plus faible, de l'ordre de 30 K, pour un diamètre réduit. L'augmentation du diamètre interne, donc l'augmentation du temps de séjour, s'accompagne de celle de la production d'éthylène et de propylène, par rapport au méthane et à l'éthane respectivement. Cela prouve que d'autres chemins réactionnels existent, même si le flux thermique n'est pas rigoureusement identique entre les deux configurations à cause de la différence d'épaisseur de tube. Deux paramètres sont importants : le flux de chaleur appliqué au mélange et le temps pendant lequel il est appliqué. Une description analytique des phénomènes est proposée dans le paragraphe suivant.

1.4.5.1. Dynamique de l'écoulement

Le flux thermique, échangé entre la face externe du tube et celle interne, est donné par la relation (5.4). Le nombre de Reynolds, relation (5.5), est proportionnel à $1/d_{\text{int}}$ pour un même débit massique. Le coefficient d'échange convectif, entre le tube et le fluide à l'intérieur, est inversement proportionnel au diamètre interne mais directement proportionnel au nombre de Nusselt. Ce dernier est lui même lié au nombre de Reynolds; relation (5.6) où a, b, c sont des constantes dont les valeurs dépendent de la configuration géométrique étudiée.

$$\Phi = \frac{\pi \cdot L_{\text{can}} \cdot (T_{\text{fe}} - T_{\text{fi}})}{R_{\text{th1}} + R_{\text{th2}} + R_{\text{th3}}} = \frac{\pi \cdot L_{\text{can}} \cdot (T_{\text{fe}} - T_{\text{fi}})}{1/(h_{\text{fi-f}} \cdot d_{\text{int}}) + \ln\left(\frac{d_{\text{ext}}}{d_{\text{int}}}\right) / 2 \cdot \lambda + 1/(h_{\text{fe-ext}} \cdot d_{\text{ext}})} \quad (5.4)$$

$$\text{Re} = \rho \cdot V \cdot d_{\text{int}} / \mu = \dot{m} \cdot d_{\text{int}} / S \cdot \mu = 4 \cdot \dot{m} / (\pi \cdot d_{\text{int}} \cdot \mu) \quad (5.5)$$

$$h = \text{Nu} \cdot \lambda / d_{\text{int}} = (a \cdot \text{Re}^b \cdot \text{Pr}^c) \cdot \lambda / d_{\text{int}} \quad (5.6)$$

Diamètre interne (mm)	R_{th1}	R_{th2}	R_{th3}	$R_{\text{th1}} + R_{\text{th2}}$
4,5	0,11	$8,5 \cdot 10^{-3}$	Constante	0,1185
3	0,17	$18,5 \cdot 10^{-3}$		0,1885

Tableau 16. Résistances thermiques de la relation (5.4).

Le tableau 16 montre que la résistance convective R_{th1} est prépondérante face à celle de conduction R_{th2} . La résistance R_{th3} étant constante, la somme des résistances augmente lorsque le diamètre interne du réacteur passe de 4,5 mm à 3 mm. Cela a donc pour conséquence soit de diminuer le flux thermique échangé entre les faces externe et interne du réacteur, soit d'accroître l'écart entre les températures des deux faces si le flux est constant. Or, le flux thermique issu du four peut être supposé constant (comme il a été exposé au paragraphe 2.6.1.3 du chapitre 3). Cela conduit donc à supposer que la température de face

interne du réacteur diminue. C'est ce qu'a montré plus tard la simulation de ce cas sous RESPIRE. La température de paroi interne est plus faible de quelques degrés pour un diamètre réduit. Cependant, l'échange thermique entre le tube et le fluide étant meilleur (augmentation du coefficient de convection entre le réacteur et le fluide), la température maximale atteinte par le fluide est légèrement supérieure. Ce point explique pourquoi la production de méthane atteint rapidement 50 % en mole, en 200 K à partir du début de pyrolyse estimé, pour un faible diamètre alors qu'elle n'est que de 26 % après 300 K d'échauffement pour le grand diamètre. Il n'est donc pas possible d'utiliser des réacteurs de faible diamètre pour limiter la formation de coke car cela augmente en réalité la pyrolyse et la production de méthane, donc probablement de dépôt carboné. En revanche, la production de certaines espèces plutôt que d'autres ne peut pas être expliquée par le seul aspect thermique. Le temps de séjour pendant lequel une certaine quantité de chaleur est appliquée au fluide est également une donnée importante.

1.4.5.2. Temps de séjour dans le réacteur chimique

D'après la relation (5.7), le temps de séjour évolue en d_{int}^2 . Le passage du diamètre 4,5 mm à celui de 3 mm s'accompagne alors d'une diminution du temps de séjour de 44 %. Comme cela ne tient pas compte de l'effet thermique des échanges sur la masse volumique, le temps de séjour diminue encore plus en réalité. Cela est à rapprocher du facteur 2 avancé au paragraphe 1.2. d'après la figure 73. Le temps de séjour faible à une température plus élevée a pour effet de modifier les vitesses de réaction ou l'avancement des réactions.

$$t_{\text{séj}} = V_{\text{can}} / Q_v = \pi \cdot (d_{\text{int}}^2 / 4) \cdot L_{\text{can}} / \left(\dot{m} / \rho \right) \quad (5.7)$$

Diamètre interne (mm)	4,5	3
Nombre de Reynolds moyen	3000	4050
Coefficient d'échange convectif ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	690	830
Temps de séjour dans le réacteur (s)	76	34
Température maximum atteinte par le fluide (K)	850	857
Taux de pyrolyse en sortie	13 %	9 %

Tableau 17. Comparaison des deux cas test simulés sous RESPIRE.

La modélisation sous RESPIRE de ces deux cas tests a permis de confirmer les résultats analytiques (Tableau 17). Cela montre que la différence n'est pas vraiment thermique mais

plutôt due au temps de séjour. La cinétique semble bien modifiée et cela prouve que les vitesses de réaction ou leur avancement peuvent être différents selon les conditions d'essais. Cette vérification numérique est aussi un moyen de valider RESPIRE.

1.4.6. Effets catalytiques du réacteur

L'effet du diamètre intérieur, pour un même matériau de réacteur (acier inox 316 L), a été étudié juste avant. Un exemple en est reporté sur la figure 88 pour la production de méthane. L'effet du diamètre ne permet pas d'expliquer l'écart constaté entre le tube en acier standard⁸¹ (diamètre externe 8 mm) et ceux en 316 L (diamètre externe 6,35 mm). En effet, le diamètre interne augmentant, la pyrolyse devrait être thermiquement retardée; l'effet inverse se produit. Les effets catalytiques du matériau pourraient expliquer cela. La figure 202 (Annexe 23) le confirme. En effet, si le début assez précoce de la pyrolyse, vers 630 K, pourrait être lié aux transferts thermiques, par l'augmentation de la surface d'échange extérieure, la répartition des espèces est fortement modifiée. La production d'éthylène présente un maximum vers 800 K puis il est consommé. Cette évolution est tout à fait particulière car elle apparaît au moment où toutes les autres espèces continuent à être produites, entre 800 K et 910 K. Si la proportion d'éthylène diminue, cela s'accompagne de l'augmentation de celle de méthane. Cela n'est pas souhaitable en terme de combustion pour le super-statoréacteur. L'analyse de l'effet catalytique devra se poursuivre en testant par exemple un tube en 316L de diamètre interne 6 mm ou un réacteur en titane.

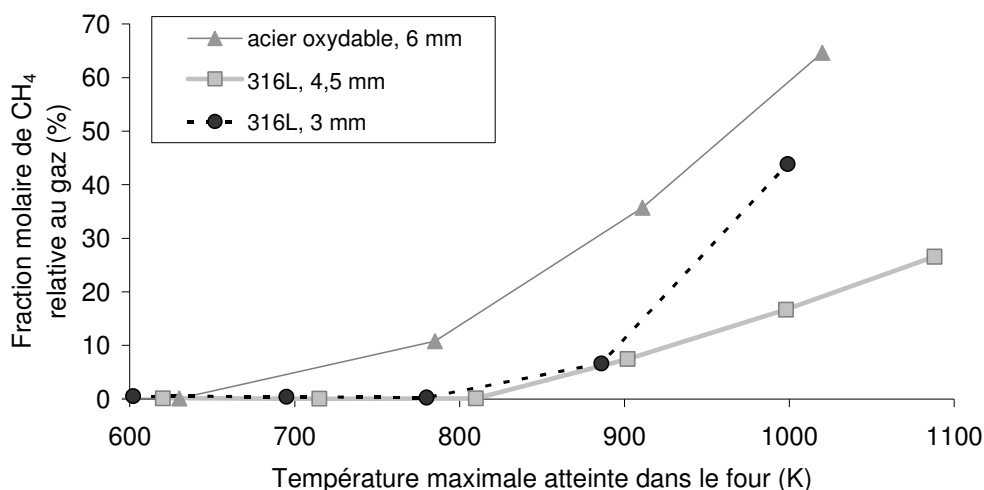


Figure 88. Effet catalytique et du diamètre interne du canal sur la formation de CH₄ (10 bars et 0,05 g.s⁻¹).

⁸¹ De nuance inconnue mais majoritairement composé de Fer et de Carbone, avec des teneurs en Nickel et Chrome inférieures à 1% contre plus de 15% pour un acier 316 L inoxydable.

1.4.7. Effets de la régulation de pression

Deux campagnes de tests ayant été menées avec et sans régulation automatique de pression, il semble intéressant d'en comparer les résultats. A cause des difficultés pour régler la pression manuellement (augmentation de la gazéification, bouchage de la vanne), des fluctuations fortes et brutales de la pression au sein du réacteur apparaissent. L'écoulement est ici qualifié de "pulsé". Une régulation entre 8 bars et 12 bars est recherchée pour cet essai. Les augmentations de pression au-delà de 8 bars sont dues à la gazéification dans le canal et au bouchage de la vanne. Celle de 5 bars à 8 bars sont dues à la fermeture de la vanne par l'expérimentateur. Les baisses de pression au cours des essais sont dues à l'ouverture de la vanne de régulation. La pression n'étant pas stable en manuel, c'est davantage un effet d'état (supercritique ou sous-critique) qui peut être analysé.

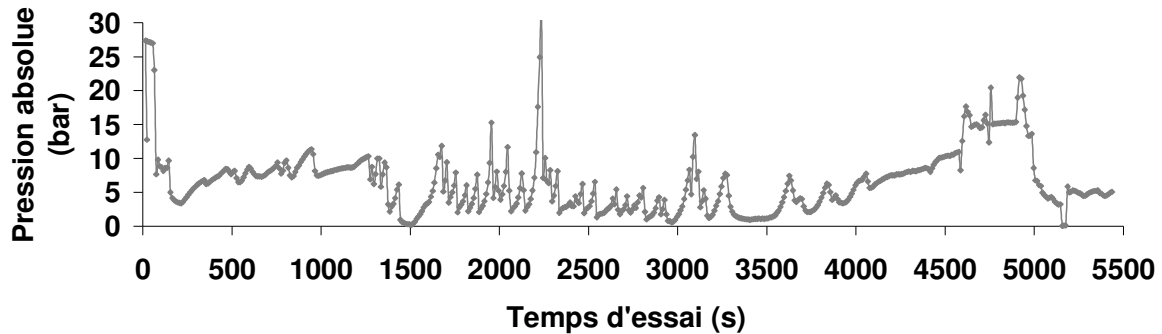


Figure 89. Oscillations de pression au sein du réacteur au cours d'un essai à réglage manuel.

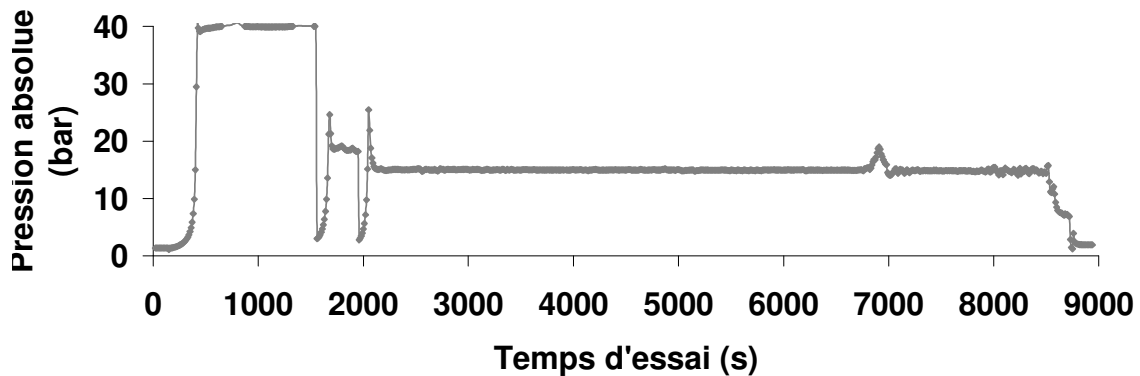


Figure 90. Oscillations de pression au sein du réacteur au cours d'un essai à régulation automatique.

Un exemple de relevé de pression, correspondant au même essai mais en régulation automatique, est donné sur la figure 90. L'ouverture du canal en aval est déclenchée vers 1600 s d'essai, les premières variations, jusqu'à 2100 s, sont dues à un changement de réglages de la vanne au cours du test. La hausse de pression vers 6900 s est due à la forte gazéification pour laquelle la vanne est moins bien adaptée. L'injection de carburant est stoppée vers 8500

s. La valeur moyenne de la pression est stable autour de 15 bars mais au lieu de 10 bars voulus, en raison du débit de carburant "élevé", ici $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Cette limitation est abordée en annexe 12.

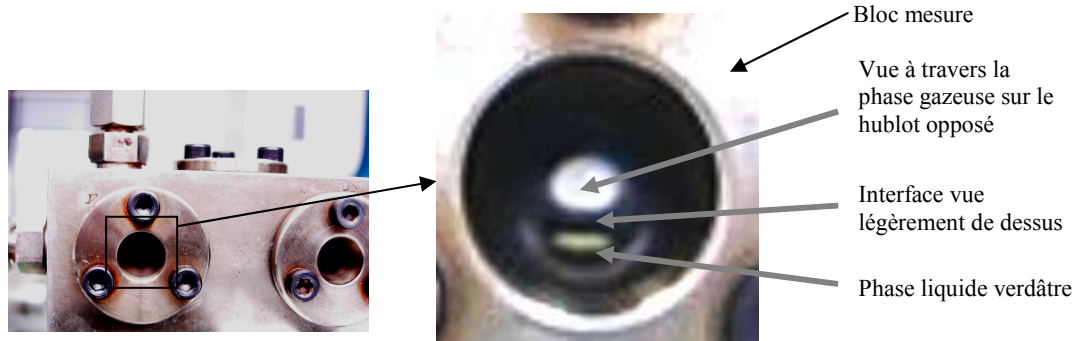


Figure 91. Photographie d'un écoulement biphasique en régime laminaire en sortie de four de pyrolyse.

Les simulations sous RESPIRE (exemple au paragraphe 1.3.1.) montrent que l'écoulement est turbulent dans la première partie amont du canal et laminaire ensuite. Le régime d'écoulement obtenu lors des essais avec la régulation automatique semble plutôt laminaire, du moins après la sortie du four. Le réglage manuel en présente le même genre. L'écoulement de fluide a été observé visuellement à travers les hublots du bloc-mesure. Relativement stratifié, il présente une phase gazeuse qui surnage la phase liquide (Figure 91). La présence de liquide est attribuée à une recondensation de certaines espèces dans cette zone plus froide du process et non à une accumulation de liquide dans la ligne en aval du four. L'interface liquide-gaz apparaît noire avec une certaine épaisseur car l'axe d'observation ne lui est pas coplanaire. Le fluide pyrolysé, possédant habituellement une couleur jaune-brun, apparaît plutôt vert à travers les hublots salis. La luminosité pénètre dans le bloc-mesure par le hublot d'observation et par celui situé juste en face, en blanc sur la photographie. Cette stratification montre que la gravité a un impact non négligeable sur l'écoulement et que des effets bidimensionnels au sein du canal sont possibles. Il est alors probable qu'un phénomène de convection naturelle se superpose à celui de convection forcée, bien que la hauteur du canal soit de faible dimension. Cette stratification en deux phases pourrait induire des temps de passage différents selon les phases et donc avoir des conséquences importantes sur la cinétique – il en est de même du gradient thermique.

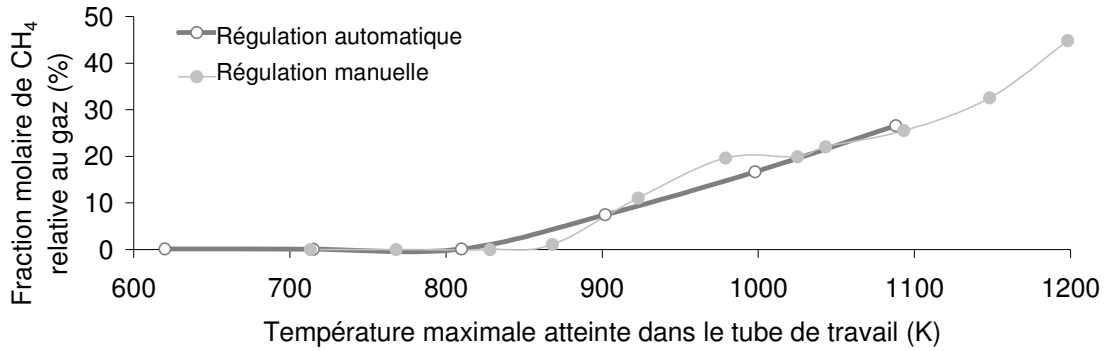


Figure 92. Effet strict de la régulation de pression pour une configuration d'essai identique (10 bars, 0,05 g.s⁻¹, diamètre externe 1/4" et interne 4,5 mm, acier 316 L).

Un même essai a été mené en régulation automatique et manuelle (Figure 92). Les résultats restent semblables malgré des courbes plus irrégulières en réglage manuel, par manque de stabilité des points de fonctionnement

Un test en réglage manuel a été conduit avec un thermocouple en platine au sein du fluide, disposé 25 cm en aval du four. Le relevé de pression du fluide et celui de température dans l'écoulement sont donnés par la figure 93. Trois zones temporelles y sont délimitées : de 900 s à 1000 s, de 1800 s à 2000 s et de 2600 s à 2700 s. Il a été constaté que la température mesurée par le capteur diminuait, entre 800 s et 900 s, alors que le régime était relativement stabilisé. L'ouverture brutale de la vanne de régulation entraîne une chute de la pression dans le canal (première zone délimitée entre 900 s et 1000 s). Ceci s'est avéré être accompagné d'une remontée de la température mesurée par le capteur. L'expérience a été renouvelée (deuxième et troisième zones délimitées) après des baisses continues et très marquées de la température.

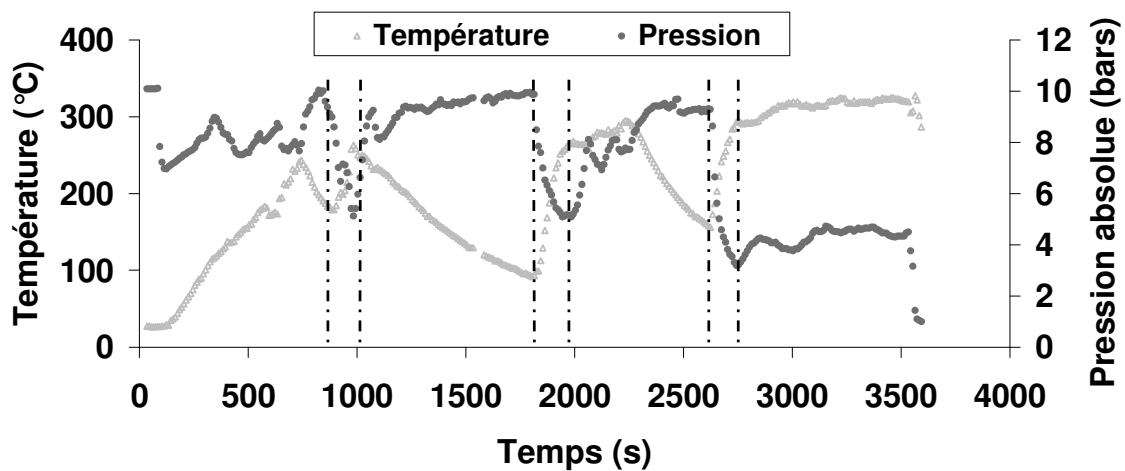


Figure 93. Relation entre dépôt carboné isolant et variations de pression.

Deux hypothèses sont à envisager. La première est que la formation de coke diminue la section de passage et donc le débit volumique. Le fluide se refroidit davantage dans les zones froides en aval du four et la température mesurée diminue en conséquence. Cependant, cela doit s'accompagner d'une perte de charge croissante qui pourtant reste constante sur les relevés, 17 mb environ entre 1000 s et 1600 s. La seconde hypothèse est liée au pouvoir d'isolation thermique du dépôt carboné. La sonde de température placée dans l'écoulement provoque un point d'arrêt sur lequel se fixe le dépôt. Celui-ci étant isolant, la température mesurée diminue à mesure que le dépôt se forme. Cela n'a aucune conséquence sur les pertes de charge, tant que le dépôt ne contribue pas à diminuer la section de passage. Un à-coup de pression décolle ce dépôt fragile et la température mesurée remonte fortement. Le phénomène se reproduit tant que l'écoulement ne subit pas de perturbation. Cela met en évidence la relation entre le dépôt carboné et la dynamique de l'écoulement. Il est probable que la formation de dépôt soit favorisée par le manque de turbulence, ce qui est relaté dans la littérature [143]. Cela explique pourquoi les essais menés en réglage manuel ont permis d'atteindre des températures d'essai plus élevées qu'en régulation automatique. Le problème du cokage est détaillé au paragraphe 2 de ce chapitre.

1.4.8. Autres effets

Derrière la dynamique de l'écoulement, où un effet bidimensionnel est possible, se cache probablement un autre effet non pris en compte dans les réflexions menées jusqu'ici. Dans le cas d'un écoulement, stratifié ou non, la température du fluide proche des parois est supérieure à celle du fluide au centre du canal. Des calculs réalisés par MBDA-France, à l'aide du logiciel CFD-ACE, ont montré des gradients thermiques de l'ordre de 40 K sur 2 mm d'épaisseur pour une configuration turbulente [56]. Or dans la zone de décomposition maximum du n-dodécane, 40 K peuvent correspondre à près de 30 % de taux de conversion, d'après la figure 15. Cela permet d'expliquer certains écarts entre la pyrolyse expérimentale et les calculs numériques monodimensionnels. Malgré tout, il n'est pas envisagé d'obtenir une décomposition plus avancée en écoulement stratifié, où la pyrolyse est forte en paroi, qu'en écoulement turbulent, où les échanges convectifs sont plus importants. La proportion de fluide aux parois, film mince, reste faible devant celle au centre du canal pour les écoulements stratifiés.

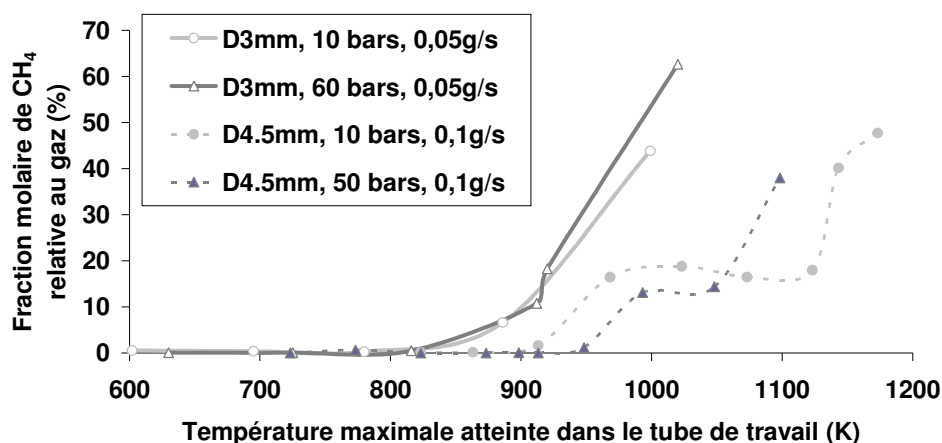


Figure 94. Effet de l'écoulement sur la production de CH_4 pour deux couples de cas à iso-temps de séjour.

La figure 94 présente un premier couple de cas à 10 bars (3 mm , $0,05\text{ g.s}^{-1}$ et $4,5\text{mm}$, $0,1\text{ g.s}^{-1}$) en traits clairs sur le graphique. Les traits foncés correspondent à un second couple 50 bars-60 bars donc en régime supercritique (3 mm , $0,05\text{ g.s}^{-1}$ et $4,5\text{mm}$, $0,1\text{ g.s}^{-1}$). Ces deux couples de courbes correspondent à un même temps de séjour estimé dans le réacteur. Les cas de diamètre $4,5\text{ mm}$ ont des nombres de Reynolds de l'ordre de 30 % supérieurs aux autres cas (débit supérieur). Le diamètre externe des tubes étant constant, seul l'effet sensible du débit massique et celui de la turbulence permettent d'expliquer les différences constatées. Plus le débit est élevé, plus la pyrolyse est retardée thermiquement car le fluide est probablement un peu moins chauffé. Cet effet de débit a été vu au paragraphe 1.4.4. La turbulence augmente pourtant les échanges thermiques. Cela permet d'évaluer l'importance relative de chacun des paramètres sur la pyrolyse.

1.4.9. Acétylène et éthylène

La production d'acétylène est très limitée et souvent difficile à mettre en évidence. La figure 95 (10 bars , $0,05\text{ g.s}^{-1}$, diamètre interne de $4,5\text{ mm}$ en régulation automatique) montre que la concentration de cette espèce ne dépasse pas quelques centaines de ppm avant de disparaître pour participer à la formation de l'hydrogène, du coke et des HAP. Cela rejoint la tendance constatée à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'exploitation de RESPIRE a montré plus tard que les fractions massiques d'acétylène dans le mélange complet peuvent atteindre jusqu'à 1 %, soit plus de 5 % en mole dans les gaz. Il semble donc que le modèle surestime fortement la production de cette espèce.

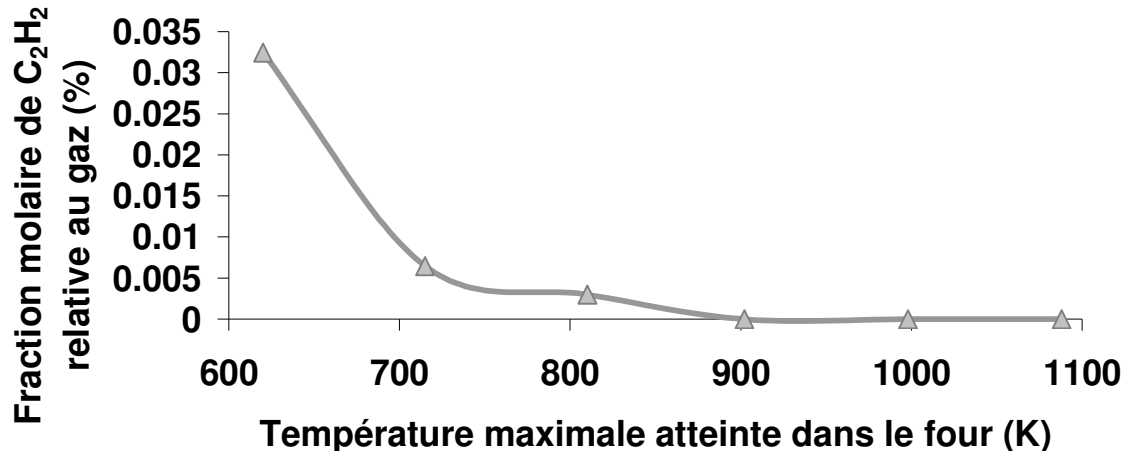


Figure 95. Production puis consommation de l'acétylène au cours de la pyrolyse de n-dodécane.

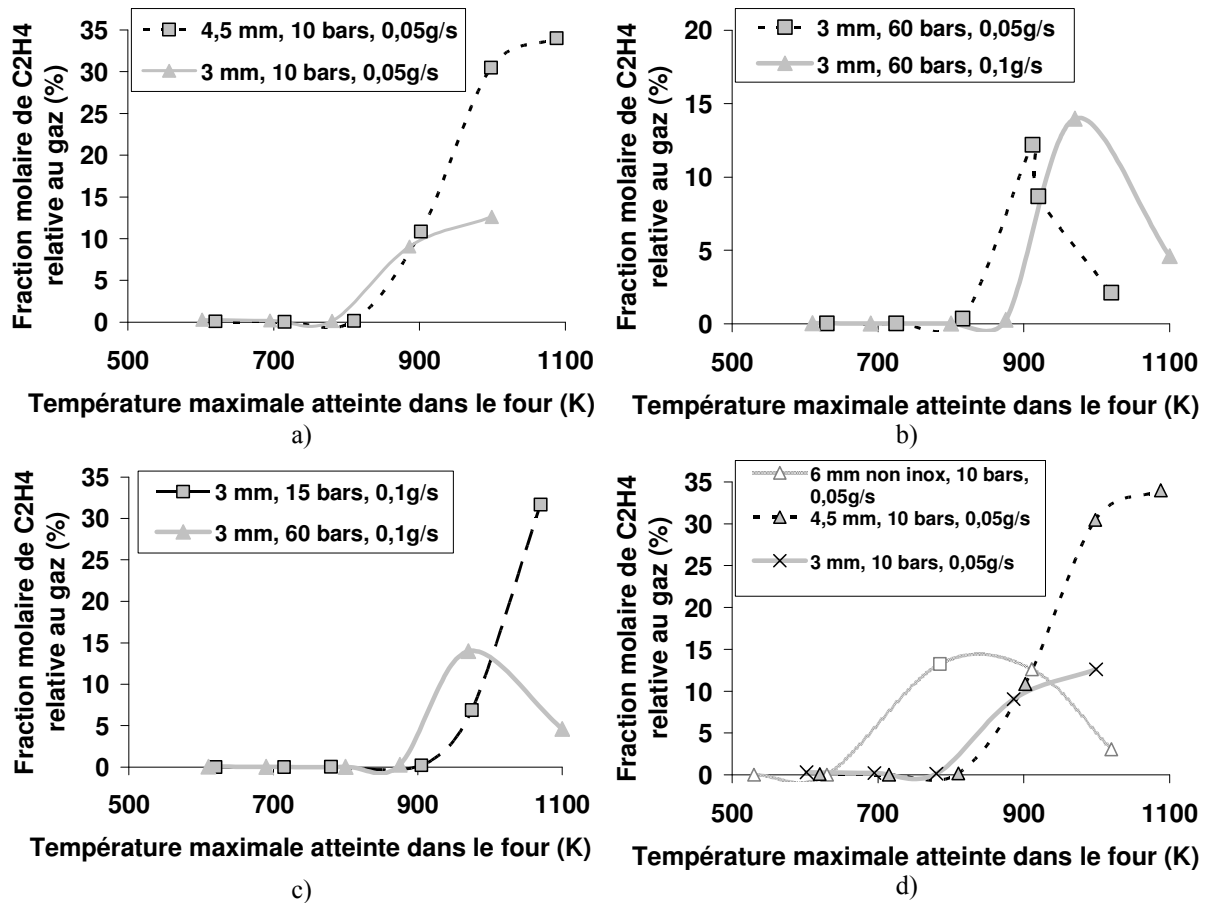


Figure 96. Influence de la température, du diamètre de tube (a), du débit (b), de la pression (c) et du matériau (d) sur la formation de C_2H_4 .

L'éthylène disparaît lorsque la température du milieu est élevée (Figure 96). Sa production atteint environ 15 % sauf pour deux cas, près de 35 %. Ceci s'oppose aux conclusions des calculs effectués avec le logiciel HSC et montre que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. L'effet catalytique du matériau est présenté ainsi que l'effet

sensible du débit, celui de la température et de la pression du fluide. Les courbes concernant les autres espèces gazeuses sont données en annexe 24.

1.5. Production/consommation des espèces liquides analysées en SM

Des prélèvements liquides sont effectués au cours des essais pour chaque point de fonctionnement stabilisé. Leur analyse est menée grâce au couplage CPG/SM, présenté au chapitre 4 paragraphe 5.2. La présence d'espèces légères dissoutes dans les liquides (moins de 5 atomes de carbone par molécule) reste souvent faible mais non nulle selon la température ambiante. Un exemple complet d'analyse est donné pour une série d'essais menés en régulation automatique à 10 bars et $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ sur un tube de 4,5 mm de diamètre interne en acier 316 L (Figure 97). Les fractions massiques présentées sont celles des produits de pyrolyse dans le mélange complet recueilli (liquide + gaz). Elles sont obtenues grâce à celles relatives à chaque phase et en tenant compte du taux de gazéification. La répartition des espèces selon leur nombre d'atomes de carbone permet de mieux visualiser la distribution des espèces. Les espèces ayant un à trois atomes de carbone, dissoutes dans la phase liquide, sont ultra-minoritaires puisqu'elles sont principalement gazeuses. Tout l'attrait de l'analyse chimique apparaît ici puisqu'il est possible de suivre la pyrolyse du n-dodécane en fonction de la température estimée du fluide et de mieux en connaître le mode de dégradation.

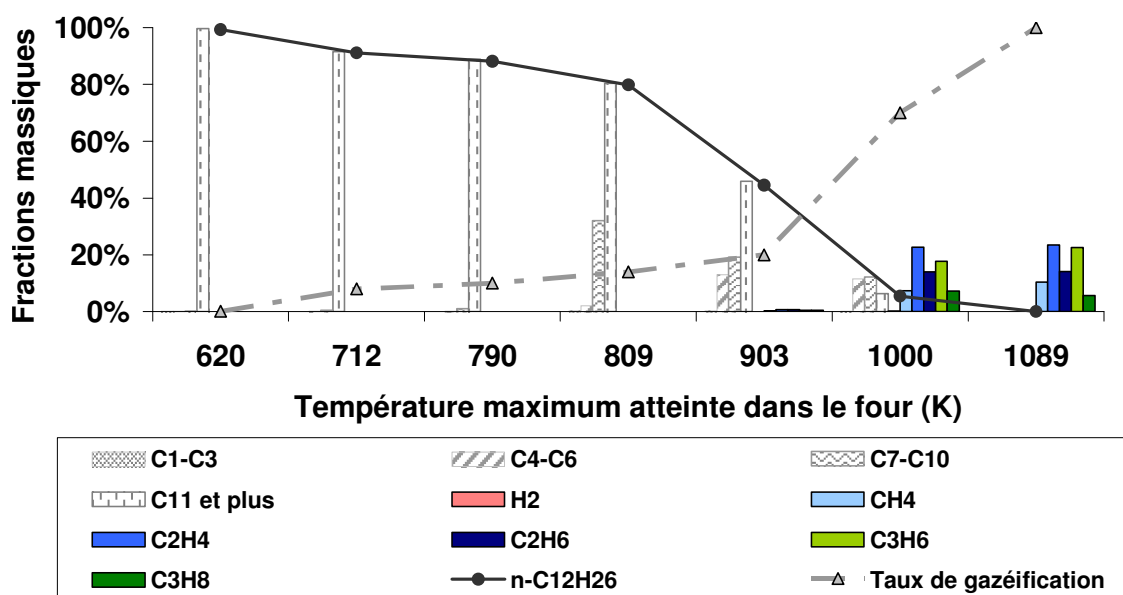


Figure 97. Distribution massique des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs).

Le maximum du taux de conversion apparaît vers 1100 K. Si la concentration en espèces à onze atomes de carbone et plus diminue continuellement avec celle du n-dodécane, celle des

espèces entre sept et dix atomes présente un maximum vers 810 K. Ces espèces sont ensuite consommées au profit des composés à quatre, cinq et six atomes de carbone. Celles-ci disparaissent vers 1000 K pour laisser place aux espèces gazeuses à moins de trois atomes de carbone. La dégradation du n-dodécane débute donc par la formation d'espèces intermédiaires et légères puis davantage d'espèces légères et des HAP se forment. Ceci confirme ce qui a été vu au paragraphe 1.4.1.

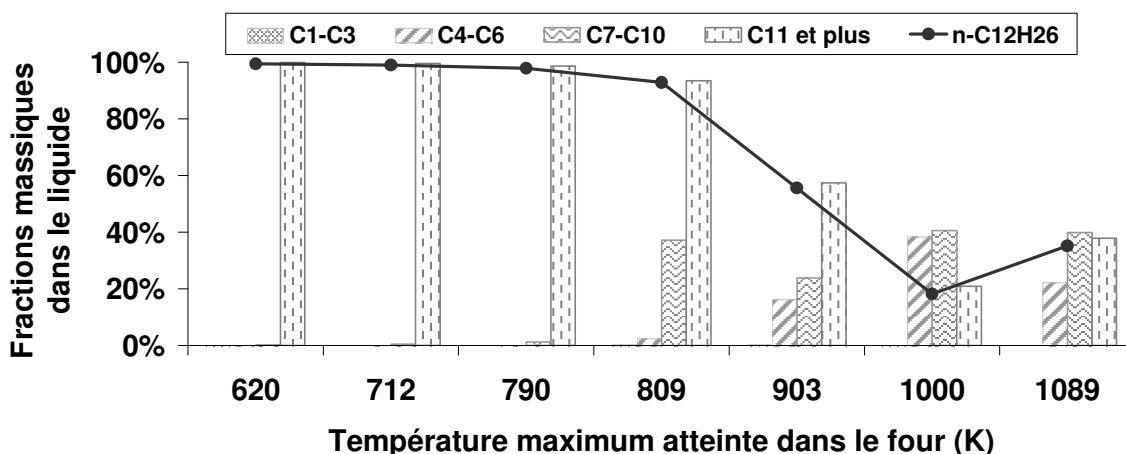


Figure 98. Distribution massique des produits liquides de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte.

En observant la distribution des produits liquides de pyrolyse (Figure 98), il apparaît que la concentration massique en n-dodécane augmente entre 1000 K et 1100 K, tandis que les quantités d'espèces légères sont moindres. Les espèces en C_1 - C_3 sont quasiment inexistantes dans la phase liquide. La hausse de la concentration en n-dodécane est relative. Elle peut être expliquée par la baisse des autres espèces. Le taux de gazéification augmentant, la concentration de n-dodécane dans le mélange complet diminue donc bien. La figure 97, relative au mélange complet de pyrolyse, présente en effet une décroissance continue pour le n-dodécane. Cela montre que les espèces liquides plus légères, de quatre à six atomes de carbone, sont consommées pour former les espèces gazeuses tandis que les espèces entre sept et dix atomes ne sont pas affectées. La diminution de la quantité d'espèces plus légères que l'hexane pourrait aussi être due à la mauvaise prise en compte d'espèces proches du solvant (l'hexane), utilisé pour l'analyse en couplage CPG/SM.

Un effet bidimensionnel dans le canal a été mis en avant précédemment en raison des gradients thermiques et de la stratification de l'écoulement. Les analyses chimiques confirment ce point. En effet, il est avéré que la décomposition du n-dodécane augmente avec la température du four et du fluide. Or les essais montrent qu'il persiste du n-dodécane à

hautes températures et dans des proportions massiques relatives aux liquides non négligeables (jusqu'à 40 % à 1100 K et même 90 % vers 1000 K). Il est exclu que du n-dodécane puisse exister à ces températures, même en faible quantité, d'autant plus pour les temps de séjour élevés des essais. Une explication peut être que la température du fluide n'est pas homogène dans une section droite du réacteur chimique. Ainsi, du n-dodécane peut subsister et être recueilli dans les condensats, même pour des taux de gazéification supérieur à 90 %.

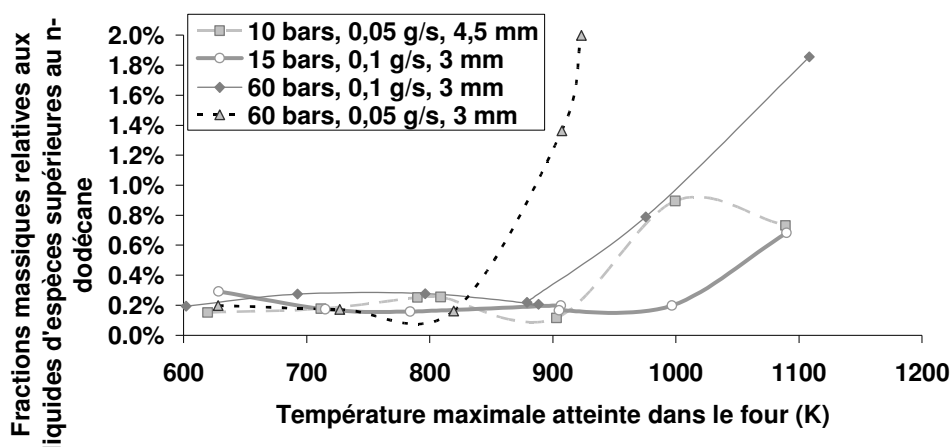


Figure 99. Concentration dans la phase liquide de composés de masse molaire supérieure à celle du n-dodécane.

La baisse relative de la quantité d'espèces à onze atomes de carbone et plus (Figure 98) masque l'augmentation de la production de composés lourds, de masse molaire supérieure au n-dodécane comme les HAP. Bien que dans le produit initial, certains composés comme le tridécanes sont déjà présents, la figure 99 montre que leur concentration croît de 0,2 % à 2 % au cours de la pyrolyse. Or dans le produit pur, la quantité massique relative relevée de composés plus lourds que le n-dodécane est comprise entre 0,572 % et 0,587 %. Le fait que les quantités de la figure 99, entre 600 K et 800 K, soient inférieures à ces valeurs s'explique soit par des erreurs de mesures, soit par la pyrolyse de ces espèces lourdes. La production d'espèces lourdes est significative de la production de "goudrons".

Un bilan de masse a été réalisé sur toutes les analyses de condensats liquides. Il s'avère que la teneur en carbone de ceux-ci varie entre 84 % et 88 %; le reste étant représenté par l'hydrogène. Le n-dodécane pur étant composé de 84,7 % de carbone, deux cas sont possibles:

- ☞ Soit la concentration en carbone est supérieure à celle du dodécane, ce qui montre une mauvaise prise en compte de l'hydrogène en raison de sa diffusion élevée.

- ✎ Soit la concentration en carbone est sous-représenté dans la phase liquide par rapport au n-dodécane initial, ce qui montre la présence d'un dépôt carboné dans le canal qui n'est donc pas analysé.

En tenant compte des deux phases analysées et du taux de gazéification massique, il est possible de suivre la répartition des atomes. La figure 100 en donne un exemple pour le cas correspondant à la figure 97. La courbe continue correspond à la quantité d'hydrogène dans le mélange pyrolysé complet divisée par celle de carbone. La valeur de ce rapport pour le n-dodécane pur est de 0,181. Son augmentation pour une température supérieure à 900 K montre la présence de dépôt carboné non analysé ici. Sa légère baisse vers 900 K peut être due à une déficience d'hydrogène analysé dans la phase gazeuse. La répartition des atomes de carbone et d'hydrogène dans les phases liquides et gazeuses montre l'évolution de la décomposition qui débute dès 700 K.

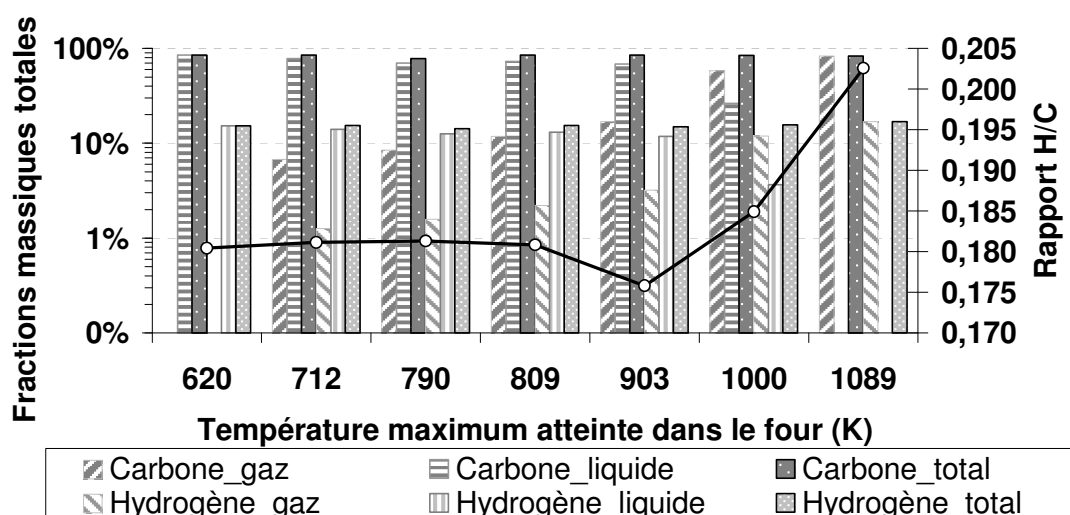


Figure 100. Répartition massique des atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits de pyrolyse.

Pour le même essai (régulation automatique à 10 bars, débit de $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, tube de 4,5 mm de diamètre interne en acier 316 L) que celui correspondant à la figure 100, le tableau 18 donne un bilan de masse complet entre le n-dodécane utilisé et les produits de pyrolyse analysés. La masse de gaz est déduite de celle de liquide grâce au taux de gazéification massique. Le bilan n'est pas rigoureusement vérifié car 1,1 g de composés manque (Tableau 18). Cela peut être dû à de légères fuites de gaz sur le banc d'essai, à du liquide resté dans les canalisations même après circulation d'azote, ou à du dépôt carboné non récupéré dans les canalisations. En sommant les quantités de carbone, ou respectivement d'hydrogène, un surplus de carbone apparaît par rapport à l'entrée sur la phase liquide en sortie. Un déficit

d'hydrogène est mesuré en sortie. Cela est dû à une sous-considération de l'hydrogène, probablement à cause de sa diffusion et des fuites. Cela se répercute inévitablement par une sur-représentation du carbone. La phase gazeuse est relativement plus hydrogénée que celle liquide car son rapport de la quantité d'hydrogène sur celle de carbone est de 0,213 contre 0,159 pour les condensats.

	Masse initiale (g)	Masse de gaz (g)	Masse de liquide (g)	Masse de coke (g)	Ecart au bilan (g)
Tmax=809 K					
Carbone	46,93	0	47	-	-0,07
Hydrogène	8,47	0	8,4	-	0,07
Total	55,4	0	55,4	-	0
Rapport H/C	0,181	-	0,179	-	
Tmax=904 K					
Carbone	129	0	130	-	-1
Hydrogène	23,3	0	22,3	-	1
Total	152,3	0	152,3	-	0
Rapport H/C	0,181	-	0,172	-	
Tmax=1000 K					
Carbone	155,7	38,6	120,1	-	-3
Hydrogène	28,1	8	17,1	-	3
Total	183,8	46,6	137,2	-	0
Rapport H/C	0,181	0,207	0,142	-	
Tmax=1090 K					
Carbone	144,8	56,7	88,4	-	-0,3
Hydrogène	26,2	12,4	13,5	-	0,3
Total	171	69,1	101,9	-	0
Rapport H/C	0,181	0,219	0,153	-	
Totalité de l'essai					
Carbone	479	95,4	385,5	1,9	-3,8
Hydrogène	86,5	20,3	61,3	0	4,9
Total	565,5	115,7	446,8	1,9	1,1
Rapport H/C	0,181	0,213	0,159	0	

Tableau 18. Bilan de masse au cours d'un essai complet de pyrolyse.

Alors que les données de la figure 100 indiquent un rapport H/C dans le mélange complet, les données du tableau 18 montrent que celui-ci est différent entre les phases. Plus la pyrolyse est marquée, plus la quantité de carbone récupérée en sortie diminue, surtout dans la phase gazeuse. L'intégralité des résultats d'analyse chimique sont communiqués en annexe 25. La rapidité du phénomène de pyrolyse de certains cas d'étude confirme ce qui a déjà été constaté en simulation. Il est probable que sur une certaine zone thermique, la température ne

suffise plus pour prédire la pyrolyse. Cette dernière, très rapide, varie fortement selon le temps de séjour.

1.6. Exploitation des mesures et bilans globaux

1.6.1. Masse volumique des condensats

Un indicateur de la décomposition du fluide au sein du réacteur chimique peut être par exemple la masse volumique des produits de pyrolyse récupérés liquides aux conditions normales de température et de pression. Pour déterminer cette grandeur, la masse pesée sur un intervalle de temps restreint (correspondant à une température stabilisée de four) est divisée par le volume total écoulé dans le condenseur. La précision est de l'ordre de 2 %. Puisque deux journées d'essai sont nécessaires pour couvrir une gamme complète de température, deux courbes sont fournies par configuration d'essai. Leur continuité dépend de la **température ambiante** le jour de l'essai.

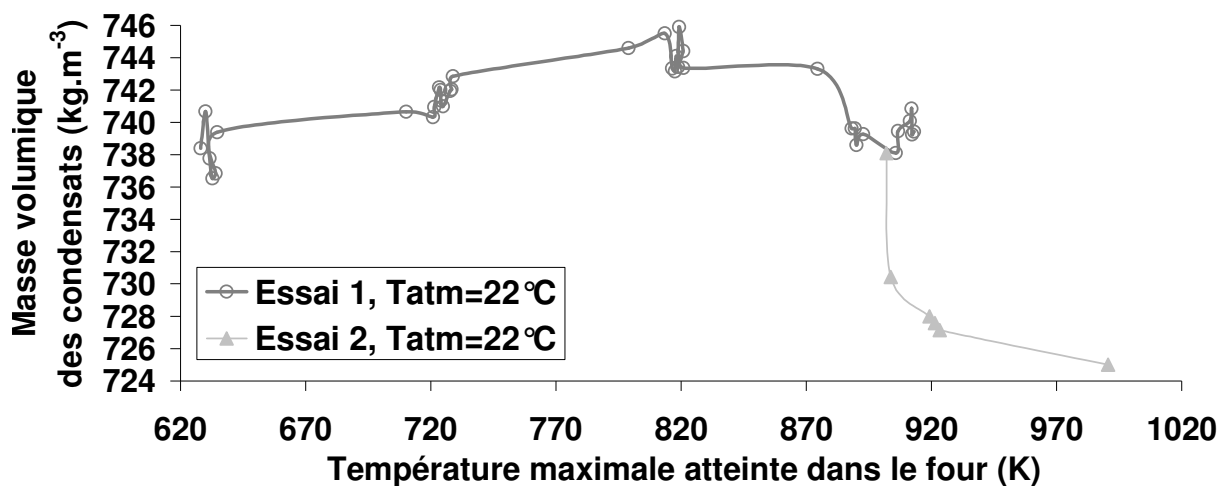


Figure 101. Evolution de la masse volumique des condensats au cours de la pyrolyse (60 bars, 0,05 g.s⁻¹).

La figure 101 montre que la masse volumique des produits liquides de pyrolyse diminue de près de 3 % au cours de la décomposition, entre 820 K et 1000 K. Cela confirme que la concentration en espèces plus légères, moins de dix atomes de carbone, augmente. Visuellement, cela se traduit par une stratification des condensats (Figure 102). Ceux-ci se mélangent avec le temps et l'apparition de couche est due au faible écoulement de fluide dans le condenseur, au goutte à goutte.

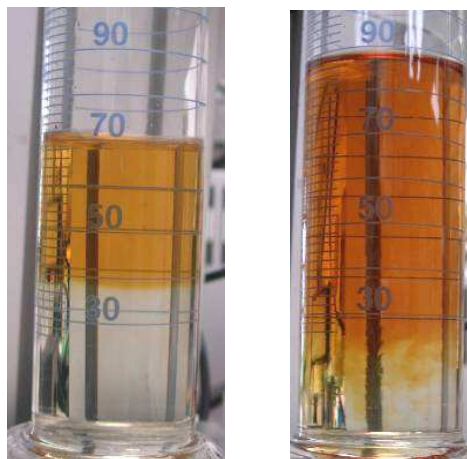


Figure 102. Stratification des condensats (à gauche) avec début de mélange 12 minutes après (à droite).

Les essais dont la température ambiante varie pour une même configuration de test sont corrigés. Le second essai est translaté en masse volumique pour supprimer la discontinuité et corriger l'effet de la variation de température (exemple figure 103). La masse volumique permet d'obtenir les mêmes conclusions quant à l'influence de la pression et du débit sur la décomposition : la décomposition croît quand la pression augmente et quand le débit diminue (Figure 104). La diminution de masse volumique est directement liée à l'augmentation du taux de conversion. L'effet de débit est supérieur à celui de pression. Aucun ajustement n'a été réalisé pour que la masse volumique vers 600 K des trois cas considérés soit proche de 746 kg.m^{-3} , celle du n-dodécane à l'ambiante.

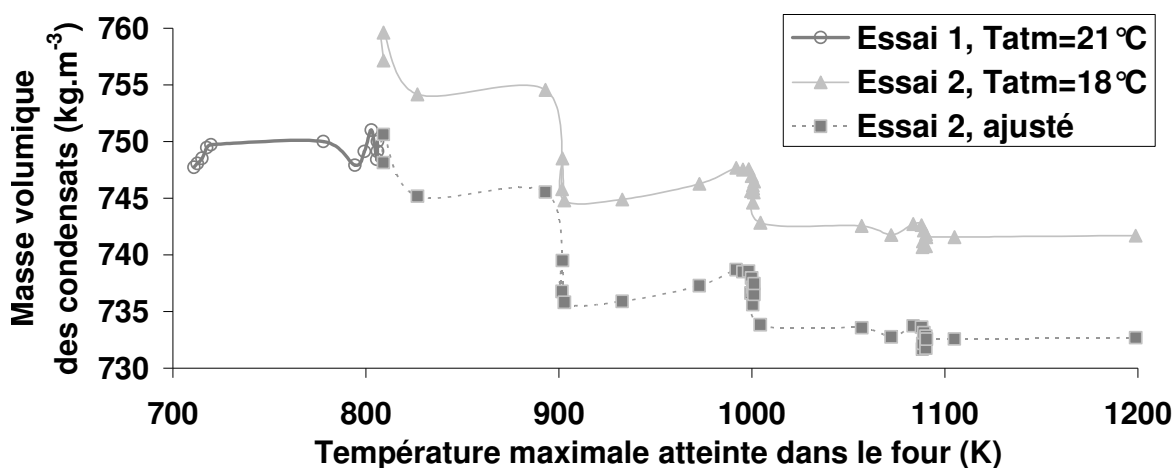


Figure 103. Evolution de la masse volumique des condensats au cours de la pyrolyse (316 L, 4,5 mm, 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$).

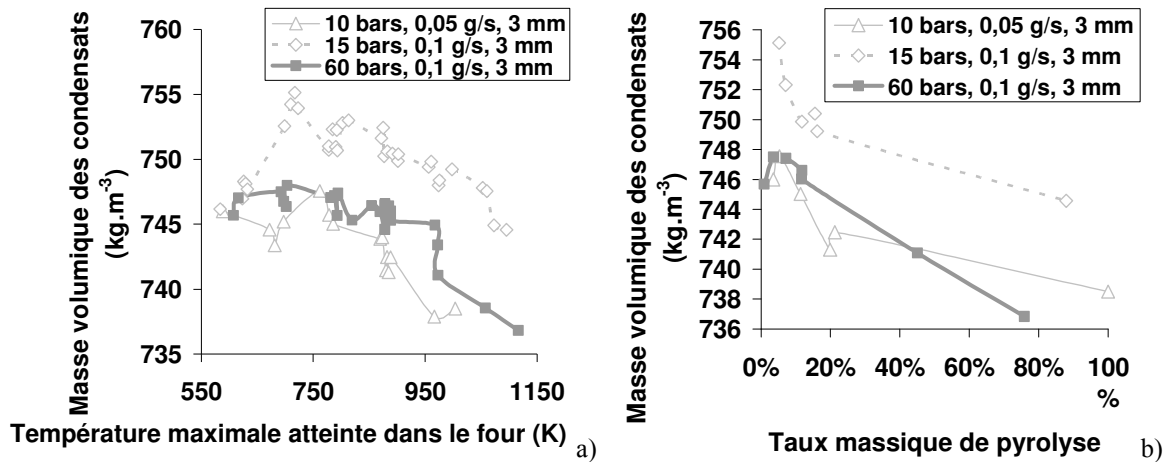


Figure 104. Effet de pression et de débit sur la masse volumique des condensats en fonction de leur température (a) et du taux estimé de pyrolyse (b).

1.6.2. Masse volumique du fluide biphasique pyrolysé

Le débitmètre Coriolis fournit une mesure de masse volumique, de préférence pour les fluides liquides ou bien pour des mélanges biphasiques à faible teneur en gaz. La précision est de 0,02 kg.m⁻³. Un relevé est donné par la figure 105 en fonction de la température maximale mesurée pour le même cas test que celui de la figure 103. Si la pyrolyse semble évidente à partir de 900 K, la mesure devient rapidement inexploitable entre 200 kg.m⁻³ et 400 kg.m⁻³. L'instrument ne permet plus de mesure fiable en dessous de 200 kg.m⁻³, pour laquelle l'indicateur est forcé à afficher 0 kg.m⁻³. Malgré tout, cette indication de masse volumique est un précieux indicateur de pyrolyse.

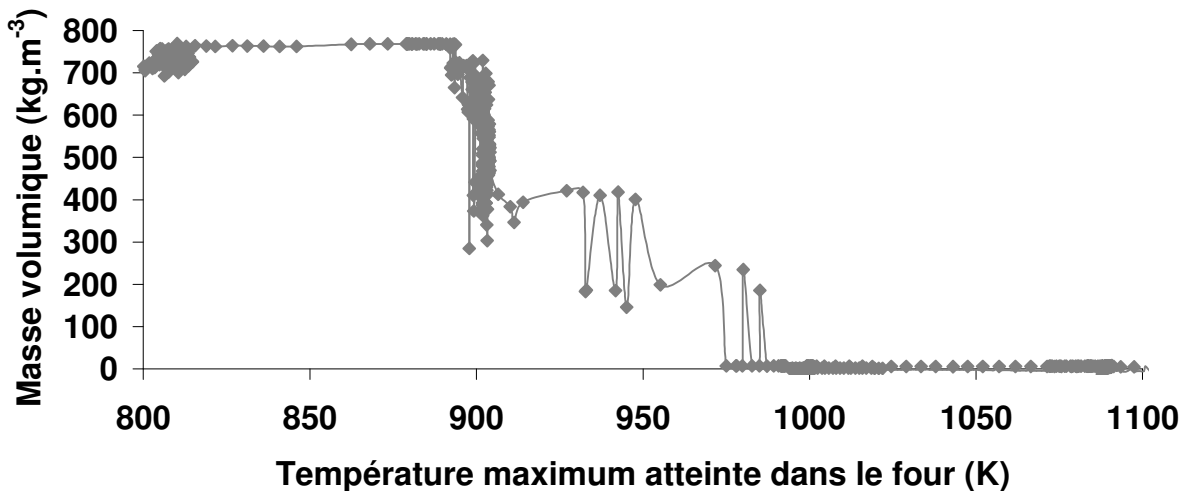


Figure 105. Masse volumique (mesurée par capteur Coriolis) du fluide pyrolysé aux conditions atmosphériques (3 mm, 10 bars, 0,05 g.s⁻¹).

1.6.3. Taux de gazéification

Le taux de gazéification massique est obtenu par comparaison des masses de fluide utilisé (n-dodécane pur) et de fluide pyrolysé (pesée des condensats sur balance). La figure 106a montre que la gazéification, pour un cas donné, est principalement dépendante de la température. Le temps de séjour estimé entre la sortie du four et la pesée des condensats est inférieur à 50 s. Cela n'est pas suffisant pour expliquer le décalage de près de 300 s entre la montée en température vers 10200 s et celle du taux de gazéification. La dynamique des échanges thermiques entre le four, le tube et le fluide est probablement responsable de ce décalage (Figure 106b). L'intervalle tombe à moins de 50 s pour la seconde montée en température, vers 12200 s. Il est possible d'imaginer que les échanges convectifs se soient améliorés entre temps. Lorsque la pyrolyse s'intensifie dans le canal, la masse volumique chute et la vitesse du fluide augmente, le nombre de Reynolds également mais de façon moindre puisque le débit est constant. Le taux de gazéification n'est pas une donnée intéressante en soi car il dépend des conditions ambiantes et n'a pas de signification dans le canal lui-même. Cependant, il rend compte indirectement de la pyrolyse du fluide puisque la fabrication d'espèces légères gazeuses n'est possible qu'en décomposant le n-dodécane et les espèces intermédiaires lourdes. Ceci est abordé au paragraphe suivant.

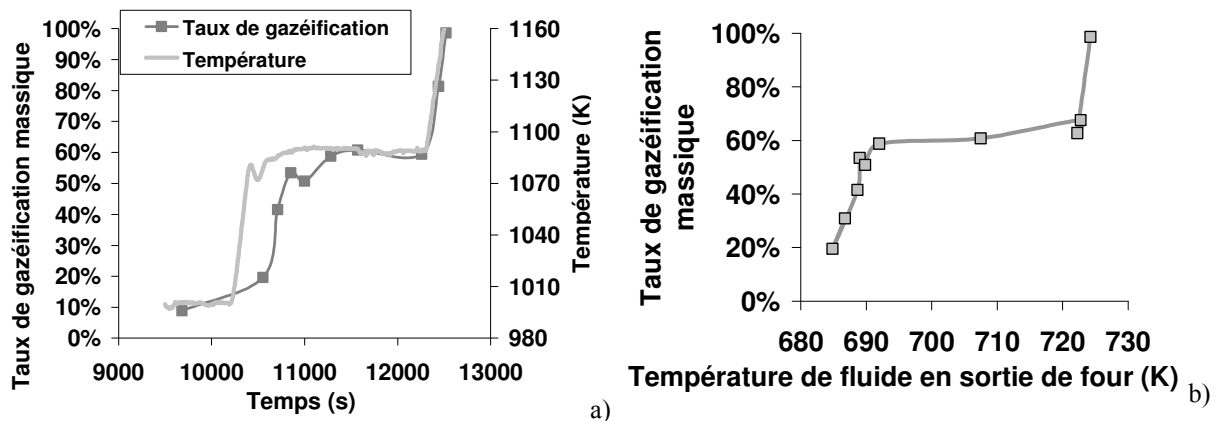


Figure 106. Relation entre le taux de gazéification et la température maximale atteinte dans le four (a) ou celle du fluide en sortie (b).

1.6.4. Taux de pyrolyse

Le taux de pyrolyse correspond à la fraction massique de n-dodécane décomposé. C'est donc le meilleur indicateur de l'avancement de réactions chimiques au sein de l'écoulement. Il peut être déterminé après essai puisque les compositions de produits pyrolysés liquides et gazeux, à l'ambiante, sont analysées. Grâce au taux de gazéification, la proportion de gaz par

rapport au liquide est connue et il devient possible d'évaluer la concentration de n-dodécane par rapport au mélange pyrolysé complet.

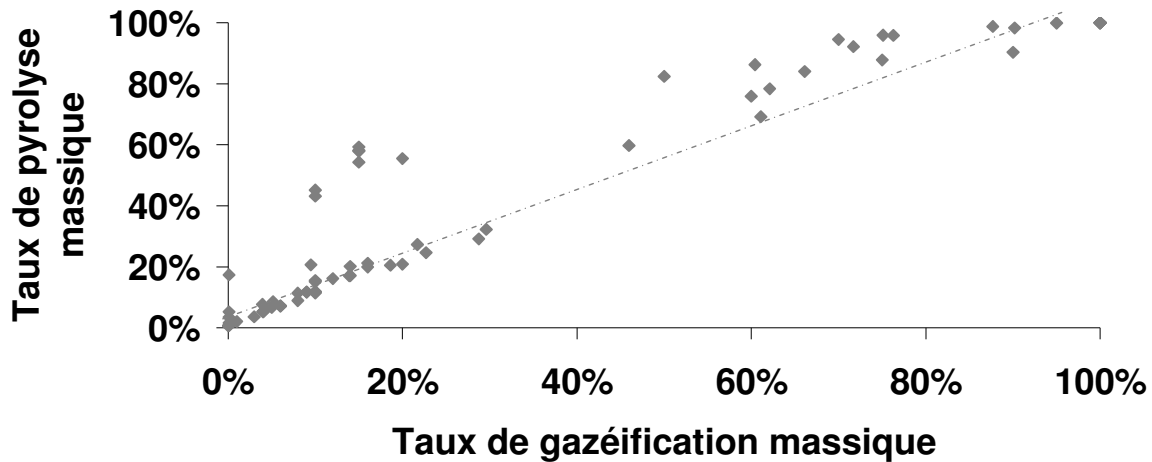


Figure 107. Mise en relation des taux de gazéification et de pyrolyse pour différents points d'étude (pression de 10 bars à 50 bars, temps de séjour de 10 s à 200 s, température de fluide de 700 K à 1200 K).

Le taux de pyrolyse massique a été tracé selon le taux de gazéification massique en utilisant toutes les données expérimentales disponibles (Figure 107). L'allure générale des données est principalement linéaire mais quelques points s'en détachent. Une courbe d'évolution logarithmique apparaît même. Le taux de pyrolyse est proche de 100 % pour un taux de gazéification de 80 % et il est légèrement positif pour un taux de gazéification nul. La courbe ne commence donc pas exactement à l'origine. Un début de pyrolyse existe avant que le taux de gazéification augmente. Cela n'est pas trivial car il a été vu au paragraphe 1.6.1. qu'une gazéification peut apparaître par désorption de gaz dissous, comme l'oxygène. Il est impossible de distinguer ce type de gazéification de celui lié à la pyrolyse du n-dodécane. Visiblement, il semble que l'impact de gaz dissous soit faible, probablement inférieur aux erreurs de mesures. Le manque de points d'étude, entre les taux de pyrolyse de 30 % et de 60 %, est dû au fait que, dans cette zone, la décomposition du n-dodécane est rapide. Ainsi, il est difficile de stabiliser les conditions de fonctionnement propices à cette zone d'étude.

Des calculs en réacteur statique sous SENKIN ont été menés par MBDA-France pour des temps de séjour de 10 μ s à 5 s, des températures de mélange de 800 K à 1200 K et des pressions de 20 bars, 35 bars et 80 bars. Les données numériques et expérimentales sont regroupées sur la figure 108. Les données expérimentales ont été graphiquement scindées en deux séries selon qu'elles semblent correspondre à une droite ou à une courbe logarithmique. Le taux de pyrolyse est exprimé en fraction molaire pour correspondre aux données des simulations numériques. Les hachures correspondent à une zone où la validité du modèle

numérique de pyrolyse n'est pas certifiée. L'équation donnée sur le graphique est celle de la droite de régression linéaire de la première série expérimentale⁸². Elle confirme la tendance linéaire déjà observée. La seconde série graphique expérimentale semble quant à elle se rapprocher de la courbe obtenue en réacteur statique. Cela montre qu'un ou plusieurs facteurs influents sur la décomposition n'ont pas été pris en compte dans le tracé proposé ici. Ceci sera expliqué au paragraphe 3.2. puisque la modélisation numérique RESPIRE a permis de comprendre les phénomènes mis ici en évidence.

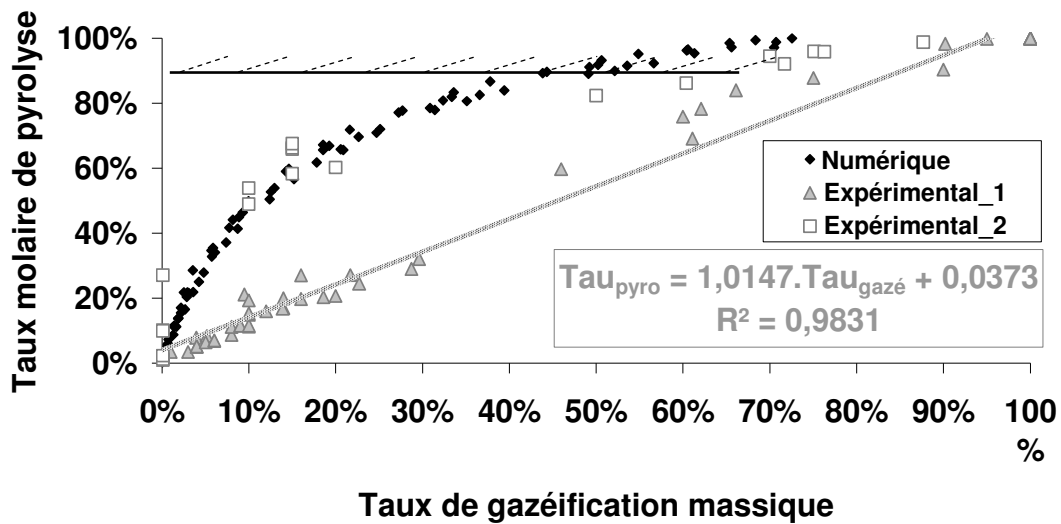


Figure 108. Comparaisons entre données numériques et expérimentales. Apparition de deux tendances.

Il semble que la courbe obtenue sous SENKIN soit la limite haute de la relation gazéification-pyrolyse et celle expérimentale (identifiée 1 sur la figure 108) soit la limite basse. Si cette dernière limite imposée par la conservation de la matière est évidente, la première limite l'est moins. Celle-ci est obtenue en réservoir statique homogène isotherme qui maximise la quantité d'énergie apportée au fluide vis à vis du temps de séjour. Ces conditions semblent être des extrema pour la pyrolyse.

1.6.5. Effets combinés de paramètres sur la pyrolyse

Un plan d'expérience a été réalisé *a posteriori* afin de connaître l'importance respective des différents paramètres sur la pyrolyse. Un plan d'expérience a pour vocation de bien cibler les essais à réaliser afin de déterminer l'influence de quelques paramètres sur une donnée tout

⁸² Celle-ci ne correspond pas forcément à la première campagne d'étude paramétrique. Aucune corrélation volontaire n'existe entre les cas d'essais et l'attribution des points de mesure à la première ou la seconde série graphique.

en effectuant un minimum d'essais. Le nombre de facteurs influants étant ici très élevé, seuls le débit, la température maximale mesurée, la pression du fluide et leurs interactions sont étudiés (Tableau 19). Deux valeurs sont considérées pour chaque paramètre. La matrice d'essai est donnée au tableau 20 où le taux de pyrolyse massique est étudié. La dernière ligne correspond à l'effet de chaque facteur ou interaction. Elle est obtenue pour chaque facteur par la somme des produits scalaires des niveaux des interactions (-1 ou +1) par le taux de pyrolyse. La moyenne du plan est de 0,373, c'est la moyenne du taux de pyrolyse. Il n'est pas envisageable de tirer des conclusions quantitatives de ce plan d'expérience du fait des non linéarités entre cause et conséquence, mais également du fait que les niveaux des facteurs considérés ne sont pas dans un rapport deux pour chacun de ces derniers. Le facteur B, la température, semble cependant très influant, ainsi que le débit (facteur A). Leur interaction l'est également. Les autres facteurs sont caractérisés comme non-significatifs. Cela renforce le fait de ne pas avoir considéré d'autres paramètres, comme le matériau du réacteur, qui le seront *a priori* également.

	Débit de fluide (g.s ⁻¹)	Température maximale de four (K)	Pression fluide (bars)
Paramètre	A	B	C
Niveau haut (+1)	0,1	1000	60
Niveau bas (-1)	0,05	800	10

Tableau 19. Plan d'expérience.

Facteurs			Interactions				Taux massique de pyrolyse
A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	11,4%
+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	7,1%
-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	100,0%
+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	16,2%
-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	11,4%
+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	7,2%
-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	100,0%
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	45,1%
-0,184	0,280	0,036	-0,163	0,036	0,036	0,036	0,373

Tableau 20. Matrice du plan d'expérience et résultats.

$$\tau_{pyro} = 0,373 + 0,280.X_B - 0,184.X_A - 0,163.X_{AC} \quad (5.8)$$

Ce plan d'expérience permet de comprendre l'effet respectif des différents paramètres mais il permet surtout de pouvoir agir sur la pyrolyse. Par exemple, si une pyrolyse maximale est souhaitée, il est préférable d'agir d'abord sur la température en l'augmentant, puis sur le débit en le diminuant. Cela ouvre des voies d'étude vers la régulation du moteur. Il serait possible de "cartographier" les points de fonctionnement du système et d'agir sur les paramètres identifiés pour respecter une consigne donnée. Par exemple, si ces deux paramètres A et B sont ceux à piloter, le taux de pyrolyse s'obtiendra par la relation (5. 8) où par exemple X_B vaut +1 pour une température de 1000 K et -1 à 800 K. Les coefficients de la relation (5. 8) sont ceux du tableau 20. Cela nécessite de multiplier les facteurs et les niveaux de consignes mais alors, le taux de pyrolyse sera accessible par la mesure d'autres paramètres plus simples, comme la température du fluide.

1.7. Combustion des produits de pyrolyse refroidis

Aucune étude précise de combustion n'a pu être menée expérimentalement. La figure 109 montre à quel point l'étude de la flamme est difficile sur la configuration actuelle du dispositif.

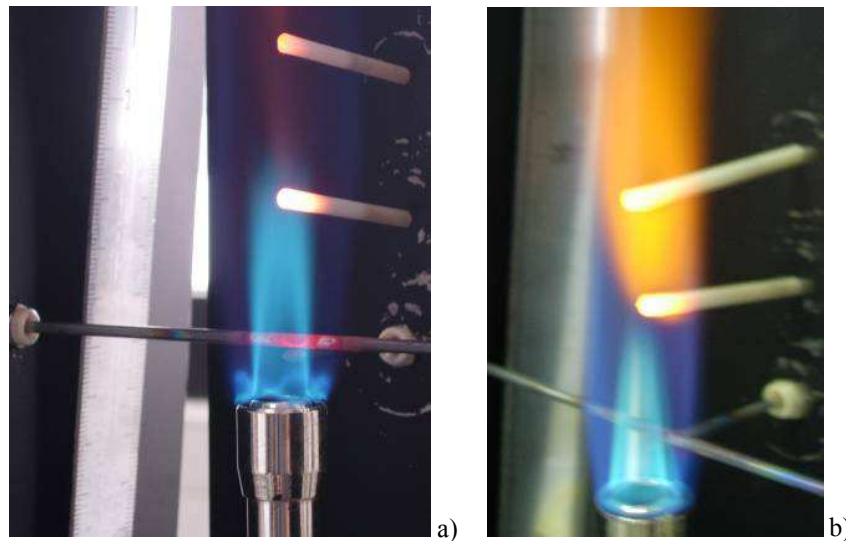


Figure 109. a) Flamme de diffusion sur brûleur avec système d'allumage et thermocouples. b) Flamme de diffusion puis de prémélange avec accrochage de la flamme sur thermocouple.

Le système d'allumage automatique, non amovible, se situe en sortie du brûleur et perturbe ainsi la flamme, tout comme les thermocouples gainés placés à quelques centimètres au-dessus du brûleur. La flamme reste en prise avec l'environnement extérieur : ouverture de porte, souf le de vent. Des relevés photographiques et de températures de flamme ont été effectués à chaque essai afin de les exploiter en fonction du débit de carburant utilisé et des compositions mesurées par exemple. Cependant, les perturbations du système et l'absence de

prise en compte de la richesse et de l'angle d'observation ne permettent pas d'en envisager une exploitation satisfaisante. La photographie étant soumise à des différences d'indices optiques, ce n'est pas un outil très adapté. Quelques possibilités d'étude sont évoquées dans la référence [144] en terme d'exploitation de mesures : étude paramétrique, mesure de polluants,... Des aménagements du banc sont nécessaires; comme par exemple l'utilisation d'un volume de prémélange pour le contrôle de la richesse ou celui de la température du comburant.

1.8. Brève étude du régime transitoire

L'évolution transitoire du système est, à terme, l'objectif d'étude du projet COMPARER. Le banc d'essai a été conçu dans cette optique, notamment grâce au système de prélèvements automatisable en fonction du temps, à la pompe programmable par des variations de fréquence (rampe ou créneau), au four programmable également par des rampes de pente variables et aux autres appareillages automatisés et/ou programmables (balance, centrale d'acquisition, régulateur de pression). Les principaux paramètres pouvant évoluer en fonction du temps sont le débit de fluide utilisé, la pression du système et la température du four. Leur impact sur la cinétique chimique est d'un grand intérêt afin de mieux prévoir les éventuels changements de régime sur le moteur. Pour mettre en place une régulation, les temps de réponse des différents phénomènes physico-chimiques sont importants à connaître. L'évolution transitoire de la pression, abordée involontairement au cours des essais stationnaires à réglage manuel, ne montre pas d'effet notable sur la cinétique chimique, du moins pour des variations limitées. Cependant, celles-ci ont été peut-être trop rapides pour observer quelque chose. Il aurait été intéressant de débiter cette étude du régime transitoire par une étude numérique complète. Par manque de temps, seuls quelques cas expérimentaux et numériques ont été effectués afin d'obtenir quelques lignes directrices d'étude.

1.8.1. Effet d'une rampe de débit

L'étude d'une baisse de débit massique s'avère difficile car elle s'accompagne d'une baisse de pression. Pour la compenser, la vanne de régulation se referme et perturbe alors l'analyse transitoire puisque aucun écoulement n'apparaît pendant plusieurs minutes. Cela perturbe notamment la thermique du système. La montée en pression du canal est d'autant plus longue que le débit est faible.

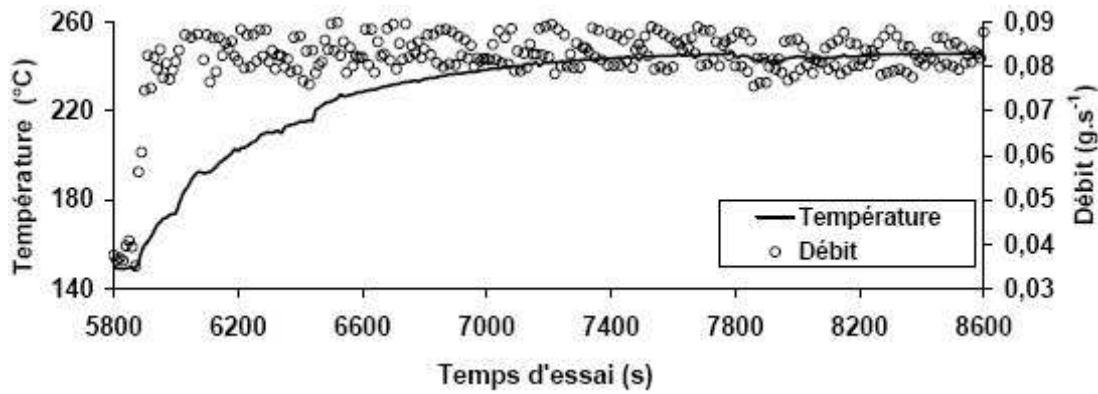


Figure 110. Relevé de température et débit du fluide dans le bloc-mesure avec rampe de débit à 5870 s.

Un essai a été mené initialement dans l'idée d'étudier l'effet d'un échelon de débit. Les conditions initiales sont de 60 bars, 650 °C, 0,04 g.s⁻¹. A un instant donné (5870 s sur la figure 110), le débit est doublé. Un échelon brusque est recherché mais le temps nécessaire pour que la pompe fournisse le débit supérieur voulu prend environ 40 s. Cela s'apparente donc plutôt à une rampe de débit. Dans cet intervalle de temps, la pression dans le circuit varie de 59,6 bars à 60 bars avant de se stabiliser. La température du fluide dans le bloc-mesure, initialement de 150 °C, croît d'environ 100 °C⁸³ en moins de 1000 s (Figure 110). Ce délai assez long est attribué, d'une part, à l'inertie thermique du bloc-mesure car le fluide se refroidit à son contact. D'autre part, les températures relevées dans le four diminuent de 10 à 15 degrés en près de 600 s et contribuent à ce délai assez long de stabilisation. Le taux de gazéification massique du fluide passe de 10 % en régime stabilisé à 0,04 g.s⁻¹ à près de 4 % au bout de 600 s environ. La flamme sur brûleur s'éteint dans l'intervalle de temps.

Le tableau 21 présente les compositions gazeuses mesurées en fonction du temps d'essai. Les fractions molaires sont celles dans le mélange complet, obtenues par celles relatives au gaz et multipliée par le taux de gazéification. La première et la dernière colonne correspondent aux cas stationnaires réalisés auparavant pour chaque débit constant. La première et la dernière colonne du régime transitoire correspondent aux états stabilisés, avant et après la rampe de débit. La température maximale mesurée dans le four est légèrement inférieure pour le cas stationnaire à 0,08 g.s⁻¹ par rapport aux autres cas. L'accord avec les cas stationnaires est jugé satisfaisant malgré quelques écarts thermiques et surtout chimiques

⁸³ En supposant un système du premier ordre, la constante de temps de l'échauffement du fluide est de 400 s. Pour un fluide de capacité thermique de 3500 J.kg⁻¹.K⁻¹, cent degrés correspondent à un flux de 35 W pour un débit de 0,1 g.s⁻¹, soit moins de 1 % de la puissance du four. Pour une décomposition à 100 %, l'effet endothermique est de l'ordre de 50 W pour un même débit et une enthalpie de réaction de 5.10⁵ MJ.kg⁻¹.

(pouvant atteindre 5 % en mole⁸⁴). Ces différences sont attribuées au réglage du débit et à la stabilité thermique des points de fonctionnement. Le taux de gazéification est également donné et présente un maximum à 30 % environ au cours du régime transitoire alors que son maximum en régime stationnaire est de l'ordre de 10 %. Cela montre la présence de phénomènes transitoires et justifie pleinement l'étude de cette dynamique. Cette augmentation de la quantité de gaz mesurée n'est peut-être pas représentative de la quantité de gaz produite. Il est possible que l'accroissement du débit massique entraîne plus rapidement les gaz vers la sortie. Cela doit alors s'accompagner ensuite d'une sortie réduite de gaz pour compenser celle massivement sortie avant. C'est effectivement le cas mais puisque le taux de gazéification diminue pour atteindre finalement un taux proche de zéro, il est difficile de savoir si cela n'est tout simplement pas dû à une diminution de la production de gaz. Le taux de gazéification du cas transitoire à 11000 s n'est pas en accord avec celui en stationnaire à 0,08 g.s⁻¹. Cela montre la précision relative de sa détermination pour des valeurs faibles.

	Stationnaire 0,04 g.s ⁻¹	Transitoire					Stationnaire 0,08 g.s ⁻¹
		5870 s	7090 s	7990 s	9170 s	11000 s	
Température maximale de four (°C)	647	656	646	644	644	644	620
H2	0,09%	0,05%	0,17%	0,09%	0,03%	0,00%	0,00%
CH4	1,83%	2,21%	1,42%	0,67%	0,14%	0,02%	0,03%
C2H4	0,87%	1,33%	0,55%	0,24%	0,03%	0,01%	0,02%
C2H6	2,11%	2,53%	1,29%	0,53%	0,08%	0,02%	0,05%
C3H6	1,66%	1,71%	1,07%	0,32%	0,04%	0,01%	0,03%
C3H8	1,63%	1,60%	1,06%	0,35%	0,04%	0,01%	0,03%
Taux de gazéification	10 %	10 %	30 %	14 %	3%	2 %	6 %

Tableau 21. Evolution transitoire des concentrations de composés gazeux dans le mélange complet pour une variation de débit, états stationnaires correspondants.

Les compositions molaires sont également représentées par la figure 111 pour le régime transitoire. Les données sont celles du tableau 21. Il faut noter ici que les composés recueillis liquides ne sont pas analysés puisque le fluide gazeux doit pouvoir être prélevé à tout instant.

⁸⁴ L'hydrogène étant à considérer avec précaution en raison des problèmes de fuite identifiés plus haut.

Il n'est pas possible avec le montage expérimental actuel d'avoir des échantillons liquides et gazeux en même temps. Si la concentration des espèces gazeuses diminue (Figure 111), ce n'est pas dû à la baisse du taux de gazéification mais bien à celle de la production des composés chimiques analysés. En effet, le débit de gaz et sa pression à travers la CPG sont relevés et maintenus constants par réglage d'une vanne et de celle de la sortie sur brûleur. Cet essai montre que le temps de stabilisation de la cinétique chimique est très long, plus d'une heure. Ce résultat est étonnant car les autres paramètres semblent stables en moins de 1000 s. Cela est en partie dû à l'utilisation d'un volume de séparation de phase. Celui-ci, évalué à moins de 50 ml pour cet essai, moyenne le gaz de pyrolyse et lisse ainsi les évolutions de composition. Il est probable qu'en réduisant ce volume, l'analyse chimique des gaz atteigne plus rapidement un équilibre. Cependant, le temps de séjour estimé, entre la sortie du four et la CPG, est de l'ordre de deux minutes, condenseur compris. Ceci n'explique donc pas complètement le délai constaté. Si l'écoulement s'avère être biphasique dans certaine partie du process, au moins en sortie de four, un glissement entre phase peut apparaître et perturber les analyses. Une accumulation de liquide dans les zones froides et basses du système peut aussi exister.

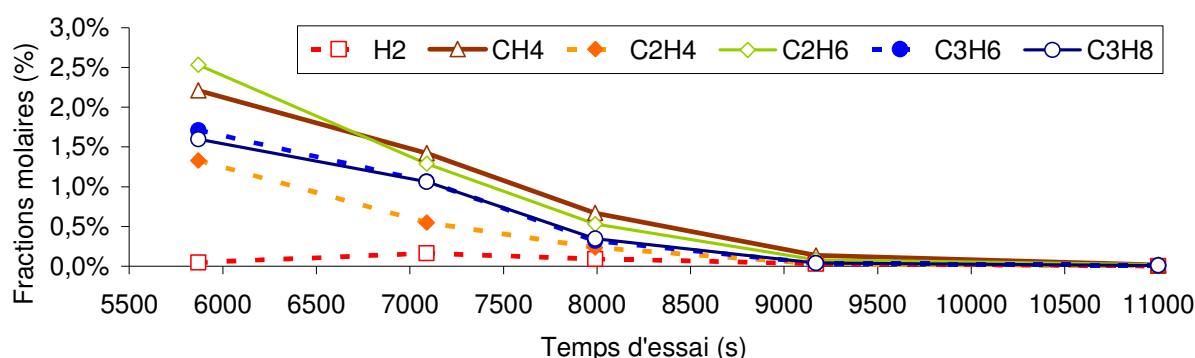


Figure 111. Evolution transitoire de la concentration des produits gazeux dans le mélange complet de pyrolyse après une rampe de débit.

1.8.2. Effet d'une rampe de température

Le temps de réponse du four en transitoire a été vu plus haut lors de sa caractérisation (chapitre 4, paragraphe 4.2). Pour une rampe maximum de $50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, environ dix minutes sont nécessaires pour obtenir une température stable dans le four, à moins de dix degrés près, après un incrément de 100°C .

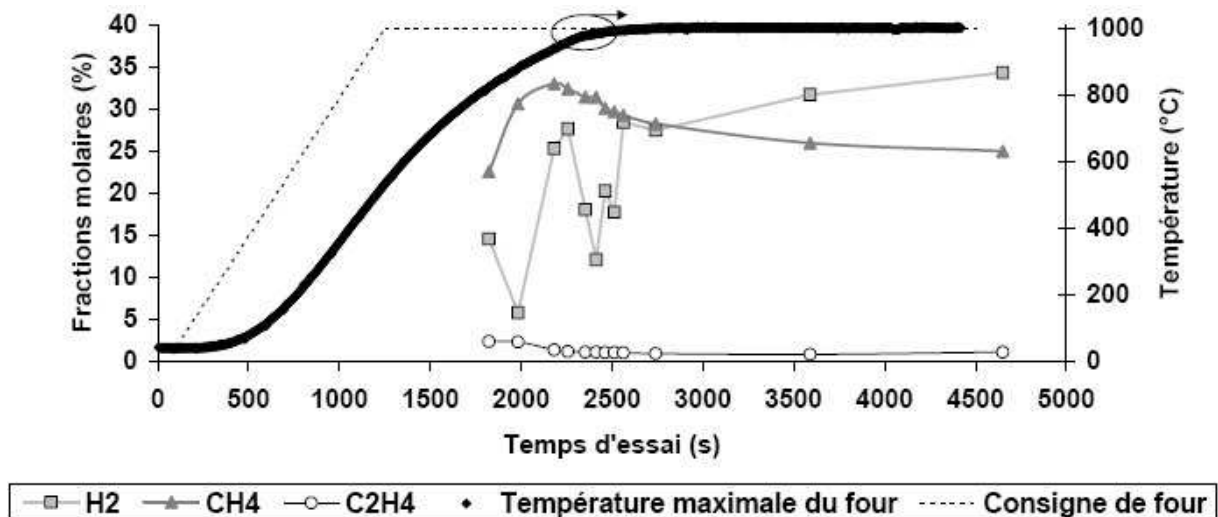


Figure 112. Evolution des concentrations en hydrogène, méthane et éthylène au cours de la montée en température du four en fonction du temps d'essai (40 bars, 0,025 g.s⁻¹).

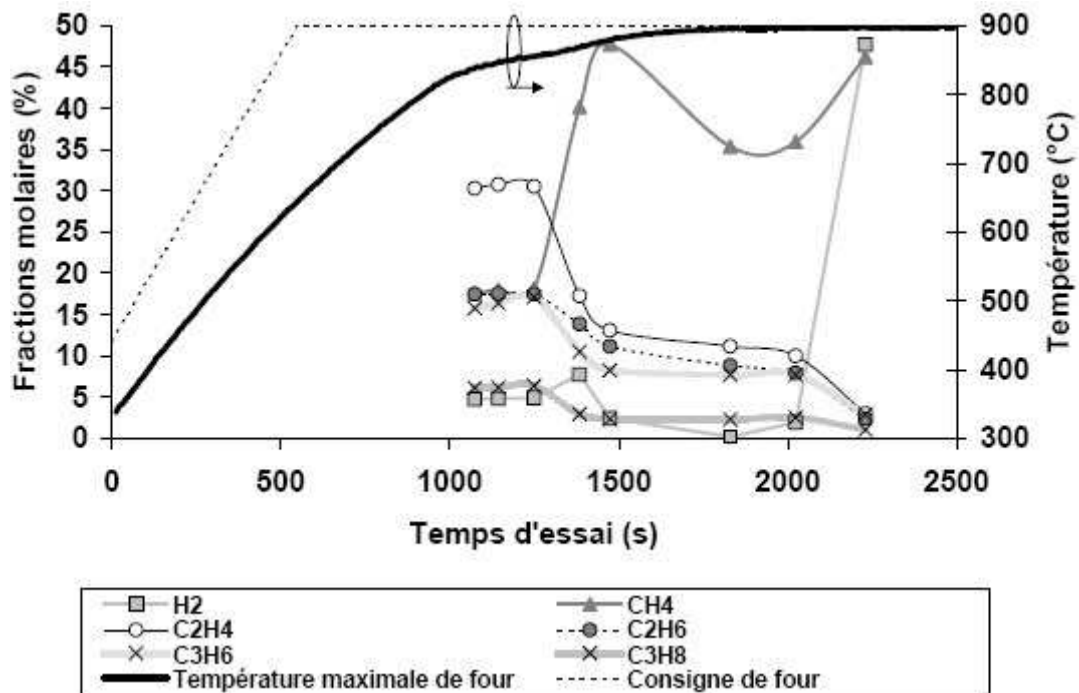


Figure 113. Evolution des concentrations gazeuses au cours de la montée en température du four en fonction du temps d'essai (10 bars, 0,1 g.s⁻¹).

Une analyse de composition gazeuse au cours d'une montée en température a été réalisée. La température du four, initialement à l'ambiante, est réglée à 1000 °C. La figure 112 montre que la stabilisation thermique est obtenue en 2500 s environ⁸⁵ tandis que la chimie tend à l'être vers 4500 s. Cet écart n'est pas imputable en totalité au volume de séparation des

⁸⁵ La constante de temps thermique pour un premier ordre est d'environ 1500 s.

phases liquide et gazeuse puisque le temps de séjour entre le four et l'analyse est évalué à deux minutes. Il n'est pas non plus dû aux transferts thermiques puisque ceux-ci ont une dynamique plus rapide, de l'ordre de 500 s. Il existe donc bien un certain retard des mesures chimiques par rapport à la dynamique thermique du four. Cela met en évidence la présence d'effets 2-D pour lesquels l'établissement de la cinétique est plus long en raison des gradients thermiques et de l'hétérogénéité de l'écoulement. Les variations de la concentration en hydrogène sont attribuées à l'étanchéité des boucles. Un autre essai confirme ce délai de stabilisation sur la cinétique chimique (Figure 113). Celui-ci est plus faible que pour une variation de débit.

2. Premières réflexions sur la formation de dépôt carboné

Les caractéristiques et les objectifs de l'expérimentation COMPARER nécessitent, comme en pétrochimie et dans les applications aéronautiques, des temps de fonctionnement de plusieurs heures ; à la différence du statoréacteur réel dont le temps de vol ne dépasse pas 20 minutes.

2.1. Etat des connaissances

L'origine du dépôt carboné et ses effets ont été mis en évidence au sein des premiers chapitres. La formation de coke est à distinguer de celles des suies qui apparaissent lors de la combustion incomplète d'hydrocarbures. Celle du goudron (pâteux) apparaît généralement avec celle du coke (solide). Si aucune distinction n'a été faite jusqu'ici sur le type de coke, il en existe pourtant plusieurs, notamment : catalytique, oxydant, pyrolytique, asphaltique ou de condensation. Pour chacun d'entre eux, le coke a une composition différente allant du carbone pur à des aromatiques à plusieurs cycles. Sa structure varie de l'agglomérat amorphe à celle de filaments ou de tube. La quantité de coke produite dépend des conditions du process.

Le cokage a été très largement étudié dans la littérature en raison de son implication dans les procédés pétrochimiques et de ses effets néfastes, bouchage hydraulique et isolation thermique de canalisations plus particulièrement. La formation du coke a été étudiée en paroi et dans l'écoulement pour les différents types existants [147]-[154] (pyrolyse hétérogène); de nombreuses publications en proposent une cinétique réactionnelle [155]-[158]. Des réactions complexes, comme celles de déshydrogénation, d'isomérisation et de cyclisation, interviennent notamment dans la pyrolyse d'hydrocarbure pour mener au cokage.

Cai *et al.* [155] proposent une étude appliquée du coke déposé lors du process de fabrication de l'éthylène. Ils analysent les deux "faces" du dépôt, celle en contact avec le milieu réactif et celle en contact avec le réacteur. Davantage de métal est retrouvé sur la première; la présence de poussières métalliques est avancée. Le coke catalytique, en forme de filaments, est le précurseur du dépôt carboné issu du coke pyrolytique (amorphe) car il offre une surface d'accroche et permet des réactions solide-gaz. La forme en filaments disparaît ensuite. Le coke formé par condensation dépend des composés pyrolysés dans l'écoulement et n'existe par exemple pas avec l'éthane tandis que dans les mêmes conditions, il apparaît avec des hydrocarbures lourds.

Doka Nassionou et al [159], tout comme Stair *et al.* [157], relèvent que le coke prend naissance dans les pores ouverts des supports de réaction tandis que Sholl et al [160], qui ont étudié l'effet catalytique du Nickel, mettent aussi en évidence l'impact de l'état de surface sur la formation du dépôt carboné.

De nombreux paramètres influants sont analysés comme la température de l'hydrocarbure [147] [157], sa pression [159], sa phase [152] [158], la nature du matériau du réacteur [147], le temps de séjour dans le process [147] [159] [157], la dilution du mélange et le taux de pyrolyse [147], la turbulence de l'écoulement [148], la présence d'impuretés dissoutes [161] la présence de zones "froides" permettant la condensation des espèces lourdes comme les HAP [148] [149] [150]⁸⁶. Il est fait état en référence [162] que plus la vitesse de chauffage du fluide est rapide et l'échauffement intense, moins il se forme de coke. Bien que la plupart des études montrent un taux croissant de cokage avec le temps de séjour, en conditions isothermes notamment, la référence [161] montre au contraire que si le temps de séjour est trop faible, le flux thermique appliqué au fluide ne permet pas de l'évaporer en totalité et le coke asphaltique est alors prépondérant. Cela reste toutefois limité à certaines configurations d'études.

Grace-Chan *et al.* [163] reportent des taux de cokage pour la vapeur d'éthane à 1100 K et 1 atm de $0,006 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sur un support en quartz contre $0,016 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sur un support en Inconel. Ces valeurs passent respectivement à $0,009 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $0,032 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour le propane. Shubo *et al.* [164] donnent un taux de cokage de 1 à $3 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (temps de séjour de 1 à 15 min) pour la pyrolyse du n-heptane à 740°C. Ils présentent ensuite un taux de décokage (de 0,3 à $1 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en balayant le système coké par de l'air chaud. Ceci est un

⁸⁶ La condensation de HAP favorise la nucléation des atomes de carbone.

exemple permettant d'illustrer le fait que les taux de cokage dans la littérature ne correspondent qu'aux cas d'étude présentés. Aucune valeur ni loi plus universelle n'existent clairement en fonction des conditions de fonctionnement.

Quelques études numériques apparaissent pour simuler et pour prévoir la formation de coke. Souza *et al.* [165] s'intéressent au coke asphaltique en utilisant sept pseudo-composés précurseurs. Le coke catalytique est traité par Quintana-Solórzano *et al.* [166] et celui pyrolytique par Schabron *et al.* [167]. Il est à noter que les travaux de Schabron *et al.* sur le coke sont nombreux et abordent plusieurs domaines (numérique, expérimental, métrologique). Peu de données existent sur le coke oxydant [168].

Des travaux concernant l'inhibition du cokage existent et sont de nature assez différente. Shubo *et al.* [164] privilégient l'ajout de substances comme le thiophène⁸⁷. Dieckmann et Moir [169] utilisent des ondes radiofréquences en dessous de 300 MHz.

Il est généralement constaté que la présence de Nickel, de Fer, de Chrome ou de Cobalt dans le matériau du réacteur accélère le cokage catalytique⁸⁸ tandis que celle du Titane, du Niobium, du Molybdène ou de l'Aluminium le ralentit.

2.2. Etude de la formation de coke sur le banc COMPARER

2.2.1. Apparition et détection en cours d'essai

La figure 114 montre deux configurations de tests pour lesquelles un bouchage complet du réacteur chimique a eu lieu. L'évolution des pertes de charge à travers le canal montre que la formation du dépôt carboné est localisée. La formation d'un premier bouchon augmente la pression en amont. Celle-ci parvient à évacuer le dépôt vers l'aval du canal où il s'agglomère probablement à d'autres en formation. La pression s'accroît à nouveau jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour évacuer le second bouchon. Cela a lieu plusieurs fois jusqu'au bouchage complet. Ce phénomène a déjà été repéré à la figure 93. La mise en évidence de "discontinuités" dans les pertes de charge montre que celles-ci sont singulières et non régulières.

La formation du dépôt n'est pas uniforme et se situe plutôt au niveau des points chauds. L'imagerie infra-rouge effectuée sur l'extérieur d'un réacteur coké juste après sa sortie du four

⁸⁷ De formule chimique C_4H_4S , le thiophène est un composé aromatique naturellement présent dans le pétrole, à quelques pour-cent. Sous forme liquide, il est incolore et présente une forte odeur.

⁸⁸ Ces ions métalliques sont dits faiblement coordonnés. Ils se lient facilement avec d'autres éléments ou molécules.

montre en effet un dépôt au centre du tube (zone chaude du four). Celui-ci est trahi par son effet isolant car la zone centrale est initialement plus chaude mais elle se refroidit pourtant plus vite. La présence de coke a été également constatée après essai au niveau des rétrécissements de section, accumulation de particules solides emportées par l'écoulement.

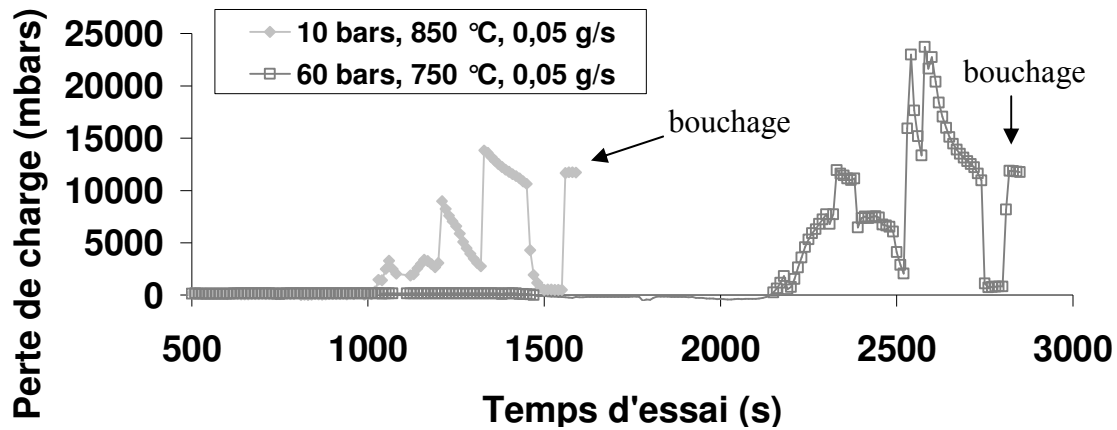


Figure 114. Mise en évidence de la formation localisée de bouchons de coke d'après les pertes de charge au sein du réacteur chimique pour deux configurations d'essais.

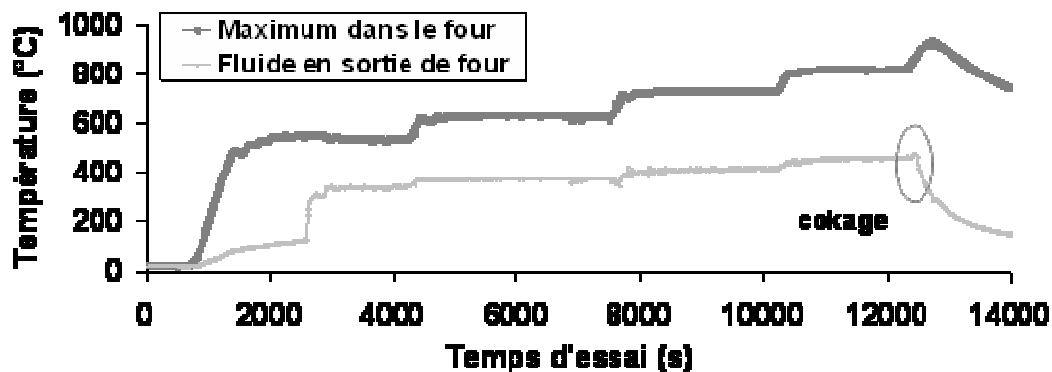


Figure 115. Diagnostic de l'apparition du coke par effet d'isolation thermique sur le thermocouple de mesure (cas d'essai présenté : 10 bars, 0,05 g.s⁻¹).

Il a été vu précédemment (Figure 93) que l'effet d'isolation du dépôt carboné pouvait être détecté par un capteur de température au sein de l'écoulement. Cela a été vérifié sur chaque essai pour lequel un bouchon de coke s'est formé et a provoqué ensuite le bouchage complet du canal (exemple figure 115)⁸⁹. Contrairement aux constatations précédentes, une perte de charge croissante a parfois été observée et peut donc expliquer cette chute de température. Ce n'est pas le cas pour tous les essais, cela dépend de "l'intensité" du bouchage.

⁸⁹ Cette figure permet aussi de constater que les points de fonctionnement sont bien stables en température.

Les deux phénomènes existent mais la rapidité du bouchage masque parfois le lent dépôt du coke sur le capteur (Figure 116). Il n'a pas été possible de mettre en évidence la déposition du coke le long du tube via son effet d'isolation. Celui-ci pourrait se traduire petit à petit par la diminution de la température du fluide. Une mesure au sein du réacteur chimique serait pour cela nécessaire. Ceci est difficile à mettre en œuvre compte tenu des fortes pressions et des températures élevées.

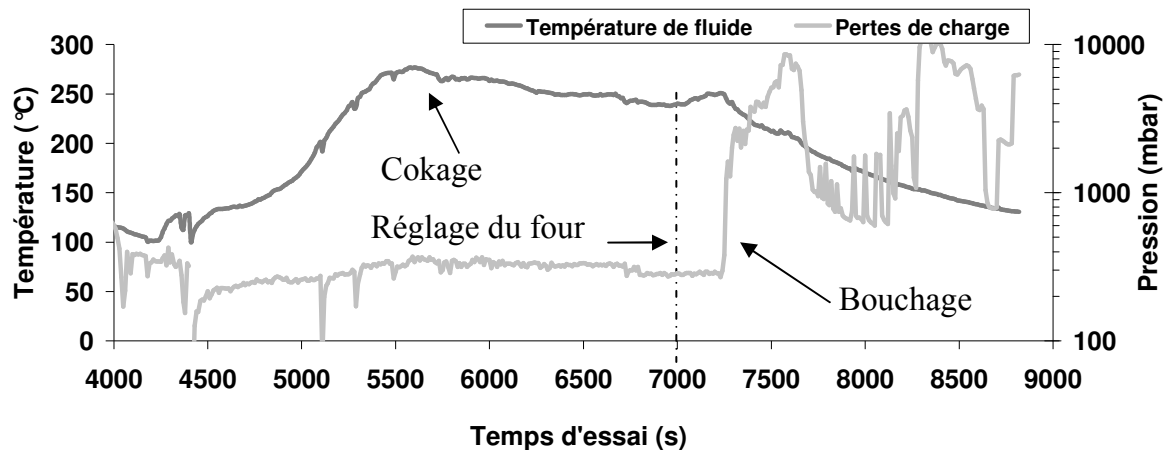


Figure 116. Stagnation des pertes de charge pendant l'apparition du cokage puis augmentation due au bouchage (60 bars, 0,05 g.s⁻¹, 650 °C à 750 °C).

2.2.2. Caractérisation postérieure et analyse chimique

Seul le coke issu de l'essai réalisé avec un acier standard, autre que 316 L, présente un aspect particulier de copeaux secs. Son épaisseur est estimée à 15 μm tandis que le taux de cokage pour cet essai est de 0,9 $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Pour les autres essais, le dépôt se trouve sous forme d'agglomérats friables, généralement durs mais parfois un peu pâteux et dans ce cas, avec une forte odeur, présence d'aromatiques et de goudrons. La masse volumique de chacun des dépôts a été évaluée sur trois échantillons respectifs. Elle est de 2039 kg.m^{-3} , 1504 kg.m^{-3} et 2107 kg.m^{-3} pour les copeaux contre 369 kg.m^{-3} , 311 kg.m^{-3} et 632 kg.m^{-3} pour les amas. Les valeurs moyennes sont conservées pour chacun des dépôts : 1883 kg.m^{-3} pour les dépôts obtenus avec l'acier standard et 437 kg.m^{-3} dans les cas de l'inox 316L. Le coke en amas présente donc une porosité de l'ordre de 80 %, en le supposant composé à 100 % de carbone pur, tandis que celle des copeaux est proche de zéro. La différence de cokage est attribuée aux effets catalytiques du tube puisque aucun réacteur autre que l'acier standard n'a présenté de tels copeaux de carbone.

L'analyse de composition des copeaux par EDS⁹⁰ montre que leur intérieur est composé de 100 % de carbone mais que l'extérieur, en contact avec la paroi du réacteur, en contient 90 % environ (le reste étant composé d'ions métalliques). Ce point est intéressant car il est en contradiction avec les conclusions de Cai *et al.* [155]. La présence de métaux sur la surface externe des copeaux de coke est attribuée ici à leur arrachage au moment du nettoyage du réacteur. L'homogénéité de ces dépôts solides a été vérifiée par trois analyses. La présence de Fer, de Molybdène et de Manganèse est détectée sur l'extérieur des copeaux mais aucune trace de Chrome ou de Nickel n'a été décelée.

L'analyse des agglomérats montre une forte teneur en Chrome (jusqu'à 13 % en masse pour 80 % de carbone) et du Nickel est présent en faible quantité (moins du pour-cent). Cela reste conforme à un acier inox. La quantité de Fer est de 4 % en masse, pour 94 % de Carbone. Une forte hétérogénéité des agglomérats a été constatée, probablement en raison de leur mode même de formation. De l'oxygène a été détecté mais il est attribué à l'oxydation des métaux contenus dans les prélèvements⁹¹. D'autres "impuretés" ont été décelées, comme du Calcium, du Silicium, de l'Aluminium. Elles sont attribuées à des contaminations par l'environnement extérieur et par l'expérimentateur bien que Cai *et al.* [155] en relèvent également sans leur attribuer d'origine particulière.

Un essai a été mené à froid sur un tube en acier 316L coké "bouché" afin d'évaluer la perméabilité du coke. Cela a été entrepris avec du n-dodécane afin de monter plus haut en pression mais cela pourrait l'être avec un gaz. Pour cela, le tube est monté successivement à trois pressions amont (10 bars, 30 bars et 50 bars) et trois réglages de pompe, donc trois débits (17,9 mg.s⁻¹, 61,0 mg.s⁻¹ et 90,7 mg.s⁻¹). Il s'avère qu'à une pression donnée, correspondent un débit et une perte de charge (Figure 117). La droite de régression donne un coefficient directeur qui peut être relié à la perméabilité du bouchon. En utilisant la loi de Darcy,

$$\dot{m}_w = \frac{\Delta P \times \frac{\kappa}{e_w} \times A_w}{\frac{\mu}{\rho}} \text{ d'après le paragraphe 2.7.4. du chapitre 3, le rapport de la perméabilité sur}$$

l'épaisseur du bouchon $\frac{\kappa}{e_w}$ est évalué à $2,3 \cdot 10^{-12}$ m. Pour une épaisseur de coke arbitraire de 5 mm, la perméabilité du dépôt carboné est de $4,6 \cdot 10^{-8}$ m². Cette valeur est à comparer à celle

⁹⁰ Spectroscopie d'Energie Dispersive. Cette méthode détermine la composition d'un matériau à l'échelle microscopique par analyse d'une petite surface.

⁹¹ Quelques mois se sont écoulés entre les essais et les analyses.

de la paroi poreuse du moteur, bien inférieure à 10^{-15} m^2 . Il est probable que le coke in situ n'ait alors pas la porosité estimée des amas récupérés après essai mais plutôt celle des dépôts secs en copeaux, proche de zéro.

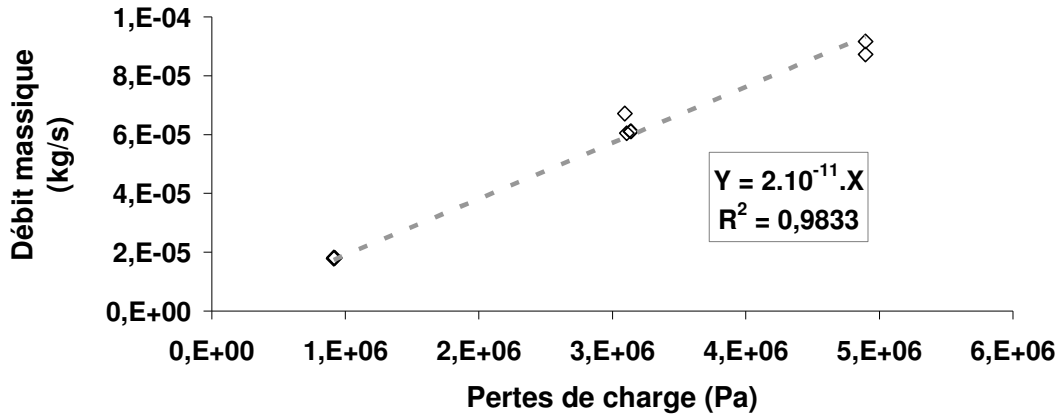


Figure 117. Relation linéaire entre les pertes de charge provoquées par le coke et le débit de fluide froid.

2.2.3. Imagerie

De l'imagerie par Microscope Electronique à Balayage (MEB) (LEO, modèle 1455 VP) a été réalisée sur les deux types de dépôts identifiés (Figure 118). Le dépôt aggloméré (Figure 119) ne permet pas de comprendre le mode de cokage. Celui-ci semble désordonné alors que la stratification de l'écoulement aurait laissé penser le contraire. En revanche, l'analyse des copeaux donne davantage de renseignements.

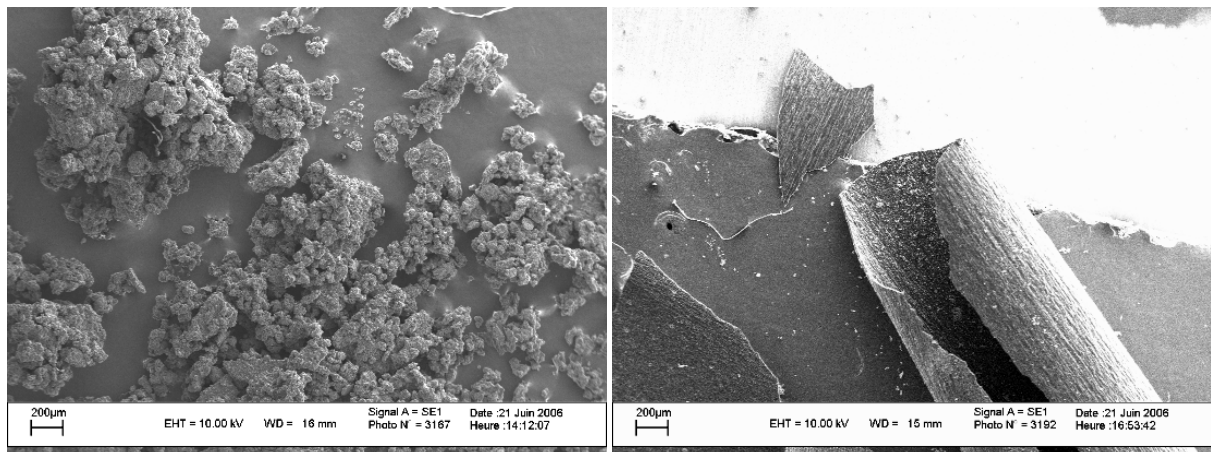


Figure 118. Imagerie sur le coke aggloméré (à gauche) et en copeaux (à droite).

L'extérieur du copeau obtenu sur un acier non inoxydable (Figure 120a) présente des stries, probablement celles du réacteur, caractéristiques des tubes obtenus par étirement. Cela montre à quel point le dépôt adhère aux parois. Les points apparaissant blancs sont des amas de carbone pur. Ce sont eux qui permettent de comprendre le mode de formation du coke. En

effet, l'intérieur du copeau (Figure 120b) est parsemé de ces amas de toutes tailles. Des stries sont encore visibles, signe de la faible épaisseur du dépôt. La vue rapprochée (figure 120c) montre des sphères blanches de dimensions variées, de 300 nm à près de 2 μ m de diamètre. La figure 120d montre l'agglomération de certaines de ces sphères de carbone. L'imagerie est qualitativement en accord avec les estimations de masse volumique des dépôts puisque celui aggloméré semble faible et donne une masse volumique inférieure à celle des copeaux durs d'apparence et proche du carbone pur.

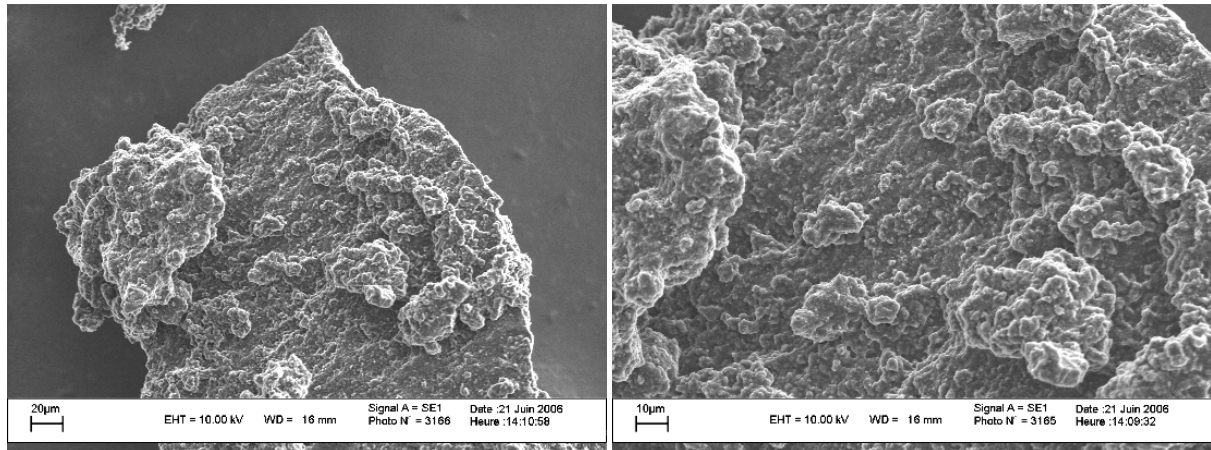


Figure 119. Imagerie au Microscope Electronique à Balayage du dépôt aggloméré.

La formation du dépôt carboné semble donc débuter par le rassemblement d'atomes de carbone en de petites entités sphériques qui grossissent au fil de l'écoulement. Celles-ci coalescent souvent avec d'autres et des amas plus lourds se forment. Ces derniers ne sont alors plus entraînés par l'écoulement et se déposent sur le tube. Ils adhèrent aux parois selon la rugosité locale et créent des points d'ancrage pour les autres agglomérats. Une couche se développe ainsi dans le réacteur chimique. Il a été vu (Figure 114) que des amas se forment puis se détachent sous la pression du fluide. Cela correspond à ce qui vient d'être décrit quant à la formation du coke. Il n'a pas été possible de savoir si le dépôt de coke se forme de façon homogène dans une section droite du canal ou si la gravité joue un rôle. Dans ce dernier cas, le dépôt devrait être plus important sur la partie inférieure du réacteur.

La description, qui est faite ici, du mode de formation du coke permet d'expliquer pourquoi les écoulements turbulents semblent engendrer moins de dépôt carboné. En réalité, il est probable que des entités sphériques se forment mais elles ne se regroupent pas en amas suffisamment lourds pour se déposer sur les parois. La nucléation est d'autant plus facile que le milieu est stable (à basse vitesse d'écoulement). Les entités ne peuvent pas former de bouchons car elles n'ont pas la taille suffisante. Elles sont alors évacuées avec le fluide

pyrolysé. La chromatographie en phase gazeuse n'étant pas conçue pour identifier directement ces particules, il n'a pas été possible de les analyser. Seul le séchage du prélèvement suivi d'une analyse par chromatographie avec sublimation de l'échantillon solide peut permettre d'identifier la présence de carbone, donc d'amas. Ceci est intéressant pour des écoulements, même très turbulents, ne présentant *a priori* aucun dépôt de coke. En revanche, si les dépôts formés sont goudronneux, il doit être possible de les suivre directement par CPG.

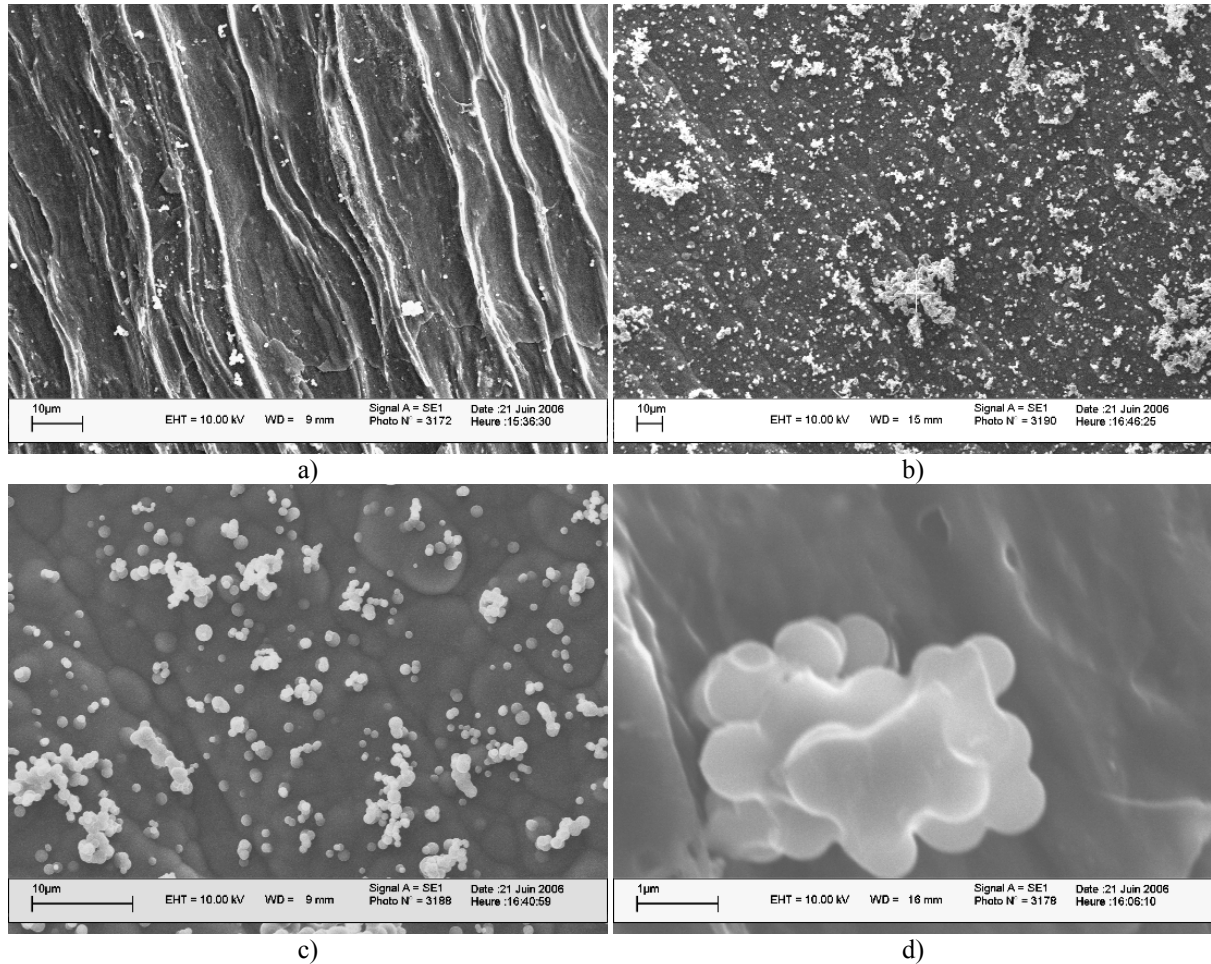


Figure 120. Imagerie de l'extérieur du copeau en contact avec le réacteur (a) et grossissements successifs de son intérieur : (b) à (d).

2.3. Facteurs influants

Les paramètres suivants ont été identifiés comme influençant la formation du coke et sont étudiés dans le présent paragraphe :

- œ Densité de flux thermique appliquée au fluide et température de paroi,
- œ Pression du fluide dans le réacteur,
- œ Temps de séjour dans le réacteur chimique,
- œ Temps d'essai et quantité de fluide utilisée pour cela,

- œ Régime d'écoulement dans le réacteur,
- œ Nature du matériau du réacteur chimique,
- œ Impuretés dissoutes dans le fluide initial.

Des relations générales entre les facteurs identifiés et la formation du coke ont été recherchées malgré l'accumulation hétérogène du dépôt carboné le long du réacteur qui rend l'exploitation des données plus difficile. Il est supposé ici que la masse de coke mesurée est représentative du dépôt. Si des goudrons sont formés, ils sont évacués lors du nettoyage du réacteur chimique par l'acétone et l'air comprimé. Ils ne peuvent donc pas participer à la pesée. En revanche, du coke solide mal accroché aux parois peut aussi être évacué, tout comme il peut être transporté en aval du circuit par l'écoulement au cours des essais. La pesée du réacteur permet d'accéder à la masse du dépôt. La prise de masse par oxydation du réacteur a été montrée inférieure au seuil de mesure par la balance, même après un essai à vide de trois heures. Deux balances SARTORIUS (30 g max à 0,01 mg ou la BP61S, 61 g à 0,1 mg) et une OHAUS (présentée plus haut) sont disponibles.

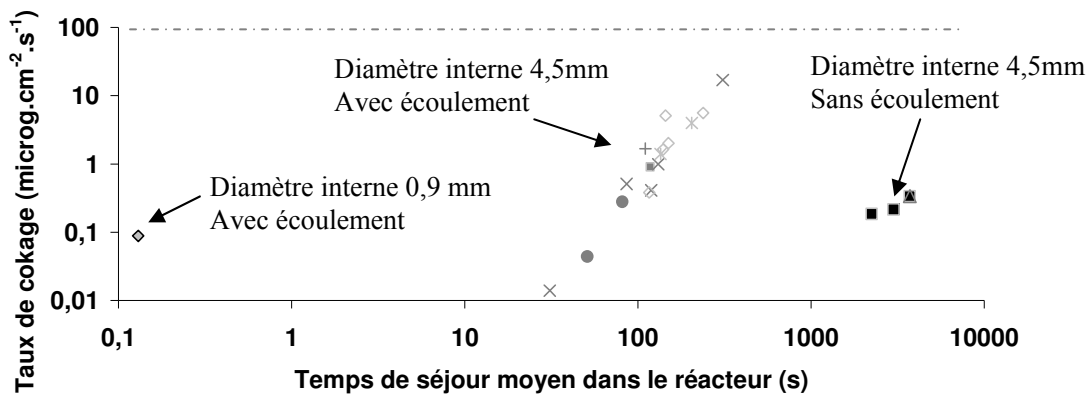


Figure 121. Effet du temps de séjour dans le réacteur sur la formation du coke (tube en acier 316L).

Un taux de cokage est souvent utilisé pour quantifier la formation de coke, il s'exprime en $[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$. La figure 121 présente ce taux de cokage pour tous les essais menés sur le banc COMPARER en fonction du temps de séjour estimé au sein du réacteur. Une relation linéaire en échelle logarithmique apparaît. Cela montre la forte dépendance du cokage vis à vis du temps de séjour. Cependant, deux configurations se distinguent des autres. La première correspond à un même tube que celle principale d'étude mais le fluide est quasiment statique dans le canal, temps de séjour de l'ordre de 3000 s. Des hétérogénéités thermiques apparaissent par absence de convection forcée. Ceci explique le taux de cokage inférieur à ceux en écoulement. La seconde configuration a été étudiée avec un tube de diamètre interne

0,9 mm, temps de séjour de l'ordre de 0,1 s. Cela montre qu'au moins un autre facteur secondaire influe sur le cokage. Cela peut être la surface d'échange avec le tube ou bien la section de passage, donc la dynamique de l'écoulement.

Les taux moyens de cokage observés sur l'expérimentation COMPARER sont de l'ordre de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ contre une valeur fixée arbitrairement à $0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le code RESPIRE (paragraphe 2.7.5., chapitre 3).

Il a été vu plus haut (paragraphe 1.) que la formation de méthane était liée à la dégradation du n-dodécane et pouvait en être un indicateur. Il a aussi été évoqué le lien entre le méthane, sur-hydrogéné vis à vis du n-dodécane, et le coke sous-hydrogéné. La production du méthane dépend de la température appliquée au fluide. La figure 122 présente une relation entre la masse de coke déposée et la production de méthane, intégrée selon la température maximale mesurée dans le four. Pour cela, la fraction molaire de méthane relative au gaz a été tracée selon la température puis intégrée. Seul l'essai avec l'acier oxydable standard, différent de l'acier 316L habituel, se démarque de la tendance linéaire de l'ensemble des autres essais. Cela montre l'importance de l'effet catalytique dans la chimie de la pyrolyse.

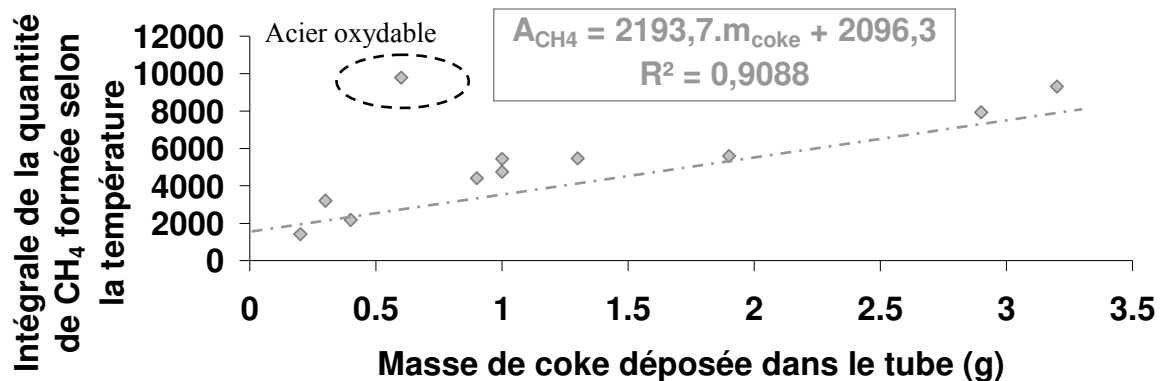


Figure 122. Fraction molaire de CH₄ intégrée par rapport à la température maximale mesurée. Relation avec le dépôt solide carboné mesuré. Mise en évidence d'effet catalytique : acier 316L et acier ordinaire.

La masse de fluide utilisée au cours de l'essai semble logiquement influencer sur la quantité de coke recueillie; le temps d'essai également. De plus, la décomposition du n-dodécane dépend de la température; la formation de coke également. Et plus le fluide séjourne dans le canal, plus il est possible qu'il forme un dépôt carboné. Ces impressions ont conduit à tracer la figure 123. Une relation linéaire en échelle semi-logarithmique est considérée. La précision des barres d'erreur est de 10^{-3} . Il est important de préciser que les pesées de coke ont été réalisées par une balance d'une précision de 0,1 g. Cela pourrait entraîner respectivement une erreur de 3 % à 50 % sur les pesées maximale et minimale réalisées sur le dépôt carboné.

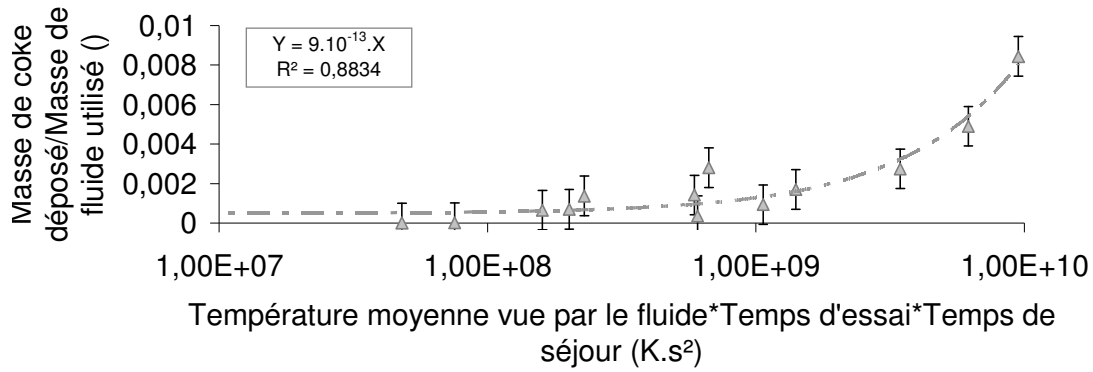


Figure 123. Relation entre la quantité formée de dépôt carboné, la masse de fluide utilisé, le temps d'essai, le temps de séjour et la température appliquée au fluide. Précision des barres d'erreur : 10^{-3} .

3. Validation du code RESPIRE, comparaison aux données expérimentales.

3.1. Validation préalable du code

Compte-tenu du travail important de publication réalisé au cours de cette thèse sur la modélisation numérique, il sera ici fait référence aux articles pour synthétiser la validation de RESPIRE. Celle-ci a précédé toute utilisation du code afin d'en connaître les limites. Les résultats numériques sont présentés graphiquement au paragraphe 3.2. et donnent lieu à une comparaison avec les données expérimentales obtenues sur le banc COMPARER. Seule la partie du canal de refroidissement a été traitée, aucune donnée sur la chambre de combustion n'étant directement exploitable à ce stade du projet. Les validations sont abordées ici point par point en différenciant chaque particularité (stationnaire, transitoire, hydraulique, thermique, chimique).

Des points de validation, communs à RESPIRE et à NANCYNETIK, ont déjà été présentés dans le chapitre 2. Le calcul de la masse volumique varie, vers 900 K, entre 25 kg.m^{-3} pour le code et 75 kg.m^{-3} pour les données de référence mais l'écart généralement constaté sur une gamme de 300 K à 1500 K est de l'ordre de 10 %. Cette validation a fait partie de deux communications nationales [59] [60]. La capacité thermique isobare du mélange est traitée de la même façon que celle employée par le solveur cinétique, avec quelques améliorations supplémentaires (paragraphe 3.4., chapitre 2). La validité de son calcul est liée à celle des tables utilisées, ce point a été présenté dans une communication nationale [60]. L'hydrogène n'est pas pris en compte dans le calcul de la conductivité thermique et de la viscosité dynamique. Sa faible influence, même pour une concentration molaire de 80 % dans le mélange, a déjà été montrée aux paragraphes 3.5.4 et 3.6.3., chapitre

2. L'écart maximum constaté entre la conductivité thermique calculée et celle de la littérature est d'un facteur 3 pour certaines espèces. La pertinence des résultats est liée à l'utilisation de facteurs tabulés, propres à chaque espèce. La précision de la méthode de Guo *et al.* augmente avec la température mais diminue avec la pression. Si la viscosité dynamique présente au maximum des écarts d'un facteur 10, pour certains composés, par rapport aux données bibliographiques, l'écart moyen est généralement de 20%. Ces validations ont fait l'objet de plusieurs communications [47] [170].

Des cas simples ont été calculés en régime stationnaire puis transitoire afin de valider, souvent indépendamment, chaque partie du canal. Le calcul des transferts thermiques dans les parois a été effectué grâce à une comparaison avec des calculs analytiques et numériques en transitoire [171]. Une précision de 2 % sur les températures atteintes dans une plaque plane soumise à un échelon de flux thermique est obtenue. L'évolution temporelle est en très bon accord. Pour une autre configuration d'étude basée sur une comparaison numérique, la conduction dans le matériau soumis à un profil temporel variable de flux thermique présente cependant un décalage de l'ordre de la seconde [171]. L'utilisation d'une température moyenne dans la paroi est mise en cause. La résolution en bi-dimensionnel de l'équation de la chaleur serait préférable dans l'épaisseur de la paroi.

Les transferts thermiques en régime stationnaire ont été ensuite validés sur un canal refroidi complet [114] [172] par comparaison à des calculs Navier-Stokes 2-D sous CFD-ACE [173]. L'utilisation de corrélations semi-empiriques pour le calcul des échanges convectifs et la présence d'effets 2-D au sein du canal confirment les limites du code RESPIRE, tout comme celles de NANCYNETIK. Cependant, l'écart relevé est inférieur à 2 % sur les températures de paroi et inférieur à 15 % sur celles du fluide. La conservation du flux thermique est vérifiée. Un rapport 10 sur le pas d'espace, de 5 mm à 50 mm, résulte en un écart inférieur au degré. L'étude du pas temporel, qui dépend du pas d'espace, est plus difficile car un critère de stabilité doit être respecté. Afin de bien traiter l'écoulement, il est impératif qu'une particule ne parcourt pas plus d'une maille entre deux pas de temps consécutifs. Pour cela, le pas temporel est réglé pour que le temps de séjour du fluide dans une maille de calcul soit au moins deux fois inférieur à celui-ci. Un pas de temps trop grand peut entraîner rapidement la divergence du calcul.

Une validation supplémentaire sur l'aspect thermique en régime stationnaire [40] a été possible grâce à une expérimentation de l'ONERA, partenaire de MBDA-France [40] [56]. Un

très bon accord a été trouvé sur les températures de fluide, écart inférieur à 10 %, malgré des effets 2-D évalués ensuite par CFD à plus de 40 K.

Le régime hydraulique à l'état stationnaire a été validé numériquement [174] grâce au code NANCYNETIK. Les écarts, inférieurs à 10 %, sont dus aux transferts de chaleur qui diffèrent jusqu'à 25 % en raison du flux thermique incident supposé constant, utilisé comme condition aux limites et difficile à gérer sous NANCYNETIK.

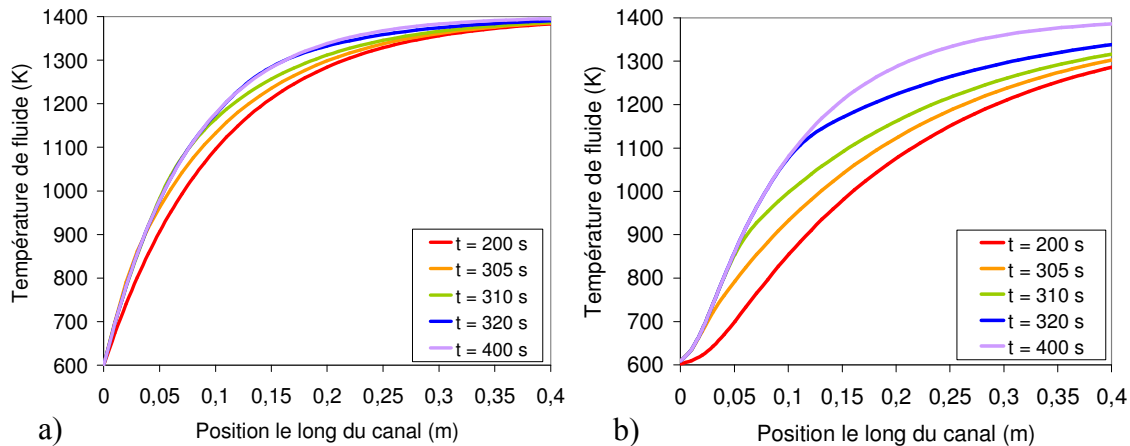


Figure 124. Evolution transitoire de la température de fluide le long du canal au cours d'un échelon de débit: RESPIRE 1-D (a) et CFD-ACE 2-D (b).

Une validation de l'écoulement hydraulique en régime transitoire a été menée avec un fluide incompressible [114] par comparaison à un calcul numérique 2-D. L'accord observé est excellent. Lorsque le débit massique de fluide entrant est divisé par deux, la même évolution du débit est constatée tout le long du canal. Un autre cas de validation a été conduit [114] par comparaison à des données numériques sur un canal complet en transitoire. L'évolution temporelle est tout à fait satisfaisante et les écarts thermiques sont ceux déjà identifiés sur les cas stationnaires correspondant et abordés juste avant. Les effets thermiques 2-D sont importants. La différence est amplifiée dans la première partie du canal car la variation de débit choisie est à la fois brutale et très importante (échelon d'un facteur 2). Les courbes comparant l'évolution transitoire du profil thermique du fluide le long du canal sont données pour RESPIRE et CFD-ACE à la figure 124 [114] [172].

Un cas complet transitoire d'un canal refroidi a été validé [171] [174] par des données expérimentales propres à MBDA-France. Un panneau PTAH-SOCAR est alimenté alternativement par de l'air chaud et du kérosène chaud. Les paramètres d'entrée du fluide varient au cours de l'essai (débit massique, pression, température, nature du fluide). La durée totale simulée est de 160 s. Le comportement thermique s'est révélé en bon accord, 10 %

d'erreur maximum, alors que de nombreux phénomènes ne peuvent être pris en compte par la simulation, comme le support du canal refroidi à l'eau ou la présence de singularités géométriques proches des points de mesure. Aucune donnée hydraulique ne permet de clairement valider ce point mais la bonne adéquation des profils thermiques, liés aux échanges convectifs, ne peut être obtenue que pour une dynamique de fluide respectée. Cela permet d'être confiant sur le comportement du code en mécanique des fluides, en transitoire et dans une configuration réaliste (composite C/SiC avec entretoises).

Enfin, la validation de la cinétique chimique a été menée par comparaison à des données expérimentales obtenues sur le banc COMPARER [114]. Les écarts sont réduits à quelques pour-cent molaires, ce qui représente malgré tout jusqu'à 25 % d'erreur relative pour certaines espèces. Cela est principalement attribué au manque d'informations sur les essais utilisés à ce moment du projet, débit massique précis et profil de température de chauffe notamment. D'autres données expérimentales⁹² provenant du CIAM de Moscou (Russie) ont été utilisées en stationnaire pour valider la cinétique chimique du code RESPIRE [59]. Un très bon accord a été trouvé excepté sur l'éthylène et l'éthane dont les concentrations semblent inversées. Une coquille sur les données d'origine pourrait *a priori* expliquer cela.

La conservation du débit massique a été vérifiée par comparaison du débit sortant sur celui entrant au cours de la totalité de l'essai. L'écart maximum relevé est de l'ordre de 1 %.

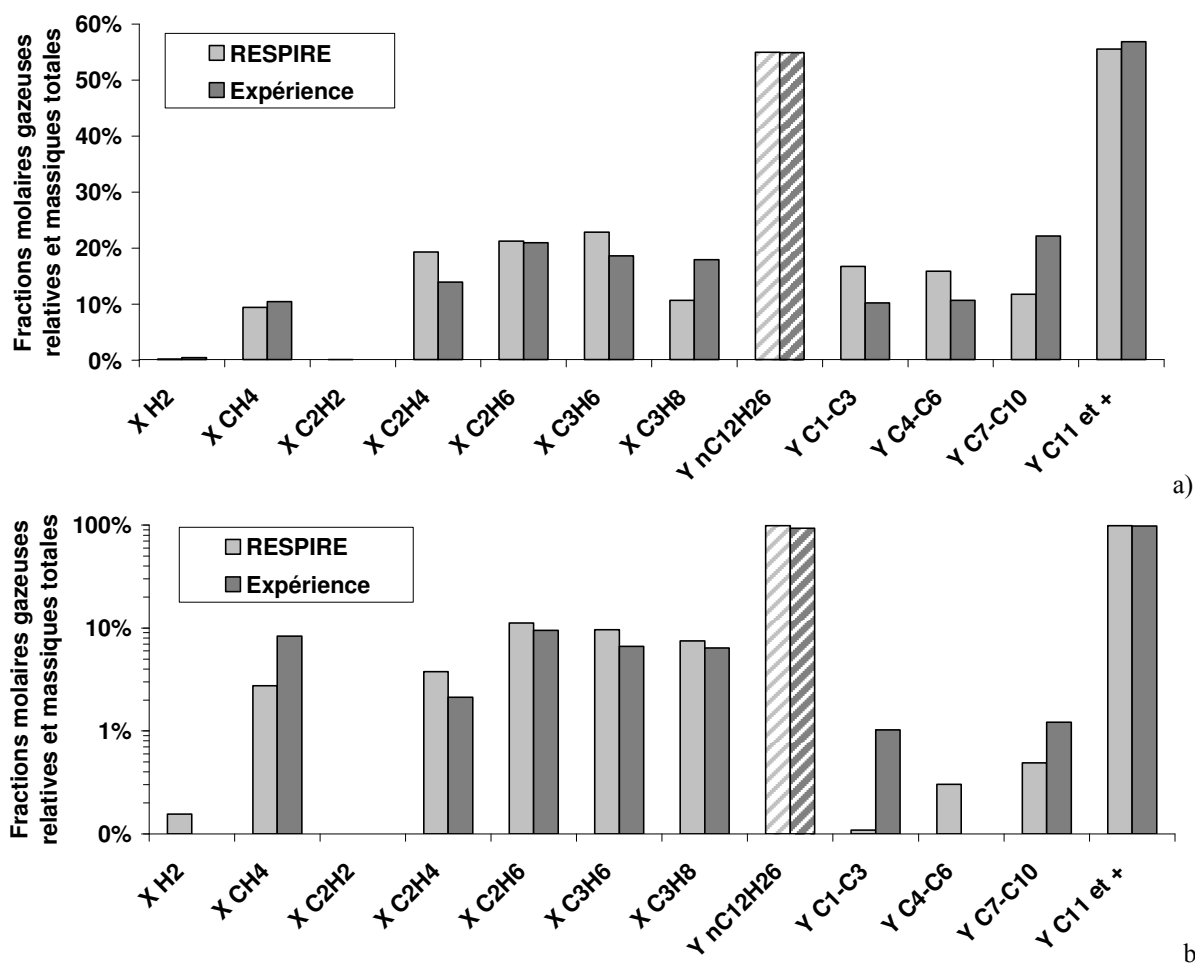
3.2. Etude paramétrique

L'étude paramétrique complète réalisée expérimentalement sur le banc COMPARER a été menée sous RESPIRE pour une configuration de type tube. La comparaison des données est menée principalement sur les compositions chimiques des produits de pyrolyse. Le profil de température dans le four est utilisé comme condition initiale. Le fait d'avoir installé le débitmètre Coriolis en aval du circuit ne permet pas d'en utiliser les données car celles-ci ne sont plus fiables pour les décompositions avancées. Comme il a été vu en annexe 16, le débit réglé sur la pompe n'est pas suffisamment précis pour s'en servir dans l'exploitation des essais. Les thermocouples relèvent une température qui est considérée être celle du tube de travail rayonnant sur le réacteur chimique. Les échanges pris en compte sont uniquement radiatifs avec le code RESPIRE. La convection dans le système four-air-réacteur est négligée. Il a été vu au paragraphe 2.5. du chapitre 3 que le facteur de forme sous RESPIRE pour les échanges

⁹² Celles-ci ont été obtenues sur un montage ne faisant pas partie du projet COMPARER.

extérieurs est de 1. Or pour deux tubes cylindriques concentriques, ce qui est le cas d'un réacteur chimique tubulaire inséré dans le tube de travail, la chaleur échangée par rayonnement est donnée par la relation (5.9) [175]. Pour une émissivité du tube de travail de 1, ce qui est le cas ici, cette expression devient celle résolue par RESPIRE pour un facteur de forme égal à 1. Ceci permet d'appliquer RESPIRE sans devoir déterminer ce facteur.

$$\Phi = \frac{\sigma \cdot A_{\text{réacteur}} \cdot (T_{\text{réacteur}}^4 - T_{\text{tube_travail}}^4)}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{réacteur}}} + \frac{A_{\text{réacteur}}}{A_{\text{tube_travail}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{tube_travail}}} - 1 \right)} \quad (5.9)$$



L'étude paramétrique permet tout d'abord de valider l'aspect réactif. La figure 125 présente deux exemples, en échelle semi-logarithmique ou linéaire, avec les fractions molaires relatives aux gaz et celles massiques dans le mélange complet. Le même axe des ordonnées est utilisé à cet effet. Les écarts maximaux constatés sur toutes les configurations d'essais atteignent parfois 6 % à 7 % en molaire, sur C₃H₈ sur la figure 125a par exemple, ce qui représente presque un facteur 2 sur la concentration. De plus, le mauvais comportement de

RESPIRE sur l'hydrogène peut, en fait, être dû à une mesure expérimentale erronée due aux fuites du système. La fraction massique des gaz (C_1 - C_3) dans le mélange complet sur la figure 125b donne une erreur d'un facteur 10 mais qui reste en fait inférieure à 1 % de fraction dans le mélange. Les écarts sont principalement dus à la tabulation du profil thermique dans le four et à l'approximation du débit par une valeur constante. Quelques dizaines de degrés peuvent expliquer les différences. Ces résultats restent assez satisfaisants compte-tenu de la reproductibilité des mesures expérimentales, parfois de quelques pour-cent molaires selon la stabilité du point d'étude. Les effets 2-D, déjà évoqués plus haut, jouent probablement un rôle. La prise en compte, par le code RESPIRE, de la convection naturelle, dans les échanges thermiques, et de la gravité, dans le bilan de quantité de mouvement, vise à corriger cela. La figure 125 en est un exemple. RESPIRE permet aussi de confirmer l'influence des différents paramètres comme la pression qui contribue quelque peu à accroître l'avancement de la pyrolyse.

La figure 126 permet de comparer les données numériques de RESPIRE à celles déjà abordées par la figure 108. Ces courbes ont également été tracées en fonction du débit de fluide, de la pression, du temps de séjour. Mais aucune tendance générale nette ne s'en dégage. La difficulté rencontrée pour exploiter les données expérimentales s'explique par le manque d'informations précises. L'intérêt de l'outil numérique s'exprime ici. Ainsi, il a été calculé l'intégrale de la température du fluide en fonction de la distribution du temps de séjour dans le réacteur. Ce paramètre sera dénommé comme étant la charge thermique appliquée au fluide. Il correspond à l'aire de la courbe représentant la température du fluide en fonction du temps. Le temps de séjour varie selon le débit massique, la section de passage mais également selon le flux thermique imposé. La figure 127 distinguant les débits massiques surfaciques a été obtenue numériquement en divisant le taux de gazéification par celui de pyrolyse. Quand ce rapport tend vers 1, le taux de gazéification est égal à celui de pyrolyse, ce qui correspond à la droite de pente unitaire matérialisée par la série expérimentale 1 sur la figure 126. L'effet de la pression n'est pas pris en considération sur la figure 127 car celui-ci semble négligeable. Pour une configuration donnée, le taux de pyrolyse se rapproche du taux de gazéification à mesure que la charge thermique appliquée au fluide diminue. Cependant, cela pose le problème de la façon dont cette charge est appliquée au fluide.

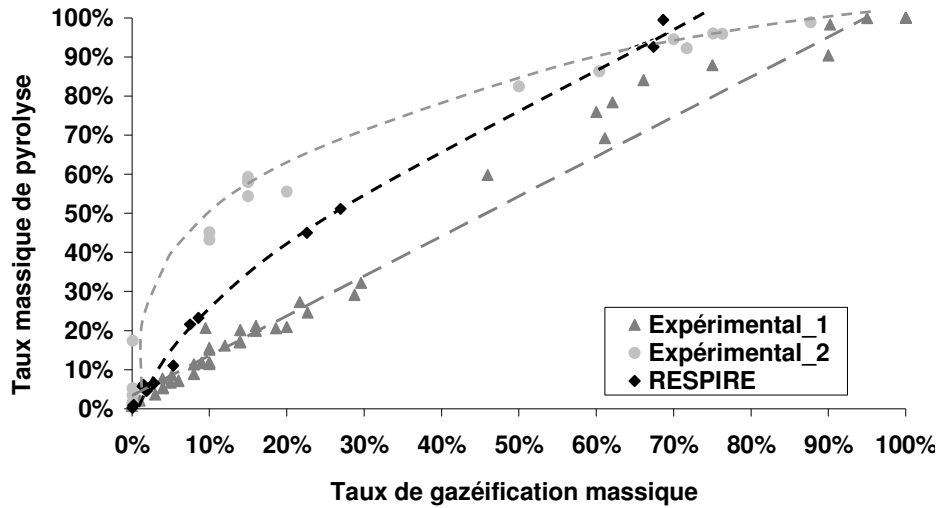


Figure 126. Comparaison de RESPIRE aux données expérimentales (temps de séjour de 15 s à 150 s quelle que soit la série graphique).

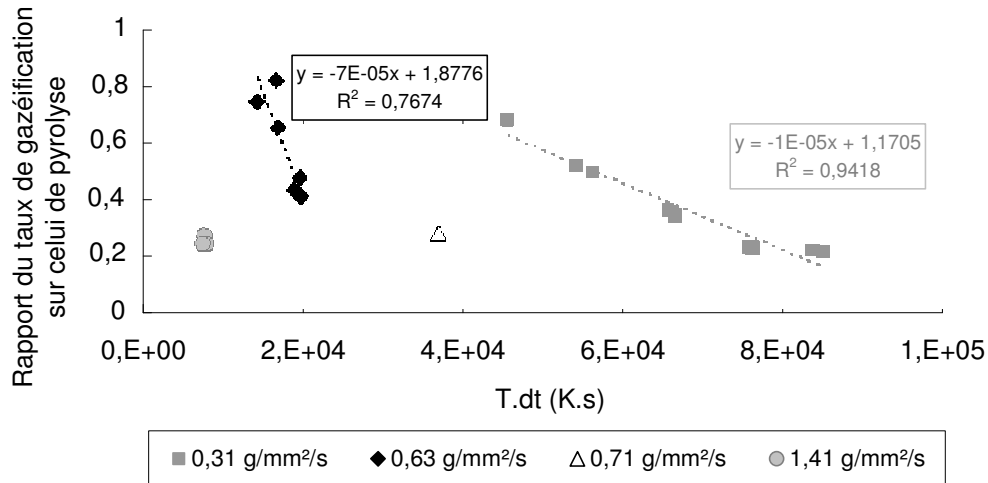


Figure 127. Rapport des taux de pyrolyse et de gazéification selon les configurations d'essais.

Pour une même valeur de charge thermique de 3000 K.s, la figure 128 montre que les profils de chauffe peuvent être différents. La pyrolyse et la gazéification seront *a priori* bien différentes puisque la décomposition ne débute pas avant 700 K. Il semble alors que le "rapport de forme" de la charge thermique, i.e. le rapport de la température maximale de fluide sur le temps de séjour, puisse apporter un élément de réponse supplémentaire. La figure 129 montre que si la température maximale de fluide augmente ou si le temps de séjour diminue, les espèces formées à taux de pyrolyse fixé sont davantage des composés légers. Le taux de gazéification augmente donc. Pour une température modérée et un temps de séjour élevé, l'homogénéisation du mélange et l'équilibre thermique dans le système sont mieux atteints et les espèces produites semblent être davantage liquides à l'ambiante. Le taux de

gazéification est alors plus faible. Il a été vu au paragraphe 2.3. que l'augmentation du temps de séjour favorise la production de coke. Cela nécessite donc de produire des espèces aromatiques, comme le benzène notamment, liquides à l'ambiante. Cela confirme qu'un temps de séjour élevé conduit à produire des espèces intermédiaires (à cinq atomes de carbone et plus).

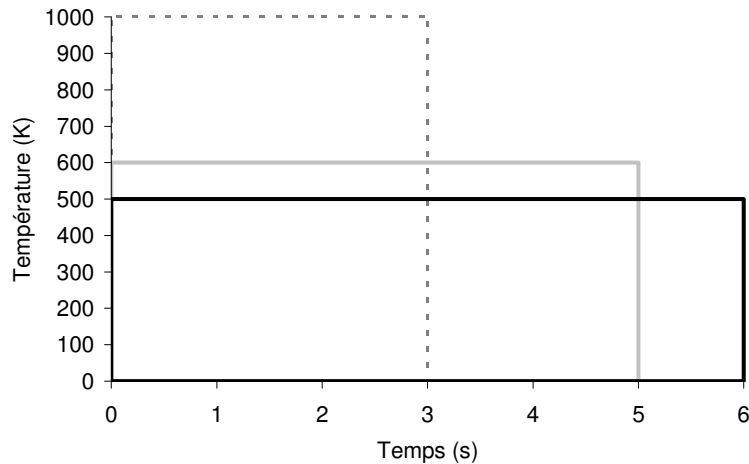


Figure 128. Profils de chauffe variable pour une même charge thermique appliquée au fluide.

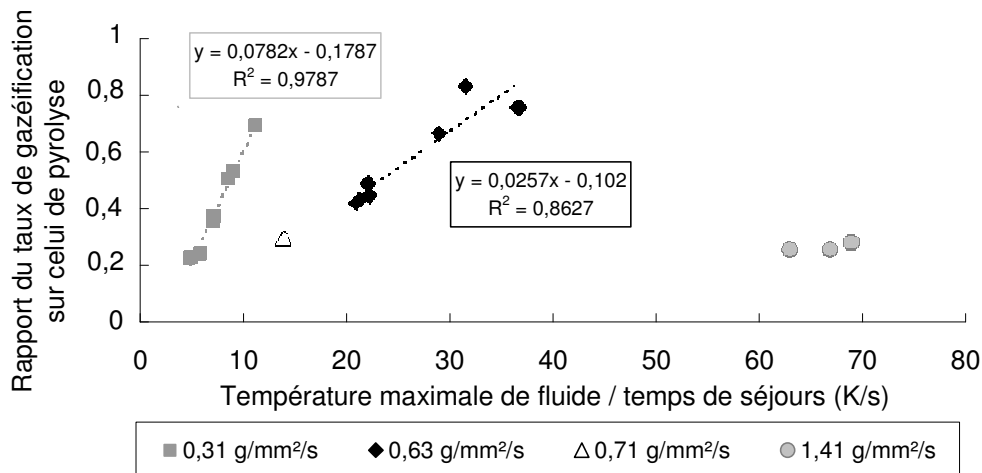


Figure 129. Rapport des taux de pyrolyse et de gazéification selon les configurations d'essais.

Ces résultats obtenus sous RESPIRE et représentatifs des expérimentations sont en accord avec ceux obtenus en réacteur statique sous SENKIN. En effet, lorsque le temps de séjour augmente, le fluide tend plus facilement vers un équilibre thermique avec la paroi en chaque point du canal. Les échanges étant meilleurs, le fluide est alors plus homogène chimiquement et thermiquement au sein du réacteur. Son comportement se rapproche alors de celui obtenu pour un fluide en réacteur statique homogène et le taux de pyrolyse s'éloigne de celui de gazéification. Au contraire, lorsque la température augmente ou que le temps de séjour diminue, l'équilibre thermique est plus difficile à atteindre pour le système dont le

comportement s'écarte de celui identifié par SENKIN en 0-D. La quantité de gaz produite est donc plus forte pour un même taux de pyrolyse. Cela est confirmé par le fait que plus le débit surfacique est faible, plus le rapport des taux de gazéification et pyrolyse tend vers zéro donc se rapproche du comportement homogène identifié sous SENKIN. Il semble effectivement plus facile d'atteindre un équilibre thermique dans le système avec une moindre quantité de fluide à chauffer. L'effet du nombre de Reynolds ne compense donc pas celui de la quantité de fluide.

Il reste cependant à expliquer pourquoi le code RESPIRE ne donne pas les mêmes résultats que SENKIN. RESPIRE ne traitant pas les hétérogénéités du fluide dans l'écoulement, ni les effets bidimensionnels par conséquent, il pourrait sembler étonnant qu'il rende compte ou non de l'équilibre thermique et chimique dans le fluide en fonction du temps de séjour; surtout pour des calculs à l'état stationnaire. Le bon comportement de RESPIRE est dû à la prise en compte de la vitesse du fluide et à la distribution du temps de séjour le long du réacteur où la température diffère de celle maximum unique considérée par SENKIN. Le profil de température de fluide est souvent identifié trapézoïdal, comme celui du four, lorsqu'il est tracé le long du système (exemple figure 76, paragraphe 1.3.1.). Lorsque la température du fluide est tracée en fonction du temps (Figure 76), le profil n'est plus trapézoïdal ni rectangulaire comme utilisé par SENKIN en figure 128. L'augmentation du temps de séjour a donc pour effet de rapprocher le profil de charge thermique de ceux appliqués sous SENKIN (Figure 128). Cela pourrait aussi être confirmé par quelques calculs sous NANCYNETIK. Le transport des espèces, considéré sous RESPIRE, peut également jouer un rôle bénéfique vis-à-vis du bon comportement du code, par rapport à NANCYNETIK notamment.

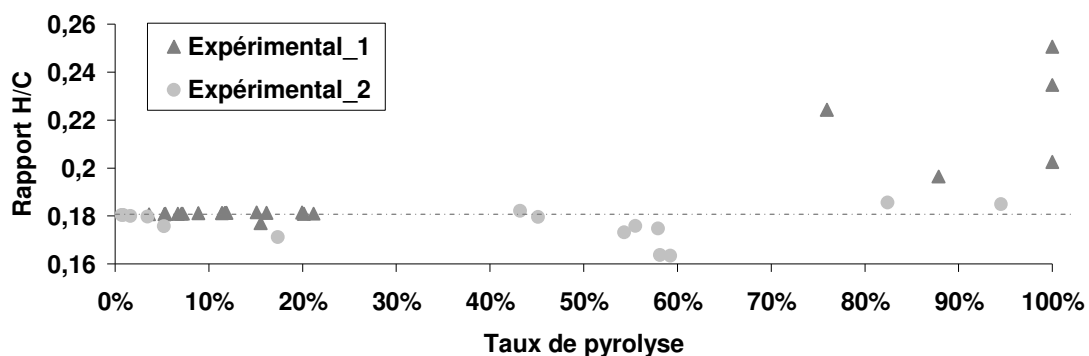


Figure 130. Masse d'hydrogène sur celle de carbone, analysée pour chaque point d'essai expérimental.

Les écarts entre les deux tendances identifiées, linéaire et logarithmique, s'expliquent aussi chimiquement. Il a été constaté au paragraphe 1.4.5. que l'augmentation du temps de

séjour avait pour effet de limiter la production de méthane et d'éthane en faveur de celle d'éthylène et de propylène. Ceci conduit à étudier la figure 130 qui présente le rapport massique d'hydrogène sur celui de carbone pour les deux séries expérimentales, représentatives des deux tendances observées. Le rapport H/C des produits analysés expérimentalement pour la série "Expérimental_1", apparentée à une allure linéaire, montre la présence forte d'hydrogène. Or les alcanes de formule générale C_nH_{2n+2} ont un rapport massique H/C de $(2n+2)/12n = (n+1)/6n$ tandis que les alcènes ont un rapport massique H/C constant de $2n/12n = 1/6$. Ces rapports sont représentés sur la figure 131 en fonction du nombre d'atomes de carbone. Cette figure montre que des valeurs supérieures à 0,2 comme celles atteintes par la série "Expérimental_1" sont significative d'alcanes à quatre atomes de carbone ou moins, donc gazeux à l'ambiante. Le rapport de 0,16 environ vers lequel tend, sur la figure 130, la série "Expérimental_2" (courbe de tendance logarithmique sur la figure 126) ne peut qu'être dû soit à une production d'alcanes de masses molaires élevées, ce qui est peu probable dans les conditions d'études présentes, soit à une production d'alcènes. Cette seconde hypothèse est privilégiée et correspond au fait qu'un temps de séjour élevé (ce qui est le cas de la série "Expérimental_2" d'après la figure 129) favorise la production d'éthylène et propylène (d'après le paragraphe 1.4.5.). Le rapport 1/6, soit 0,167, est caractéristique des alcènes et c'est aussi une valeur asymptotique pour les alcanes. Ce rapport étant supérieur à 0,16, valeur vers laquelle tend la série "Expérimental_2", il est permis de penser que certaines autres espèces sont également formées. Par exemple, le benzène a un rapport de 1/12, soit 0,083, bien inférieur à 0,16. Il en va de même pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, fortement carbonés. Cela est donc en accord avec le paragraphe 2.3. qui relie l'augmentation du temps de séjour à la production de coke, donc d'espèces carbonées.

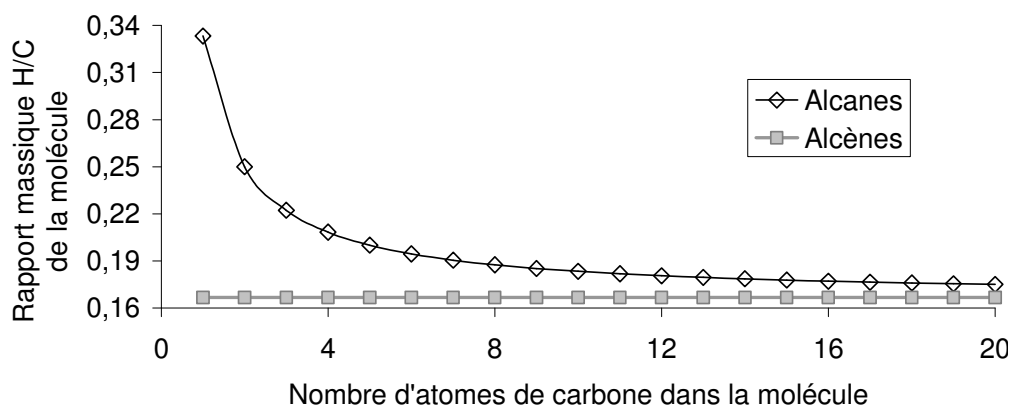


Figure 131. Evolution du rapport massique d'hydrogène sur carbone dans les alcanes et alcènes.

La figure 130 montre que pour un taux de pyrolyse proche de 100 %, les deux séries expérimentales qui tendent pourtant vers le même taux de gazéification de 100 % n'auront pas la même composition chimique. **La charge thermique appliquée au fluide et son profil influent donc sur la composition chimique du mélange pyrolysé.** Pour une configuration d'étude à 50 bars et un diamètre interne de tube de 4,5 mm, la charge thermique est de l'ordre de 80000 K.s pour la série "Expérimental_2" contre 40000 K.s pour "Expérimental_1".

Ce point sur les taux de pyrolyse et de gazéification valide l'utilité du code RESPIRE, qui montre ici un comportement proche de ceux observés expérimentalement. Son utilisation s'avère une aide indispensable à la compréhension des phénomènes. L'utilisation de RESPIRE permet aussi d'accéder au temps de séjour du fluide dans le canal, paramètre difficilement mesurable en pratique. Il varie entre 40 s et 160 s selon les configurations. Le nombre de Reynolds est également très important pour juger du régime. Sa valeur est généralement comprise entre 300 et 10000.

4. Conclusion de l'étude expérimentale

Après caractérisation du fluide d'étude et du réacteur chimique, une étude paramétrique a été conduite sur la décomposition thermique du n-dodécane. L'utilisation d'une température maximum de four a été justifiée. La reproductibilité suffisante des essais a été vérifiée. La production d'espèces intermédiaires lourdes (liquides ou gazeuses à l'ambiante) laisse place à leur consommation pour la fabrication d'espèces gazeuses légères, de poly-aromatiques et de dépôt carboné. Il a été confirmé l'influence attendue, sur la pyrolyse, du temps de séjour dans le canal, de la température et de la pression du fluide, des effets catalytiques et du régime l'hydraulique. L'influence de la pression semble disparaître au-delà de 10 bars. Un effet bidimensionnel au sein du réacteur a été constaté en raison du faible nombre de Reynolds des écoulements. La reproductibilité des mesures et la stabilité des points de fonctionnement ont été vérifiées. Le suivi de données globales (masse volumique de condensats, taux de gazéification, taux de pyrolyse) a également permis d'évaluer l'importance respective des paramètres cités au-dessus. Le profil de la quantité de chaleur apportée au fluide semble jouer un rôle majeur ainsi que le temps de séjour et la dynamique de l'écoulement tandis que la pression et les effets catalytiques ont des effets plus modérés. Une relation entre le taux de gazéification massique et celui de pyrolyse a été démontrée et pourrait servir ultérieurement comme outil de caractérisation du fluide en sortie de canal de pyrolyse. Ce point a aussi permis de confirmer expérimentalement que pour produire des espèces intéressantes en

combustion, il est préférable de fonctionner à haute pression, haute température et avec un temps de séjour suffisamment élevé. Aucune relation n'a été établie entre la production d'une ou plusieurs espèces chimiques et le taux de pyrolyse.

L'avancement de la pyrolyse a été relié, de façon anecdotique, à la couleur des condensats mais cela pourrait constituer une piste d'étude quant à la caractérisation de la composition du fluide injecté. La formation de dépôt carboné et d'espèces lourdes, comme les HAP, a été montrée chimiquement et par des bilans de répartition d'atomes. Le rapport massique hydrogène sur carbone se confirme comme une donnée très intéressante pour suivre la pyrolyse du carburant.

Le dépôt du coke, relativement friable, s'avère être hétérogène dans le réacteur pour les tubes en acier inox 316L contrairement au dépôt solide identifié sur l'acier standard. L'effet d'isolation du coke semble être un outil de diagnostic préventif sous réserve d'être suffisamment loin du bouchage. Ce dernier apparaît généralement pour des températures de four supérieures à 750 °C. Les effets du temps de séjour, de la température du fluide, du temps d'essai, de la masse de fluide utilisée et du matériau du tube ont été analysés et mis en correspondance avec le dépôt de coke formé. Certaines relations sont apparues entre ces paramètres et également avec la quantité de méthane produite par pyrolyse. L'effet catalytique du matériau montre qu'il est impératif de bien choisir le matériau du réacteur chimique afin de limiter le problème de cokage compte tenu des durées importantes de fonctionnement de l'expérimentation COMPARER. L'exploitation des analyses chimiques menée sur les produits de pyrolyse en est aussi dépendante.

De plus, il est possible qu'il existe une taille critique d'entités sphériques ou d'amas de carbone à partir de laquelle le dépôt sur paroi est effectif et peut provoquer un bouchage. Une étude sur ce point serait possible, pour une configuration d'essai donnée, en augmentant le débit, donc la turbulence. Les prélèvements d'échantillons liquides devraient être "séchés" par chauffage (250 °C environ) afin d'évaporer les espèces liquides et de récupérer les éventuels dépôts solides. L'analyse de ceux-ci permettrait probablement de comprendre l'effet de la dynamique du fluide sur la formation des amas de carbone. Dans l'hypothèse où le dépôt ne serait pas amorphe, l'analyse par diffraction de rayons X permettrait de connaître la structure cristalline du coke et de mieux en comprendre la formation. Il serait aussi possible de faire buller le n-dodécane afin d'éliminer toute trace d'oxygène pour se prémunir du coke oxydant.

L'effet de la rugosité⁹³ du réacteur chimique sur la formation du dépôt de coke n'a pas été étudié. Si celui catalytique du matériau est acquis, il est probable que l'augmentation de la rugosité favorise l'accroche de dépôt carboné. Quant à son effet sur la pyrolyse, il serait intéressant de le vérifier. L'analyse du coke recueilli après essai reste incomplète. Il serait intéressant d'analyser le dépôt en plusieurs endroits (zone chaude centrale du four, zone "froide" aval du four, rétrécissement en aval du circuit) afin de vérifier si plusieurs sortes de coke existent ici. Le fonctionnement en régime supercritique nécessite une température de fluide élevée. Il est important de vérifier, dans les zones plus froides du circuit mais toujours à haute pression, si le passage en régime sous-critique s'accompagne d'un dépôt carboné. L'analyse du coke dans les zones de fluide supercritique est également d'un grand intérêt.

Si l'action de la gravité est avérée sur le dépôt de carbone, elle se superpose aux gradients thermiques et renforce notablement les effets bidimensionnels au sein du réacteur. Ceux-ci sont majoritairement dus à la dynamique de l'écoulement. Il serait nécessaire de déterminer si les effets bidimensionnels, thermique et hydraulique, sont liés. Bien que l'apparition de gradients thermiques ait été prévue numériquement pour des écoulements turbulents, elle peut être renforcée par la stratification de l'écoulement. Cette relation mériterait d'être mieux cernée. L'utilisation du fluide supercritique, à plus de 20 bars et plus de 700 K environ, peut permettre de diminuer l'impact des effets 2-D en faisant disparaître le fluide biphasique. Ce problème n'apparaît que pour des points de fonctionnement sous-critique ou dans les zones froides du process. Afin de vérifier l'effet de la gravité sur le dépôt de carbone, l'utilisation d'un réacteur en quartz pourrait permettre d'en visualiser la répartition. Ce matériau a également l'avantage de limiter l'effet catalytique des parois. Son inconvénient est de devoir travailler à une pression proche de celle atmosphérique en raison de sa faible tenue mécanique.

Le problème du bouchage des réacteurs ayant été éludé en utilisant des tubes de diamètre interne supérieur, il serait préférable de mener une étude plus poussée sur les effets catalytiques. L'utilisation de réacteurs en titane et d'autres en PTAH-SOCAR est une voie d'étude. Cela permettrait aussi de travailler dans d'autres configurations, notamment de temps de séjour et de Reynolds.

Le régime transitoire a été abordé et semble montrer un temps de mesure de la cinétique chimique relativement long, de plusieurs dizaines de minutes, *a priori* très supérieur au temps

⁹³ Supposée ici constante pour tous les réacteurs.

physico-chimique du phénomène observé. Cela demande une vérification puisque ce point est important pour l'aspect régulation. Le temps de stabilisation de la composition chimique mesuré est plus court pour une variation de température que de débit. Cela montre notamment l'importance du régime hydraulique et le besoin d'amélioration du dispositif de mesure (long temps de séjour dans le réacteur et prise d'échantillon déportée). Les mesures opérationnelles optiques envisagées, comme la spectroscopie Infra-Rouge par exemple, auront un temps de réponse de quelques secondes contre plusieurs dizaines de minutes en analyse chromatographique.

5. Conclusion de l'étude numérique

Le code RESPIRE a été validé par comparaisons à des résultats analytiques, numériques et expérimentaux. Les études, tant à l'état stationnaire qu'en régime transitoire, ont montré les limites du code et sa précision de calcul. La méthode de Guo *et al.* utilisée au cours de la thèse a été remplacée depuis par celle de Chung *et al.*. Celle-ci s'avère être une amélioration substantielle pour la prise en compte de la conductivité thermique et de la viscosité dynamique. En raison de la stratification de l'écoulement, expérimentalement constatée en sortie de four, l'effet de la gravité sur le système ne peut pas toujours être négligé. La modélisation monodimensionnelle, qui considère toutes les grandeurs constantes dans une section droite, atteint ici toutes ses limites. Ce point apparaît d'une part suite à la modification de la configuration d'essai à cause du cokage, d'autre part car RESPIRE a été conçu à l'origine pour modéliser un écoulement caractéristique de ceux attendus sur un véhicule hypersonique refroidi. L'effet de la gravité et surtout des gradients thermiques, dû à la faiblesse du nombre de Reynolds, conduit à un comportement bidimensionnel du système expérimental. La présence de couches stratifiées milite pour l'apparition de convection naturelle au sein du réacteur et justifie sa prise en compte numérique, en plus de la convection forcée. Ces deux points semblent être à l'origine des incertitudes constatées.

L'étude paramétrique menée avec l'outil de simulation RESPIRE a montré son bon comportement face aux données expérimentales et termine ainsi sa validation. Son utilisation en transitoire permettra, en parallèle de l'étude expérimentale, de poursuivre le travail entrepris dans le cadre du projet COMPARER. L'analyse des résultats expérimentaux ne peut souvent se faire qu'à l'aide de la simulation numérique sous NANCYNETIK à l'état stationnaire, ou prioritairement sous RESPIRE en régime stationnaire ou transitoire.

Conclusions et Perspectives

Le refroidissement actif du statoréacteur par le carburant est nécessaire en raison des fortes températures en présence. Les points techniques et technologiques associés à cette étude ont été exposés dans un premier chapitre. Les phénomènes thermo-cinétiques couplés, mis en jeu dans la pyrolyse du carburant à haute pression et à haute température, ont été présentés. Sur le plan scientifique, les objectifs de ce travail de thèse ont été détaillés en introduction. L'identification préalable du mode de décomposition du carburant, soumis à un flux thermique, s'impose en fonction des conditions statiques d'essais. Les problèmes inhérents à la décomposition thermique, comme la formation de dépôt carboné, demandent à être identifiés et résolus. Ensuite, les relations entre phénomènes physiques et chimiques doivent être comprises, en régime stationnaire puis transitoire, afin d'identifier des paramètres caractéristiques du système. Enfin, un lien doit être fait entre ces paramètres et le besoin technologique de mesure.

Une première modélisation du couplage thermo-cinétique a été mise en place à l'état stationnaire afin de quantifier l'aspect endothermique de la décomposition et de montrer les points suivants:

- ☞ La température du fluide en sortie de canal de refroidissement peut être jusqu'à 30 % plus faible en tenant compte de l'aspect endothermique de la décomposition.
- ☞ L'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint au cours de la pyrolyse et le temps de séjour du mélange dans le canal influe sur celle-ci.
- ☞ Le taux de conversion du n-dodécane peut passer de 0 % à 100 % sur une plage de cent degrés ; ce qui montre la rapidité des phénomènes cinétiques. Cela nécessite également une prise en compte assez fine de la température aux environs du maximum de décomposition. L'effet prépondérant de la température et du temps de séjour sur la pyrolyse a été montré.
- ☞ Le calcul d'un moteur de référence dans les conditions de vol à Mach 6 a permis d'évaluer la composition chimique attendue à l'injection dans la chambre de combustion. Il semble qu'un optimum de pyrolyse existe et qu'il soit préférable de ne pas trop décomposer l'hydrocarbure, sous peine de produire majoritairement du méthane et de conduire à un cokage excessif.
- ☞ Un critère d'auto-allumage a été proposé et une condition sur la composition chimique a été mise en évidence pour respecter celui-ci.

Au cours de cette première étude, des limitations sont apparues sur la description des phénomènes. La pyrolyse d'un carburant à haute pression et haute température produit

quelques centaines d'espèces chimiques par l'intermédiaire de plus d'un millier de réactions. La nature du fluide change au cours de l'écoulement puisque la phase est initialement liquide avant de transiter à l'état supercritique ou bien en régime diphasique selon la pression. La dynamique des transferts thermiques et de matière joue un rôle prépondérant sur la cinétique chimique. Etant donné l'incapacité des logiciels actuels de CFD à prendre en compte une cinétique chimique détaillée en régime transitoire (le temps de calcul serait de plusieurs mois pour quelques secondes de fonctionnement simulé), le développement d'un code a été nécessaire pour ce travail de thèse. La modélisation monodimensionnelle d'un réacteur chimique a été conduite sous le logiciel MATLAB afin de considérer les transferts thermiques radiatifs, convectifs et conductifs au sein du système. Un mécanisme détaillé de pyrolyse (153 espèces et 1185 réactions) a été implémenté et des corrélations semi-empiriques ont permis de prendre en compte des écoulements laminaires et turbulents ainsi que leurs effets dans les transferts thermiques en convection naturelle et forcée. Cela a abouti à la création d'un code instationnaire RESPIRE (Refroidissement par Endocarburant d'un Statoréacteur, Programmation Instationnaire d'un REacteur) dont le temps de calcul sur un Pentium 4 - 2 GHz, est d'environ dix secondes par itération temporelle pour un calcul complet avec prise en compte de la cinétique chimique détaillée dans un réacteur d'un mètre de long.

Ce travail de modélisation transitoire a permis dans un premier temps :

- ☞ de préciser les analyses de résultats obtenus sur l'expérimentation. Les régimes d'écoulements, l'influence du temps de séjour et le diamètre de réacteur ont notamment été traités.
- ☞ d'expliquer la relation entre le taux de pyrolyse et celui de gazéification. Une relation entre la charge thermique appliquée au fluide, son profil et les taux de pyrolyse et de gazéification a été proposée. La formation d'alcènes légers aux longs temps de séjour par rapport à celle d'alcane légers a été montrée.
- ☞ d'évaluer le comportement du système face à une sollicitation brutale comme un échelon de débit. La relation forte entre l'hydraulique du fluide et la cinétique chimique associée a été montrée.

RESPIRE ayant été conçu pour modéliser des écoulements turbulents à l'état supercritique (donc "monophasique"), son adéquation avec les résultats expérimentaux est parfois mise à mal. D'autant plus que les essais devaient initialement se dérouler en écoulement turbulent avec des réacteurs chimiques de faibles diamètres. Ces derniers ont été augmentés pour diminuer l'importance des effets catalytiques sur la formation de coke.

Un long travail de validation numérique, analytique et expérimentale a été mené sur chaque point du code. RESPIRE devra permettre à terme de tester une régulation du moteur.

Le montage d'une expérimentation a été mené au laboratoire LEES pour confirmer les connaissances acquises en simulation numérique et tester les méthodes de mesure envisagées. Le banc d'essai permet d'identifier les problèmes non pris en compte par la simulation, comme le cokage. L'expérimentation sert également d'outil de validation pour les codes numériques, dont RESPIRE.

- ☞ La pyrolyse du n-dodécane a été menée en régime stationnaire sous des pressions de 10 bars à 60 bars, des températures de 300 °C à 950 °C, des débits de 0,05 g.s⁻¹ à 0,1 g.s⁻¹, des géométries de réacteur tubulaires différentes. L'effet catalytique des parois de réacteur a été confirmé.
- ☞ Une relation entre le taux de conversion et celui de gazéification a été mise en évidence. Cela ouvre une voie vers la caractérisation du mélange d'une manière simplifiée. Si la mesure en ligne du taux de pyrolyse est possible par celle de la concentration en n-dodécane, par exemple par une méthode optique sur le fluide chaud, le taux de gazéification s'en déduit. De la même façon, la connaissance de la concentration en espèces légères peut être une information pertinente en terme de combustion.
- ☞ La formation de dépôt carboné a été montrée. Une étude plus détaillée a permis d'identifier les principaux paramètres influants : temps de séjour, temps d'essai, quantité de fluide utilisée, flux thermique incident. Une solution a été trouvée pour permettre un fonctionnement à haute température pendant des journées entières. Une caractérisation du cokage a été proposée par le suivi des pertes de charge, de l'isolation thermique de thermocouple placé dans l'écoulement, ou de la quantité de méthane formé par la pyrolyse du n-dodécane.
- ☞ Une bonne compréhension des phénomènes cinétiques en jeu est désormais disponible. La dynamique de ceux-ci a pu être mise en évidence par quelques essais en régime transitoire. Le temps assez long d'établissement de la cinétique chimique est principalement lié à celui des transferts thermiques.

Le banc d'essai COMPARER a donné lieu à des résultats très intéressants, tant au plan scientifique qu'applicatif. L'adéquation du banc avec le besoin exprimé s'avère excellente bien que des adaptations soient envisageables et souhaitables pour l'étude approfondie de l'état instationnaire. La bonne performance du banc pour les objectifs du projet est due, en

particulier, à l'approche utilisée ici qui consiste à prédimensionner les composants par calculs et à la simulation préalable des phénomènes afin de savoir mieux les prendre en compte.

Des solutions aux problèmes technologiques ont été étudiées afin de quantifier à chaud la masse de carburant pyrolysé injecté et la capacité à brûler de celui-ci. Des perspectives de méthodes de mesure ont d'ores et déjà été identifiées; leur évaluation a débuté. Le travail complet sur les méthodes de mesure a fait l'objet d'un rapport à usage interne [176]. Certaines activités du projet ont conduit à des échanges et des prestations d'autres acteurs de la recherche française (laboratoires DCPR du CNRS de Nancy et LEEU de l'Université de Paris X) ou mondiale (instituts Russes notamment). Ces résultats constituent une base solide qui sera développée dans le cadre du projet COMPARER-2 et de la thèse associée, qui débutent fin 2006.

La régulation du moteur en fonction des paramètres mesurables identifiés au cours de l'étude n'a pu être mise en place. Ce point reste très intéressant mais le travail à effectuer est encore important. L'utilisation d'un réacteur en matériau composite PTAH-SOCAR, identique à celui du moteur, permettra à partir de 2007 d'étudier la décomposition à plus haute température (jusqu'à 1600 °C). L'augmentation du débit de carburant s'avère nécessaire pour travailler dans des conditions hydrauliques plus proches de celles du moteur et obtenir ainsi une dynamique des phénomènes, notamment cinétiques, plus cohérente. L'aspect transitoire étant l'objet du projet COMPARER, les conditions de fonctionnement doivent être les plus représentatives possibles du moteur réel pour en tirer des informations les plus pertinentes. La combustion du mélange pyrolysé devra être étudiée afin de vérifier la relation composition-combustion avancée ici. Une application des moyens de mesure ainsi mis en place se fera sur un moteur réel au banc d'essai au sol de MBDA-France, Bourges-Subdray. L'étude d'un carburant plus proche de ceux utilisés en aéronautique devra être menée, par exemple avec du NORPAR-12. Sur le plan numérique, de nombreuses améliorations restent à entreprendre. Les effets 2-D dans le canal de refroidissement gagneraient à être pris en compte. Une discrétisation implicite en temps permettrait d'accélérer les calculs et de mieux considérer des changements brutaux, comme un échelon de débit. La validation de RESPIRE, notamment celle de l'effusion, de la chambre de combustion et du bilan aéropulsif, doit se terminer. Alors la programmation et le test de différentes méthodes de régulation seront envisageables. Dans tous les cas, les outils développés dans COMPARER-1 continuent d'être utilisés par les partenaires du projet.

Références bibliographiques

- [1] AXIS Encyclopédie, (1995), *HACHETTE Livre*.
- [2] Dictionnaire des mots de la combustion, Groupement Français de Combustion, <http://www.gfcombustion.asso.fr> accédé le 30/08/2006.
- [3] Bertin J.J., (1994) "Hypersonic Aerothermodynamics", Washington D.C., *AIAA Educations Series*.
- [4] Fry R.S., (2004) "A Century of Ramjet Propulsion Technology Evolution", *Journal of Propulsion And Power*, Vol. 20, No. 1, January–February 2004.
- [5] Falempin F., (2002) "High speed airbreathing propulsion: French activities", *AIAA 2002-5232*.
- [6] Traineau, intervenant ONERA, (2002) "Technologie VSE - Propulsion aéronautique", *Cours de 2^{ème} année ESEM, spécialité Véhicules et Systèmes Energétiques, Orléans*.
- [7] Boselli L., Giraudo T., Massot A., Talbot B., (2002) "Dual-fuel advanced high-speed ramjets", *AIAA 2002-5214*.
- [8] Curran E.T., "Scramjet Engines: the First Forty Years", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 6, November–December 2001.
- [9] Townend T.H., "Domain of the Scramjet", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 6, November–December 2001.
- [10] Falempin F., Serre L., "LEA Flight Test Program – Status in 2004", *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference And Exhibit*, AIAA-2004-3344, Fort Lauderdale, Florida, 11 - 14 July 2004.
- [11] Andrews E.H., (2001) "Scramjet Development and Testing in the United States", *10th AIAA/NAL-NASDA-ISAS International Space Planes And Hypersonic Systems And Technologies Conference*, AIAA 2001-1927, Kyoto, Japan, Apr. 24-27, 2001.
- [12] McClinton C.R., (2006) "X-43–Scramjet Power Breaks the Hypersonic Barrier Dryden Lectureship in Research for 2006", *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting And Exhibit*, AIAA 2006-1, Reno, Nevada, 9 - 12 January 2006.
- [13] Thomas S.R., Guy R.W., "Increase Capabilities of the Langley Mach 7 Scramjet Test Facility", AIAA 1982-1240.
- [14] Volland R.T., Huebner L.D., McClinton C.R., "X-43a Hypersonic Vehicle Technology Development", *Acta Astronautica* 59 (2006) 181 – 191.
- [15] Oberkampf W.L., Trucano T.G., "Verification and Validation in Computational Fluid Dynamics", *Progress in Aerospace Sciences*, 38 (2002) 209–272.

- [16] Benay R., Chanetz B., Détery J., "Code Verification/Validation with Respect to Experimental Data Banks", *Aerospace Science And Technology* 7 (2003) 239–262.
- [17] Ben-Arosh R., Natan B., "Theoretical Study of a Solid Fuel Scramjet Combustor", *Acta Astronautica* Vol. 45, No. 3, pp. 155-166, 1999.
- [18] Mitani T., Kouchi T., "Flame Structures and Combustion Efficiency Computed for a Mach 6 Scramjet Engine", *Combustion and Flame*, 142 (2005) 187–196.
- [19] Kouchi T., Mitani T., Masuya G., "Problems of Numerical Diffusion Found in Scramjets", *AIAA 13th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*, AIAA 2005-3216, Centro Italiano Ricerche Aerospaziali (Cira), Capua, Italy, 16-20 May 2005.
- [20] Mitani T., Ueda S., Tani K., Sato S., Miyajima H., Matsumoto M., Yasu S., "Validation Studies of Scramjet Nozzle Performance", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 9, No. 5, Sept.-Oct. 1993.
- [21] White M.E., Drummond J.P., Kumar A., "Evolution and Application of CFD Techniques for Scramjet Engine Analysis", *J. Propulsion*, Vol. 3, No. 5, Sept.-Oct. 1987.
- [22] Molvik G.A., Bowlestand J.V., Huynh L.C., "Analysis of a Hydrocarbon Scramjet with Augmented Preburning", AIAA 1992-3425.
- [23] Kanda T., "Study of an Airframe-Integrated Scramjet Engine System", AIAA-2000-3705.
- [24] Kanda T., Masuya G., Ono F., Wakamatsu Y., "Effect of Film Cooling/Regenerative Cooling on Scramjet Engine Performances", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 10, No. 5, Sept.-Oct. 1994.
- [25] Powell O.A., Edwards J.T., Norris R.B., Numbers K.E., Pearce J.A., "Development of Hydrocarbon-Fueled Scramjet Engines: The Hypersonic Technology (Hytech) Program", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 6, November–December 2001.
- [26] Edwards T., Meyer M.L., "Propellant Requirements For Future Aerospace Propulsion Systems", *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, AIAA 2002-3870, Indianapolis, Indiana, 7-10 July 2002.
- [27] Huang H., Sobel D.R., Spadaccini L.J., "Endothermic Heat-Sink of Hydrocarbon Fuels for Scramjet Cooling", *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, AIAA 2002-3871, Indianapolis, Indiana, 7-10 July 2002.

- [28] Tsujikawa Y., Northam G.B., "Effects of Hydrogen Active Cooling on Scramjet Engine Performance", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 4, pp. 299-304, 1996.
- [29] Dinkelmann M., Wächter M., Sachs G., "Modelling and Simulation of Unsteady Heat Transfer for Aerospacecraft Trajectory Optimization", *Mathematics and Computers in Simulation* 53 (2000) 389–394.
- [30] Kanda T., Kudo K., "Conceptual Study of a Combined-Cycle Engine for an Aerospace Plane", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 19, No. 5, September–October 2003, 6176.
- [31] Wassel A.T., Lssacci F., Van Griethuysen V., "An Integrated Modelling Approach for Hypersonic Aircraft Thermal Management", AIAA 1995-6022.
- [32] Bouchez M., Beyer S., (2005) "PTAH-SOCAR Fuel-Cooled Composite Materials Structure for Dual-Mode Ramjet and Liquid Rocket Engines - 2005 status", *13th AIAA/CIRA Hypersonic Conference, Capua (Italy), 16-20 mai 2005, AIAA 2005-3434*.
- [33] Guoliang M., Guiqing J., (2004) "Comprehensive analysis and estimation system on thermal environment, heat protection and thermal structure of spacecraft", *Acta Astronautica vol 54, pp. 347-356*.
- [34] Plotard P., Labaste V., (2004) "Entry system development for Mars Netlander mission", *Acta Astronautica vol 55, pp. 677-686*.
- [35] Tetsuya Y., Inatani Y., Honda M., Hirai K., (2002) "Development of thermal protection system of the Muses-C/Dash reentry capsule", *Acta Astronautica vol 51, N° 1-9, pp. 63-72*.
- [36] Bouchez M., (2001) "Dual-Mode Ramjet Thermo-Mechanical Design and Associated Performance", AIAA/NAL-NASDA-ISAS International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 10th, Kyoto, Japan, Apr. 24-27, AIAA-2001-1918.
- [37] Shikhman Y.M., Vinogradov V.A., Yanovski L.S., Stepanov V.A., Shlyakotin V.E., Pen'kov S.N., (2001) "The Demonstrator of Technologies - Dual Mode Scramjet on Hydrocarbon Endothermic Fuel", *AIAA-2001-1787*.
- [38] Bianchi A-M., Fautrelle Y., Etay J., (2004) "Transferts Thermiques", *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*.
- [39] Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R., (2004) "Fuel-Cooled Thermal Management for Advanced Aeroengines", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Volume 126, Issue 2, pp. 284-293*.

- [40] Heinrich B., Luc-Bouhali A., Ser F., Vigot C., (2001) "Carburants liquides endothermiques: problématique du refroidissement et projet d'études expérimentales à l'ONERA", *AAAF*, 15_012P.
- [41] Yanovskiy L.S., Ivanov V.F., Fedorov E.P., (2003) "Upgrade of Thermal Stability of Jet Fuels for Gas Turbine Engines", *ISABE-2003-ECIS-2781*.
- [42] Bellettre J., (1998) "Transferts de masse et de chaleur dans la couche limite pariétale et à l'intérieur d'une paroi poreuse plane soumise à de l'effusion ou de la transpiration", Thèse de doctorat, *INSA Lyon*, 98 ISAL0094.
- [43] Gailledreau C., "Débitmètres massiques", *Techniques de l'Ingénieur*, R2300.
- [44] Laboratoire de Modélisation en Mécanique de Jussieu (France), <http://www.lmm.jussieu.fr>, accédé le 29/08/2006.
- [45] Bergeot V., (2002) "Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique", Thèse de doctorat, université Bordeaux I, N°2584.
- [46] Perrut M., "Extraction par fluide supercritique", *Techniques de l'Ingénieur*, J2770.
- [47] Daniau E., Bouchez M., Gascoin N., (2004) "Scramjet Active Cooling Analysis Using n-dodecane as a Generic Endothermic Fuel", *Thermochemical Processes in Plasma Aerodynamics*, 12-14 July 2004, St Petersburg, Russia.
- [48] Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A., (1992) "SENKIN: A FORTRAN Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis", *Technical Report SAND87-8248, UC-401, Reprinted in 1992, Sandia National Laboratories*.
- [49] Kee R.J., Miller J.A., Jefferson T.H., (1980) "CHEMKIN: A General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package", *Technical Report SAND80-8003, Sandia National Laboratories*.
- [50] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., (1989) "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", *Technical Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories*.
- [51] Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A., (1985) "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames". *Technical Report SAND85-8240, Sandia National Laboratories*.
- [52] Glarborg P., Kee R.J., Grcar J.F., Miller J.A., (1990) "PSR: A FORTRAN Program for Modeling Well-Stirred Reactors", *Technical Report SAND86-8209, UC-4, Reprinted in 1990, Sandia National Laboratories*.

- [53] Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A.,(1983) "A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients", *Technical Report SAND83-8209, Sandia National Laboratories*.
- [54] Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M.E., Miller J.A., "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties", *Technical Report SAND86-8246, Sandia National Laboratories, 1986*.
- [55] Dahm K.D., Virk P.S., Bounaceur R., Battin-Leclerc F., Marquaire P.M., Fournet R., Daniau E., Bouchez M., (2004) "Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 865-881.
- [56] Daniau E., Sicard M., (2005) "Expérimental and Numerical Investigations of an endothermic fuel cooling capacity for SCRAMJET application", *13th AIAA/CIRA Hypersonic Conference, Capua (Italy), 16-20 mai 2005, AIAA 2005-3404*.
- [57] Outo Kumpu, <http://www.outokumpu.com> accédé le 26/08/2006.
- [58] Daniau E., "Calcul des grandeurs physiques d'un carburant endothermique servant de fluide caloporteur", *Note interne, MBDA France, GED 111949, 23/08/2004*.
- [59] Gascoin N., Gillard P., Touré Y., Daniau E., Bernard S., Bouchez M., "Modélisation d'un statomixte refroidi par endocarburant supercritique : couplage thermique-chimie et transferts de matière", *Récents Progrès en Génie des Procédés, N°92, Ed. Lavoisier, 2005*.
- [60] Gascoin N., Gillard P., Touré Y., Bernard S., Daniau E., Bouchez M., "Mesure et contrôle de paramètres pertinents pour la régulation d'un statoréacteur mixte refroidi", *Capteurs 2004, 21 Octobre 2004, Bourges, France*
- [61] Redlich O., Kwong J.N.S., "The thermodynamics of solutions. V : An equation of state-fugacities of gaseous solutions", *Chem. Rev. (US)*, 44, p. 233-44 (1949).
- [62] Soave G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci. (USA)*, 27, p. 1197-203, (1972).
- [63] Peng D.Y., Robinson D.B., "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam., (USA)*, 18, n°2, p. 81-97, (1979).
- [64] Orye R.V., "Prediction and correlation of phase equilibria and thermal properties with the BWR equation of state", *I&EC Process Design and Development Vol.8 N°4 (October 1969) 579-588*.

- [65] Poling B.E., Prausnitz J.M. et O'Connell J.P., "The properties of gases and liquids", 5th edition Mc Graw-Hill.
- [66] Ueda K., Komai T., Yu I., Nakayama H., "Molecular Dynamics Study on the Density Fluctuation of Supercritical Water", *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 1, No. 3, (2002) 83-88.
- [67] Kalinichev A.G., "Molecular Simulations of liquid and supercritical water: thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding", *Mineralogy and Geochemistry*, v.42, *Mineralogical Society of America, Washington*, (2001) 83-130.
- [68] Gosse J., "Constantes thermodynamiques : données thermodynamiques des fluides", *Techniques de l'Ingénieur*, K535.
- [69] Corriou J.-P., "Thermodynamique chimique, Diagrammes thermodynamiques", *Techniques de l'Ingénieur*, J1026.
- [70] Corriou J.-P., "Thermodynamique chimique, Equilibres thermodynamiques", *Techniques de l'Ingénieur*, J1028.
- [71] Claudel B., "Propriétés thermodynamiques des fluides", *Techniques de l'Ingénieur*, B8020.
- [72] Jaubert J.-N., Schuffenecker L., "Pressions de vapeur saturantes des composés organiques", *Techniques de l'Ingénieur*, K670.
- [73] Le Neindre B., "Constantes physiques des fluides purs : méthodes d'estimation", *Techniques de l'Ingénieur*, K692.
- [74] Joback K.G., Reid R.C., "Estimation of pure component properties from group contributions", *Chem. Eng. Commun.* 57 , p. 233- 43 (1983).
- [75] Gaune-Escar M. et Bros, J.P., "Calcul des constantes thermodynamiques", *Techniques de l'Ingénieur*, K540.
- [76] Kontogeorgis G.M., Tassios D.P., "Critical constants and acentric factors for long-chain alkanes suitable for corresponding states applications. A critical review", *Chemical Engineering Journal*, 66 (1997) 35-49.
- [77] NIST, National Institute of Standards and Technology, Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> accédé le 23/08/2006.
- [78] Schuffenecker L. et Jaubert, J.-N., "Capacité thermiques des composés organiques", *Techniques de l'Ingénieur*, K550.
- [79] Schuffenecker L. et Dellacherie J., "Températures et enthalpies des composés organiques", *Techniques de l'Ingénieur*, K570.

- [80] Le Neindre B., "Conductivité thermique des liquides et des gaz", *Techniques de l'Ingénieur*, K427.
- [81] Le Neindre B., "Conductivité thermique des fluides sous pression", *Techniques de l'Ingénieur*, K428.
- [82] Guo X.Q., Sun C.Y., Rong S.X., Chen G.J. et Guo T.M. (2001) "Equation of State Analog Correlations for the Viscosity and Thermal Conductivity of Hydrocarbons and Reservoir Fluids", *Journal of Petroleum and Engineering* 30 (2001) 15-27.
- [83] Planetmath, "Cubic Formula", *Site communautaire dédié aux mathématiques*, Planetmath.org, <http://planetmath.org/>, accédé le 23/08/2006.
- [84] Le Neindre B., "Viscosité", *Techniques de l'Ingénieur*, K480.
- [85] Al-Syabi E., Danesh A., Tohidi B., Todd A.C., Tehrani D.H., "A residual viscosity correlation for predicting the viscosity of petroleum reservoir fluids over wide ranges of pressure and temperature", *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 6997-7006.
- [86] Stradi B.A., Brennecke J.F., Kohn J.P., Stadtherr M.A., (2001) "Reliable Computation of Mixture Critical Points", *AIChE J.*, 47, 212-221.
- [87] Audonnet F., Pádua A.A.H., "Viscosity and density of mixtures of methane and n-decane from 298 to 393 K and up to 75 MPa", *Fluid Phase Equilibria* (2004).
- [88] Morris R., Miller J., "Fuel Deoxygenation and Aircraft Thermal Management", *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*, San Diego, CA, 26 - 29 Jun 2006, AIAA-2006-4027.
- [89] Dufour E., Bouchez M., (2002) "Semi-Empirical and CFD Analysis of actively cooled Dual-Mode Ramjet", *11th AIAA/AAAF International Conference Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies*, 29 September – 4 October 2002, Orléans - FRANCE, AIAA-2002-5126.
- [90] Ranzi E., Dente M., Goldaniga A., Bozzano G., Faravelli T., (2001) "Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures", *Progress in Energy and Combustion Science* 27 (2001) 99-139.
- [91] Guibet J.-C., "Les carburants et la combustion", *Techniques de l'Ingénieur*, BM2520.
- [92] Davidenko D., (2005) "Contribution au développement des outils de simulation numérique de la combustion supersonique", *Thèse de l'Université d'Orléans*.

- [93] Smith P., Golden D., Frenklach M., Moriarty N., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C., Hanson R., Song S., Gardiner W., Lissianski V., Qin Z., (1999) http://www.me.berkeley.edu/gri_mech accédé en dernier le 30/11/2004.
- [94] Davidenko D., Gökalp I., Dufour E., (2002) "Kinetic mechanism validation and numerical simulation of hypersonic combustion of methane-hydrogen fuel", *AIAA 2002-5207*.
- [95] Colkett M.B., Spadaccini L.J., (2001) "Scramjet Fuels Autoignition Study", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 2, March–April 2001
- [96] Momtchiloff I. N., Taback E. D., Buswell R. F., (1963) "Kinetics in hydrogen-air flow systems. I. Calculation of ignition delays for hypersonic ramjets", *Ninth Symposium (International) on Combustion*, Academic Press, New York, pp. 220-230.
- [97] Slavinskaya N.A., Haidn O.J., "Modeling of n-Heptane and Iso-Octane Gas-Phase Oxidation in Air at Low and High Temperatures", *41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 6-9 January 2003, Reno, Nevada*, AIAA 2003-662
- [98] Center for Energy Research, Combustion Division, San Diego (Etats-Unis), (2003) "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications" <http://maemail.ucsd.edu/combustion/cermech/> accédé en dernier le 30/11/2004.
- [99] Guibet J.-C., "Les carburants liquides", *Techniques de l'Ingénieur*, BE8545.
- [100] Aresu de Sei H., "Physique et Chimie du feu, le combustible", *Cours de protection contre l'incendie, Ecole Polytechnique de Mons*, http://www.aresu.be/textes/1_physiqueChimie/1_5_combustible.htm accédé le 31/08/2006.
- [101] Association Développement Informatique Sécurité pour l'aide aux Sapeurs Pompiers, N° SIRET INSEE 45391457400018, "Explosimètre", <http://assodis.free.fr/explo.html> accédé le 18/04/2005.
- [102] Jabbour T., Clodic D., "Ignition Tests of flammable refrigerant leaks in ventilated and unventilated rooms", *Proceedings of 5th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluid, Guangzhou, China, 17-20 septembre 2002*.
- [103] Jabbour T., "Classification de l'inflammabilité des fluides frigorigènes basée sur la vitesse fondamentale de flamme", *Thèse de Doctorat en Energétique, Ecole des Mines de Paris. Mai 2004*.

- [104] Von Pidoll U., Brzostek E., Fröchtenigt, H.-R., "Determining the incendivity of electrostatic discharges without explosive gas mixtures", *IEEE Transactions on Industry Applications*, 40 (2004), 1467-1475.
- [105] E. Daniau, M. Bouchez, O. Herbinet, P.M. Marquaire, N. Gascoin, P. Gillard, "Fuel reforming for Scramjet thermal management and combustion optimization", *13th AIAA/CIRA Hypersonic Conference, Capua (Italy), 16-20 mai 2005, AIAA 2005-3403*.
- [106] Sod G.A., (1978) "A Survey of Several Finite Difference Methods for Systems of Nonlinear Hyperbolic Conservation Laws", *Journal of Computational Physics*, Vol. 27; pp 1-31.
- [107] Minkowycz W.J., Sparrow E.M., Schneider G.E., Pletcher R.H., (1988), "Handbook of Numerical Heat Transfer", *Wiley Interscience*.
- [108] Leleu R., "Transferts de chaleur", *Techniques de l'Ingénieur*, J1080.
- [109] Padet J., "Convection thermique et massique - Nombre de Nusselt: Partie 1", *Techniques de l'Ingénieur*, BE8206.
- [110] Padet J., "Convection thermique et massique - Nombre de Nusselt: Partie 2", *Techniques de l'Ingénieur*, BE8207.
- [111] Marty Ph., (2001) "Transferts Thermiques Convectifs", *Cours 3^{ème} Année IUP Génie des Systèmes Industriels de Grenoble*.
- [112] Chéron B., (1999) "Transferts thermiques", *Ellipses*.
- [113] Weisstein's E., "Grashof Number", *World of physics*, <http://scienceworld.wolfram.com/physics/GrashofNumber.html> *accédé le 30/05/06*.
- [114] Gascoin N., Gillard P., Bernard S., Touré Y., Daniau E., Dufour E., Bouchez M., "Transient Numerical Model of Scramjet Active Cooling, Application to an Experimental Bench", *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego (USA), 26-29 juin 2006, AIAA 2006-4028*.
- [115] Bejan A., (2004) "Convection Heat Transfer", *Third Edition, Wiley*.
- [116] Daugherty R.L., Franzini J.B., Finnemore E.J., (1989) "Fluid Mechanics with Engineering Applications", *Mc Graw Hill, SI Metric Edition*.
- [117] Gosse J., "Mécanique des fluides", *Techniques de l'Ingénieur*, A1870.
- [118] Welty J.R., Wilson R.E., Wicks C.E., (1976) "Fundamentals of Momentum Heat and Mass Transfer", *Second Edition, Wiley*.

- [119] Cantera, code orienté-objet pour écoulement réactif, Institut technologique de Californie (CALTECH), <http://www.cantera.org/> accédé le 30/06/2005.
- [120] Goodwin D.G., "An Open-Source, Extensible Software Suite for CVD Process Simulation," Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14, ECS Proceedings Volume 2003-08, M. Allendorf, F. Maury, and F. Teyssandier, editors, The Electrochemical Society, pp. 155-162 (2003).
- [121] Gear C.W., (1971) "Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations", *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, no. 1, pp. 89-95, Jan.
- [122] Trambouze P., Euzen J.P., (2002) "Les réacteurs chimiques - De la conception à la mise en oeuvre", *Editions Technip*.
- [123] Borghi R., Destriau M., (1995) "La combustion et les flammes", *Editions Technip*.
- [124] Gerl M., "Phénomènes de transport", *Techniques de l'Ingénieur*, A247.
- [125] Moulin J.-P., Pareau D., Rakib M., Stambouli M., "Cinétique du transfert de matière entre deux phases", *Techniques de l'Ingénieur*, J1075.
- [126] Amable L., Forman A.W., (1993) "Fundamental Aspects of Combustion", *Oxford University Press, Oxford Engineering Science Series 34*.
- [127] Le Neindre B., "Effets des hautes et très hautes pressions", *Techniques de l'Ingénieur*, K484.
- [128] Walker J., "What is Thermal Expansion?", *Fluid Power Journal*, http://www.fluidpowerjournal.com/012Man.Dir.98/articles/05/what_is_thermal_expansion.htm accédé le 30/06/2005.
- [129] Flow Science, "Modelling Thermal Expansion Effect in FLOW-3D", <http://www.flow3d.com/Bibliography/technote.htm> accédé le 30/06/2005, *Technical Note FSI-01-TN58*.
- [130] Deshaies B., Sabel'Nikov V., "Combustion en écoulement supersonique. Calculs mono, bi et tridimensionnels", *Techniques de l'Ingénieur*, BE8340.
- [131] Lide D.R., (2004-2005) "Handbook of Chemistry and Physics", 85th Edition, *CRC Press*
- [132] Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F.L., (2004) "An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion", *Journal of Chemical Kinetics*, Vol.36, N°10, pp566-575.
- [133] Riboud P.V., Steiler J.-M., "Données thermochimiques nécessaires aux bilans thermiques", *Techniques de l'Ingénieur*, M1726.

- [134] Université de Laval (CANADA)-Département Chimie, "Enthalpies de combustion standard", <http://www.chm.ulaval.ca/%7Echm10099/appendices/hcomb.htm> accédé le 18/12/2006.
- [135] Depecker P., Inard C., "Lois fondamentales en génie climatique", *Techniques de l'ingénieur*, B9055.
- [136] Fröhlke K., Haidn O.J., Serbest E., (Juillet 1998) "New Experimental Results on Transpiration Cooling for Hydrogen/Oxygen Rocket Combustion Chambers", *AIAA* 98-3443.
- [137] John J.E.A., (1984) "Gas Dynamics", Second Edition, *Prentice Hall*.
- [138] Baudry G., Bernard S., Gillard P., (2006) "Influence of the oxide content on the ignition thresholds of aluminium powders", *6th ISHPMIE, 27 August -1 September 2006, Halifax, Canada*.
- [139] Barralis J., Maeder G., (1997) "Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation", *Editions Nathan*, pp 205.
- [140] Grob R.L., (1995) "Modern Practice of Gas Chromatography", Editions Wiley Interscience, 3^{ème} Edition.
- [141] Tranchant J., "Chromatographie en Phase Gazeuse", *Techniques de l'ingénieur*, PE1485.
- [142] NIST, "Chemical Data", <http://chemdata.nist.gov/index.html>, accédé le 18/08/2006.
- [143] Yu J., Eser S., (2000) "Supercritical-phase thermal decomposition of binary mixtures of jet fuel model compounds", *Fuel* 79 (2000) 759–768.
- [144] Dias V., Vandooren J., "Chimie de la combustion, Flammes à base d'hydrocarbures", *Techniques de l'Ingénieur*, AF6210.
- [145] Dominé F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O., (2002) "Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model", *Organic Geochemistry* 33 (2002) 1487–1499
- [146] Bounaceur R., Warth V., Marquaire P.M., Scacchi G., Dominé F., Dessort D., Pradier B., Brevart O., (2002) "Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64 (2002) 103–122
- [147] Weill J., Broutin P., Billaud F., Gueret C., (1992) "Coke Formation during Hydrocarbons Pyrolysis _ Part One: Steam Cracking", *Oil & Gas Science and*

- Technology, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1992, Volume 47, n° 04, p. 537-549.
- [148] Yue C., Watkinson A.P., Lucas J.P., Chung K.H., (2004) "Incipient coke formation during heating of heavy hydrocarbons", *Fuel* 83 (2004) 1651–1658.
- [149] Gentzis T., Rahimi P.M., (2003) "A microscopic approach to determine the origin and mechanism of coke formation in fractionation towers", *Fuel* 82 (2003) 1531–1540.
- [150] Lieberman, N.P.: "Shot Coke: its origins and prevention": *O&GJ*, July 8, 1985. pp45.
- [151] García-Dopico M., García A., Santos García A., (2006) "Modelling coke formation and deactivation in a FCCU", *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 245–250.
- [152] Minicucci D., Zou X.-Y., Shaw J.M., (2002) "The impact of liquid–liquid–vapour phase behaviour on coke formation from model coke precursors", *Fluid Phase Equilibria* 194–197 (2002) 353–360.
- [153] Fournier G., Joly J.F., "Reformage catalytique", *Techniques de l'Ingénieur*, J5915.
- [154] Raimbault C., Lefebvre G., "Vapocraquage des hydrocarbures", *Techniques de l'Ingénieur*, J5460.
- [155] Cai H., Krzywicki A., Oballa M.C., (2002) "Coke formation in steam crackers for ethylene production", *Chemical Engineering and Processing* 41 (2002) 199–214.
- [156] Holmes S.M., Garforth A., Dwyer J., (1997) "Pyrolysis GC-MS study of external coke composition on H-ZSM-5 zeolite catalysts", *Thermochimica Acta* 294 (1997) 57-64
- [157] Chua Y.T., Stair P.C., (2003) "An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI", *Journal of Catalysis* 213 (2003) 39–46
- [158] Guisnet M., Magnoux P., (2001) "Organic chemistry of coke formation", *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 83–96.
- [159] Doka Nassionou G.A., Magnoux P., Guisnet M., (1999) "Coke formation on HFAU and HEMT zeolites. Influence of the reaction temperature and propene pressure", *J. Chim. Phys.* Vol. 96, N°2, pp. 303-318.
- [160] Sholl D.S., Bhatia B., (2003) "Ab Initio Studies of Coke Formation on Ni Catalysts During Methane Reforming", *University Coal Research, Institutions Contractor Review Meeting*, June 3, 2003.

- [161] McPherson, L.J.: (1984) "Causes of FCC Reactor Coke Deposits Identified"; *O&GJ, September 10, 1984, pp139*.
- [162] Antonini G., "Traitement thermique des déchets, processus thermochimiques", *Techniques de l'Ingénieur, G2050*.
- [163] Grace-Chan K.Y., Senkan S., (1998) "Suppression of Coke Formation in the Steam Cracking of Alkanes: Ethane and Propane.", *Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 901-907 (1998)*.
- [164] Shubo F., Liming S., Qiangkun L., (2002) "A study on coke deposition and coking inhibitors during AGO pyrolysis in pulsed micro-reactor system", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 65 (2002) 301–312*.
- [165] Souza B.A., Matos E.M., Guirardello R., Nunhez J.R., (2006) "Predicting coke formation due to thermal cracking inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast CFD formulation", *Journal of Petroleum Science and Engineering 51 (2006) 138– 148*.
- [166] Quintana-Solórzano R., Thybaut J.W., Marin G.B., Lødeng R., Holmen A. (2005) "Single-Event MicroKinetics for coke formation in catalytic cracking", *Catalysis Today 107–108 (2005) 619–629*.
- [167] Schabron J.F., Pauli A.T., Rovani J.F. Jr., (2002) "Residua coke formation predictability maps", *Fuel 81 (2002) 2227–2240*.
- [168] Wade, A.S., Ingham, D.B., Kyne, A.G., Mera, N.S., Pourkashanian, M., Wilson, C.W., (2004) "Optimisation of the Arrhenius parameters in a semi-detailed mechanism for jet fuel thermal degradation using a genetic algorithm", *Proceedings of ASME Turbo Expo 2004: Land, sea and air, Vienna, Austria, GT-2004-53367*.
- [169] Dieckmann, G.H., Moir, M.E., (2004) "Process for reducing coke formation in hydrocarbon processing by application of radio frequency electromagnetic radiation utility", Brevet américain N° 6790547, accédé le 10/08/06 sur <http://www.freepatentsonline.com/6790547.html>.
- [170] Gascoin N., Gillard P., Touré Y., Bernard S., Daniau E., Bouchez M., "Transferts couplés dans un statomixte en composite thermostuctural refroidi régénérativement et par transpiration", *Congrès SFT 2004, Poster, Mai 2004, Presqu'îles de Giens, France*.
- [171] Gascoin N., Gillard P., Touré Y., Bernard S., Daniau E., Bouchez M., "Modélisation hydraulique et thermique d'un fluide supercritique avec pyrolyse

- dans un canal chauffé: prédimensionnement d'une étude expérimentale", *Congrès Français de Thermique, SFT 2005, Reims, France, 30 mai - 2 juin 2005*.
- [172] Gascoin N., Gillard P., Dufour E., Touré Y., "Validation of Transient Cooling Modelling for Hypersonic Application", *accepté le 29/08/2006 par le Journal of Thermodynamics and Heat Transfer*.
- [173] Dufour E., (2006) "Validation de CFD-ACE pour la thermique instationnaire, Calculs de cas de référence pour COMPARER", *Note Interne Applied Research 2006, MBDA-France, 412043-01, 17/02/2006*.
- [174] Gascoin N., Gillard P., Touré Y., Bouchez M., "Transient numerical modelling of supercritical reacting fluid flow in a heated channel", *soumis à l'AIAA Journal*.
- [175] Levenspiel O., (1984) "Engineering Flow & Heat Exchange", *The Plenum Chemical Engineering Series*.
- [176] Gascoin N., Gillard P., Bernard S., Touré Y., Daniau E., Bouchez M., "Les méthodes de mesure COMPARER", *Document technique interne, Projet COMPARER, Septembre 2006, 41 pages*.

Annexes

Annexe 1 : Théorème d'Hugoniot

Le théorème d'Hugoniot (A1.1) s'applique aux écoulements monodimensionnels stationnaires pour lesquels la masse, la quantité de mouvement et l'énergie se conservent. Il s'écrit par combinaison des équations de continuité de la masse (A1.2) et de quantité de mouvement (A1.3). Le nombre de Mach $M = \frac{V}{a}$ intervient et la vitesse du son $a^2 = \frac{dP}{d\rho}$ aussi.

Cette dernière donne $\frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\rho}{dP} \times \frac{dP}{\rho} = \frac{1}{a^2} \times (-V.dV)$ par combinaison avec (A1.3). Ce terme

est réinjectée dans (A1.2) et donne : $\frac{1}{a^2} \times (-V.dV) + \frac{dV}{V} + \frac{dA}{A} = 0 \Leftrightarrow \frac{dV}{V} \left(1 - \frac{V^2}{a^2}\right) + \frac{dA}{A} = 0$.

$$\frac{dV}{V} (1 - M^2) + \frac{dA}{A} = 0 \quad (\text{A1.1})$$

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dV}{V} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (\text{A1.2})$$

$$VdV + \frac{dP}{\rho} = 0 \Leftrightarrow \frac{dP}{\rho} = -V.dV \quad (\text{A1.3})$$

La relation (A1.1) permet d'expliquer la géométrie des moteurs hypersoniques. Pour un Mach égal à 1, la section est constante. Le col est sonique. Pour un Mach inférieur à 1, la vitesse de l'écoulement et la section du moteur évoluent en sens opposé tandis qu'elles varient dans le même sens pour un Mach supérieur à 1 (Tableau A1.1). Ainsi, pour une vitesse de vol supersonique, l'entrée d'air convergente décélère l'écoulement et le comprime. Pour obtenir une combustion subsonique plus facilement contrôlable, la chambre est ensuite convergente afin d'amener le Mach de l'écoulement jusqu'à 1. Une fois en subsonique, la géométrie doit devenir divergente sinon le Mach accélère et la combustion devient supersonique. Cela correspond au statoréacteur. En super-statoréacteur, il n'est pas souhaitable de diminuer la vitesse supersonique de l'écoulement jusqu'à un Mach de 1. La géométrie convergente est donc exclue et la chambre est continuellement divergente.

	Convergent	Divergent
Subsonique	$dA < 0 \Leftrightarrow dM > 0$	$dA > 0 \Leftrightarrow dM < 0$
Supersonique	$dA < 0 \Leftrightarrow dM < 0$	$dA > 0 \Leftrightarrow dM > 0$

Tableau A1.1. Conséquences du théorème d'Hugoniot selon la configuration d'écoulement.

Annexe 2 : Calculs des moteurs de référence sous NANCYNETIK

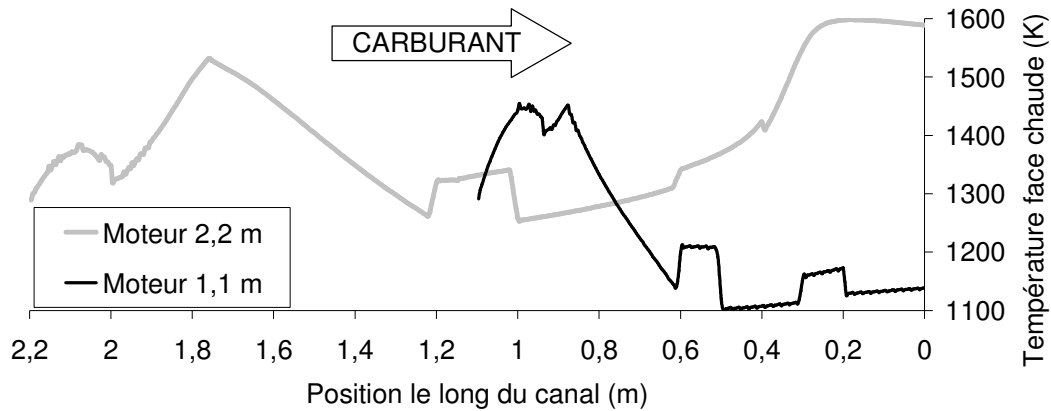


Figure 132. Profil de température de la face chaude (côté chambre de combustion) le long du moteur.

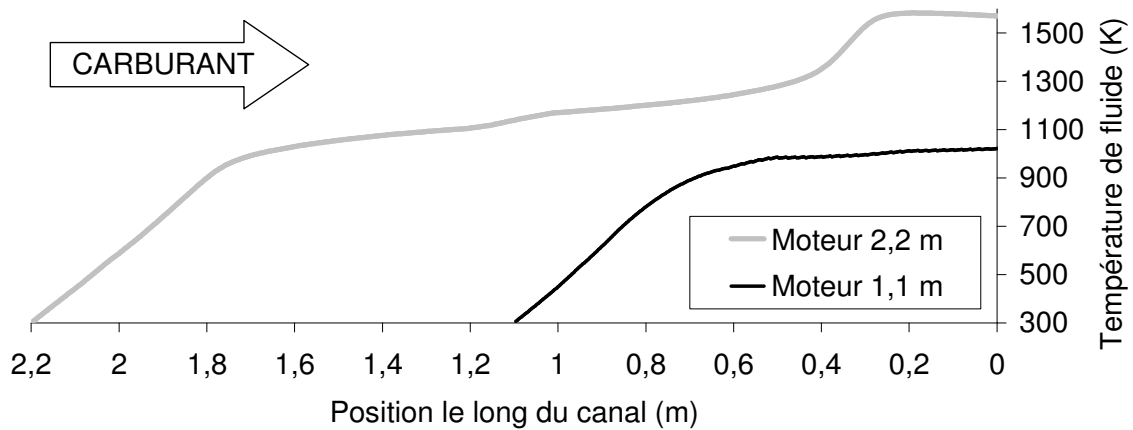


Figure 133. Echauffement du fluide refroidisseur dans le canal.

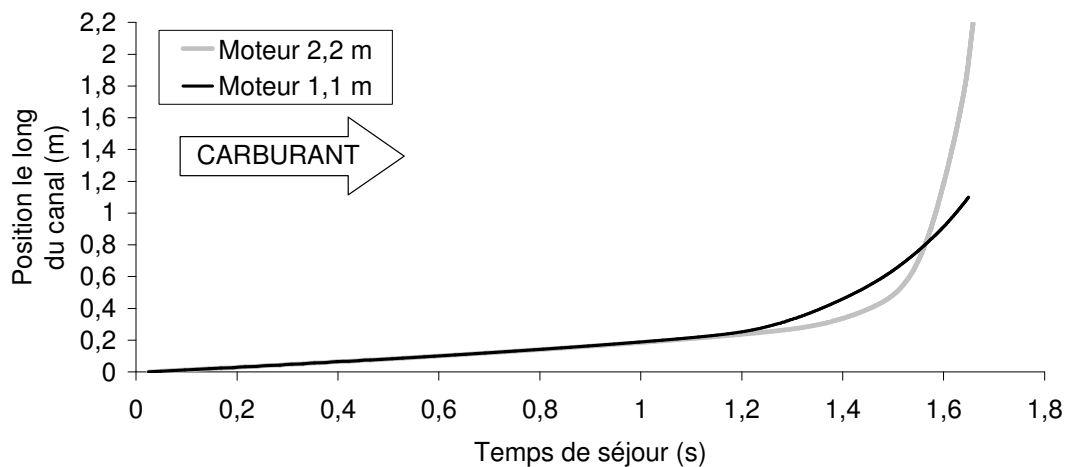


Figure 134. Position d'une particule fluide dans le canal en fonction de son temps de séjour.

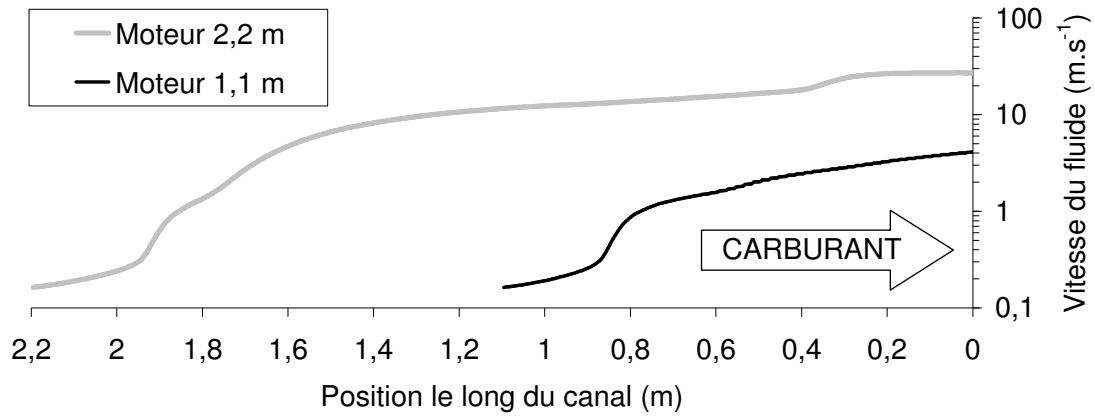


Figure 135. Augmentation de la vitesse du fluide refroidisseur au cours de la pyrolyse du fluide.

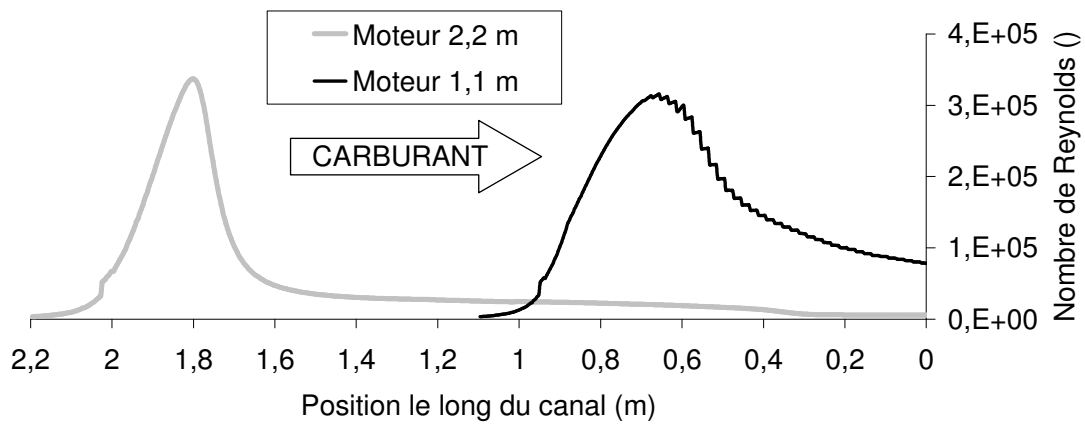


Figure 136. Profil du nombre de Reynolds dans le canal refroidisseur.

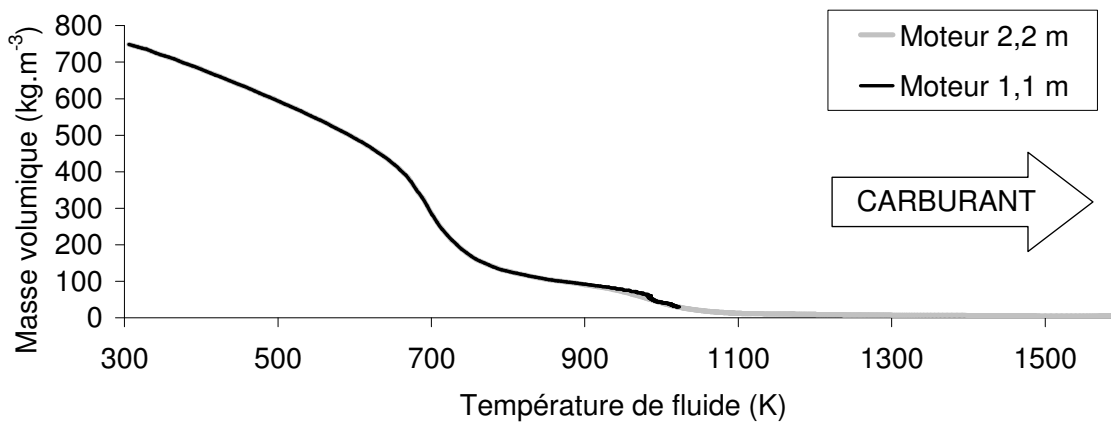


Figure 137. Evolution de la masse volumique du mélange multi-espèces.

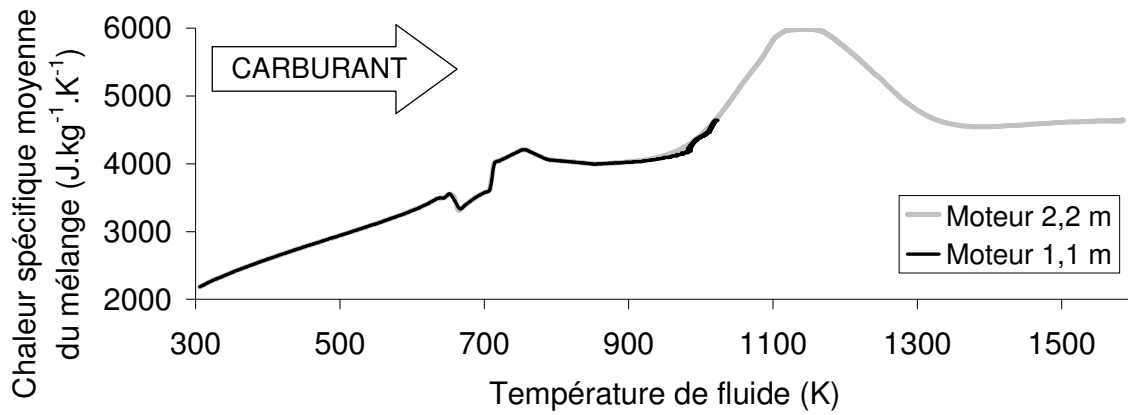


Figure 138. Capacité thermique isobare moyenne du fluide pyrolysé selon sa température.

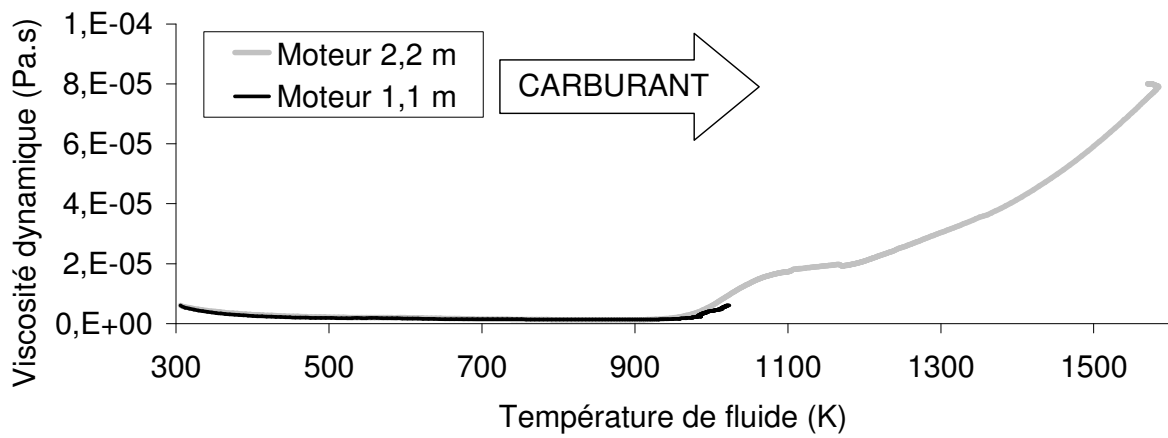


Figure 139. Viscosité dynamique du fluide pyrolysé selon sa température.

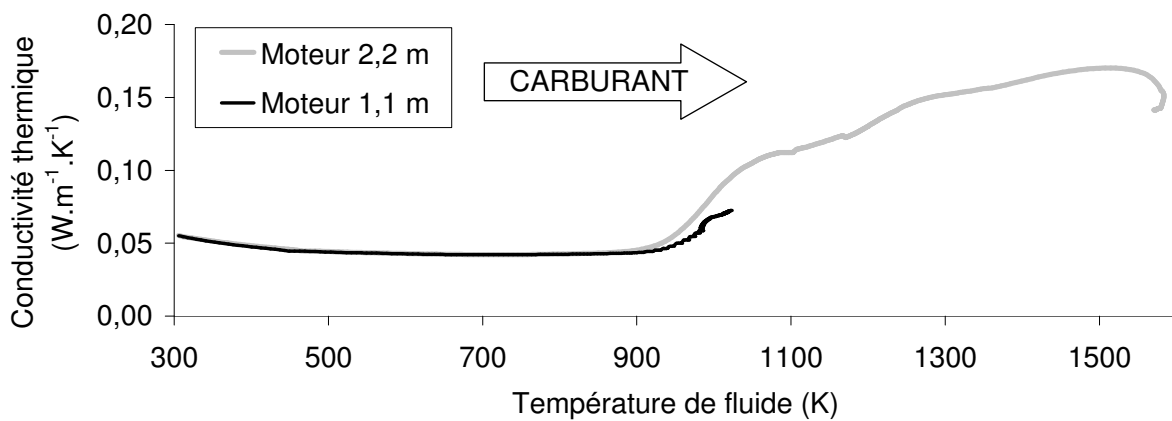


Figure 140. Conductivité thermique du fluide pyrolysé selon sa température.

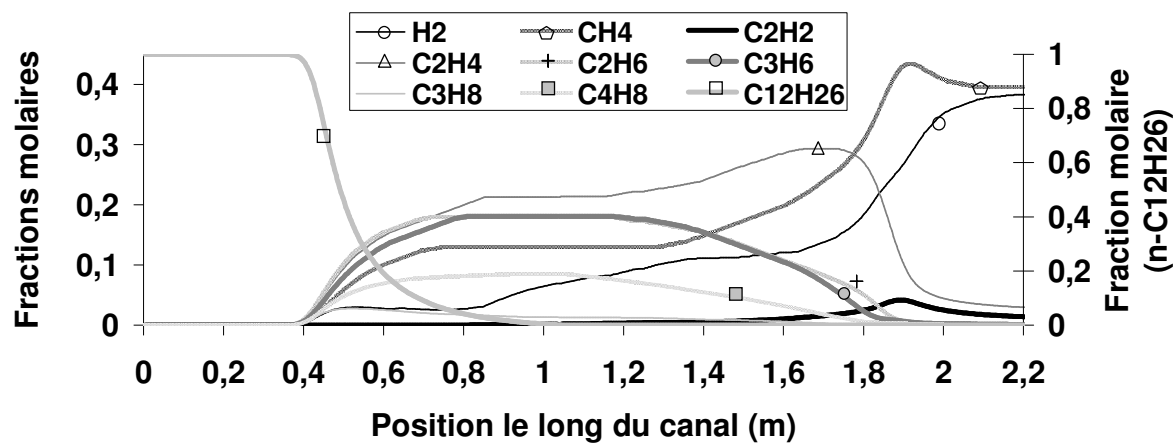


Figure 141. Production des principales espèces légères au cours de la pyrolyse et disparition du n-dodécane pour le moteur de référence de 2,2 m.

Annexe 3 : Espèces majoritaires en cinétique chimique

Nom de l'espèce	Formule chimique	Nom de l'espèce	Formule chimique
Dihydrogène	H ₂	1,5-Hexadiene-3-yne	C ₆ H ₆
Méthane	CH ₄	Benzène	C ₆ H ₆
Ethyne (acétylène)	C ₂ H ₂	1,3,5-Hexatriène	C ₆ H ₈
Ethène (éthylène)	C ₂ H ₄	Cyclohexadiène	C ₆ H ₈
Ethane	C ₂ H ₆	Hex-1-yne	C ₆ H ₁₀
Propadiène (allène)	C ₃ H ₄	Cyclohexene	C ₆ H ₁₀
Propyne (méthylacétylène)	C ₃ H ₄	Hexa-1,5-diène	C ₆ H ₁₀
Propène	C ₃ H ₆	Hex-1-ène	C ₆ H ₁₂
Propane	C ₃ H ₈	n-Hexane	C ₆ H ₁₄
Methylcyclopropène	C ₄ H ₆	Hept-1-ène	C ₇ H ₁₄
Buta-1,2-diène	C ₄ H ₆	n-Heptane	C ₇ H ₁₆
But-1-yne (éthylacétylène)	C ₄ H ₆	Oct-1-ène	C ₈ H ₁₆
But-2-yne (diméthylacétylène)	C ₄ H ₆	n-Octane	C ₈ H ₁₈
Buta-1,3-diène	C ₄ H ₆	Non-1-ène	C ₉ H ₁₈
But-1-ène	C ₄ H ₈	n-Nonane	C ₉ H ₂₀
n-Butane	C ₄ H ₁₀	Déc-1-ène	C ₁₀ H ₂₀
Pent-2-yne	C ₅ H ₈	n-Décane	C ₁₀ H ₂₂
Pent-2-ène	C ₅ H ₁₀	Undéc-1-ène	C ₁₁ H ₂₂
Pent-1-ène	C ₅ H ₁₀	n-Undécane	C ₁₁ H ₂₄
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	Dodéc-1-ène	C ₁₂ H ₂₄
Hexa-1,5-diyne-3-ène	C ₆ H ₄	n-Dodécane	C ₁₂ H ₂₆

Tableau 22. Composés majoritaires sélectionnés pour la détermination des propriétés du mélange.

Annexe 4 : Incréments de Joback

	Δ_T	Δ_P	Δ_V	$\Delta_{T_{eb}}$
Incréments de non-cycle				
$-CH_3$	0,0141	-0,0012	65	23,58
$>CH_2$	0,0189	0,0	56	22,88
$>CH-$	0,0164	0,0020	41	21,74
$>C<$	0,0067	0,0043	27	18,25
$=CH_2$	0,0113	-0,0028	56	18,18
$=CH-$	0,0129	-0,0006	46	24,96
$=C<$	0,0117	0,0011	38	24,14
$=C=$	0,0026	0,0028	36	26,15
$\equiv CH$	0,0027	-0,0008	46	9,20
$\equiv C-$	0,0020	0,0016	37	27,38
Incréments pour un cycle				
$-CH_2-$	0,010	0,0025	48	27,15
$>CH-$	0,0122	0,0004	38	21,78
$>C<$	0,0042	0,0061	27	21,32
$=CH-$	0,0082	0,0011	41	26,73
$=C<$	0,0143	0,0008	32	31,01

Tableau 23. Incréments de chaque groupement évalué par Joback pour le calcul des paramètres critiques.

Annexe 5 : Grandeurs critiques et caractéristiques

Espèce chimique	Formule brute	T_c (K)	T_{eb} à 1 atm (K)	P_c (bars)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	Z_c	ω	M_i (g.mol ⁻¹)	$\Delta_{eb}H$ (kJ.mol ⁻¹)
Dihydrogène	H2	33,20	20,40	13,172	6,570E-05	0,309	-0,216	2,016	910
Méthane	CH4	190,56	111,67	46,599	9,950E-05	0,289	0,011	16,043	8180
Ethyne (acétylène)	C2H2	308,33	188,43	62,203	1,140E-04	0,273	0,189	26,038	17600
Ethène (éthylène)	C2H4	282,34	169,38	51,078	1,313E-04	0,282	0,087	28,054	13540
Ethane	C2H6	305,32	184,56	49,366	1,464E-04	0,281	0,099	30,070	14700
Propadiène (allène)	C3H4	392,15	238,70	51,473	1,784E-04	0,278	0,132	40,065	21500
Propyne (méthylacétylène)	C3H4	402,38	249,90	57,026	1,658E-04	0,279	0,122	40,065	23600
Propène	C3H6	365,57	225,46	47,268	1,804E-04	0,277	0,144	42,081	18400
Propane	C3H8	369,83	230,98	43,023	1,991E-04	0,275	0,165	44,097	18800
Methylcyclopropène	C4H6	484,00	301,00	53,094	2,088E-04	0,272	0,199	54,092	26600
Buta-1,2-diène	C4H6	452,20	284,00	45,799	2,270E-04	0,273	0,191	54,092	24000
But-1-yne (éthylacétylène)	C4H6	463,70	281,22	50,156	2,219E-04	0,285	0,056	54,092	29600
But-2-yne (diméthylacétylène)	C4H6	488,70	300,12	49,345	2,337E-04	0,279	0,124	54,092	29600
Buta-1,3-diène	C4H6	425,17	268,70	43,337	2,248E-04	0,272	0,195	54,092	22500
But-1-ène	C4H8	419,95	266,89	40,966	2,357E-04	0,273	0,191	56,108	22040
n-Butane	C4H10	425,12	272,64	38,362	2,539E-04	0,272	0,204	58,123	22400
Pent-2-yne	C5H8	505,20	329,20	42,151	2,756E-04	0,273	0,186	68,119	27950
Pent-2-ène	C5H10	478,00	310,10	37,389	2,884E-04	0,268	0,251	70,135	25400
Pent-1-ène	C5H10	464,80	303,10	36,984	2,848E-04	0,269	0,233	70,135	25400
n-Pentane	C5H12	469,69	309,20	34,116	3,108E-04	0,268	0,251	72,150	25800
Hexa-1,5-diyne-3-ène	C6H4	520,00	321,00	48,433	2,496E-04	0,276	0,151	76,097	35200
1,5-Hexadiene-3-yne	C6H6	565,00	358,00	42,050	3,090E-04	0,273	0,189	78,114	31400
Benzène	C6H6	562,16	353,31	49,629	2,586E-04	0,271	0,212	78,114	30800
1,3,5-Hexatriène	C6H8	543,00	353,00	36,882	3,336E-04	0,269	0,234	80,129	32300
Cyclohexadiène	C6H8	557,00	354,00	64,037	1,912E-04	0,261	0,326	80,129	32500
Hex-1-yne	C6H10	516,20	344,50	36,680	3,177E-04	0,268	0,249	82,145	30950
Cyclohexene	C6H10	560,48	356,13	43,975	2,909E-04	0,271	0,210	82,145	30500
Hexa-1,5-diène	C6H10	507,60	332,60	34,856	3,386E-04	0,276	0,160	82,145	30300
Hex-1-ène	C6H12	504,10	336,60	32,485	3,464E-04	0,265	0,285	84,161	28300
n-Hexane	C6H14	507,85	341,85	30,985	3,617E-04	0,262	0,316	86,177	28800
Hept-1-ène	C7H14	537,29	366,79	29,597	3,945E-04	0,258	0,359	98,188	31300

Tableau 24. Grandeurs caractéristiques des espèces sélectionnées pour représenter le mélange pyrolysé.

Espèce chimique	Formule brute	T_c (K)	T_{eb} à 1 atm (K)	P_c (bars)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	Z_c	ω	M_i (g.mol ⁻¹)	$\Delta_{eb}H$ (kJ.mol ⁻¹)
n-Heptane	C7H16	540,13	371,53	27,631	4,248E-04	0,258	0,361	100,200	31700
Oct-1-ène	C8H16	566,70	394,44	27,104	4,509E-04	0,256	0,386	112,220	34000
n-Octane	C8H18	568,88	398,78	25,189	4,832E-04	0,254	0,408	114,230	34400
Non-1-ène	C9H18	592,00	420,00	23,710	5,300E-04	0,252	0,430	126,240	36700
n-Nonane	C9H20	594,55	423,88	23,112	5,417E-04	0,250	0,452	128,260	37100
Déc-1-ène	C10H20	616,40	443,60	22,474	5,684E-04	0,246	0,491	140,270	39200
n-Décane	C10H22	617,70	447,23	21,309	6,007E-04	0,246	0,494	142,290	39600
Undéc-1-ène	C11H22	637,90	465,90	20,569	6,348E-04	0,243	0,535	154,300	40800
n-Undécane	C11H24	638,85	469,03	19,809	6,602E-04	0,243	0,535	156,310	41200
Dodéc-1-ène	C12H24	657,60	486,90	19,556	6,827E-04	0,241	0,558	168,320	43000
n-Dodécane	C12H26	658,10	489,44	18,411	7,197E-04	0,239	0,576	170,340	43400

Tableau 25. Grandeurs caractéristiques des espèces sélectionnées pour représenter le mélange pyrolysé.

Annexe 6 : Grandeurs caractéristiques des moteurs de référence

Le tableau suivant répertorie toutes les données concernant le véhicule hypersonique de référence. Toutes ne sont pas utilisées dans le calcul stationnaire sous NANCYNETIK mais toutes le sont pour les simulations transitoires sous RESPIRE.

Géométrie		
Longueur chambre de combustion = Longueur canal de refroidissement	[m]	2.2 ou 1.1
Largeur chambre	[m]	0.212
Hauteur chambre	[m]	0.212
Longueur divergent	[m]	5
Rapport sections droites divergent/chambre	[]	3
Section de captation géométrique de l'entrée d'air (plan 0) -4 à 5 fois la section de la chambre de combustion-	[m ²]	0.12
Hauteur canal	[m]	0.0025
Epaisseur paroi poreuse	[m]	0.0025
Epaisseur nid d'abeille	[m]	0.015
Ecartement entre entretoises	[m]	0.004
Ecartement entre rangées d'entretoises	[m]	0.004
Diamètre entretoises	[m]	0.001
Coefficient de pénétration dans l'air de l'engin	[]	0.2
Finesse de l'engin	[]	3
Coefficient de débit (rapport de la section de tube de courant capté sur la section géométrique de captation)	[]	1.899
Rendement de compression de l'entrée d'air (=Psi/Ps2)	[]	De 0.8 à 0.008 pour Mach 2 à Mach 15
Conditions de vol		
Mach de vol	[]	6
Altitude de vol	[m]	20000
Pente de l'engin	[°]	10
Incidence de l'engin	[°]	10
Temps de vol approximatif	[s]	1200
Température interne du véhicule	[K]	350
Masse de l'engin à vide (+ carburant)	[kg]	1500 (2000)
Rendement de combustion	[]	0.98
Facteur de récupération pariétale	[]	0.9
Rendement de dynalpie	[]	0.98
Stanton/Stanton0	[]	De 1 à 0.0005 pour un taux de soufflage adimensionné de 0 à

		1.85
Coefficient global d'échange extérieur	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$	De 50 à 100 selon Mach et pression dynamique de vol
Pression, température, masse volumique de l'air extérieur	$[Pa, K, kg.m^{-3}]$	Selon altitude
Conditions de fonctionnement		
Débit de fluide initial	$[kg.s^{-1}]$	0.065
Répartition du débit : pour-centage du total vers la partie supérieure du moteur	$[%]$	20
Température initiale de fluide	$[K]$	300
Pression initiale de fluide	$[Pa]$	35.10^5
Température gaz chauds (stationnaire uniquement)	$[K]$	1650 à 3000 selon abscisse moteur
Coefficient global d'échange (stationnaire uniquement)	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$	800 à 1500 selon abscisse moteur
Pas de calcul et constantes "universelles"		
Pas d'espace dans le sens longitudinal du moteur (direction des écoulements fluides)	$[m]$	0.2
Pas de temps	$[s]$	10^{-4}
Constante R des gaz parfaits	$[J.K^{-1}.mol^{-1}]$	8.31432
Constante de Stefan-Boltzman	$[W.m^{-2}.K^{-4}]$	$5.6697.10^{-8}$
Accélération g de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$	9.81
Caractéristiques matériaux		
Conductivité thermique nid d'abeille	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	25
Capacité thermique nid d'abeille	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	3
Masse volumique nid d'abeille	$[kg.m^{-3}]$	50
Conductivité thermique composite	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	35
Capacité thermique composite	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	1320
Masse volumique composite	$[kg.m^{-3}]$	1900
Emissivité divergent	$[\]$	0.8
Emissivité face externe	$[\]$	0.8
Emissivité face chaude	$[\]$	0.8
Emissivité gaz chauds	$[\]$	0.1
Dépôt de coke dans canal	$[\mu g.cm^{-2}.s^{-1}]$	100
Masse volumique du coke	$[kg.m^{-3}]$	2000
Composition constante de l'air		
Fractions molaires de O ₂ , N ₂ , H ₂ O, Ar	$[\]$	0.2/0.78/0/0.02
Masses molaires de O ₂ , N ₂ , H ₂ O, Ar	$[kg.kmol^{-1}]$	31.9988/28.0134/18.0154/39.948

Tableau 26.

Annexe 7 : Limites d'inflammabilité

Tableau 17 – Limites inférieures L_i et supérieures L_s d'inflammabilité [8] (1)				
Carburant	L_i		L_s	
	Teneur volumique (%)	Richesse	Teneur volumique (%)	Richesse
Méthane	5,0	0,50	15,0	1,7
Éthane	3,0	0,51	12,5	2,4
Propane	2,2	0,53	9,4	2,5
<i>n</i> -Butane	1,9	0,59	8,5	2,8
<i>n</i> -Pentane	1,5	0,58	7,8	3,2
<i>n</i> -Hexane	1,2	0,54	7,0	3,4
<i>n</i> -Heptane	1,1	0,58	6,7	3,7
Isooctane	1,0	0,60	6,0	3,8
Éthylène	3,1	0,46	32,0	6,7
Propylène	2,2	0,48	10,5	2,5
Benzène	1,4	0,50	7,1	2,7
Toluène	1,4	0,60	6,7	3,0
<i>o</i> -Xylène	1,0	0,50	6,0	3,1
Méthanol	6,7	0,51	36,0	4,0
Éthanol	3,3	0,48	19,0	3,3
Isopropanol	2,0	0,46	12,0	3,0
Butanol	1,45	0,42	11,2	3,6
Oxyde de diéthyle	1,8	0,52	36,5	16,4
Hydrogène	4,0	0,1	74,5	6,9
Acétylène	2,5	0,30	81,0	9,6
Sulfure de carbone	1,25	0,18	50,0	14,2
Oxyde de carbone	12,5	0,34	74,0	6,8
Ammoniac	15,0	0,63	27,0	1,3
Hydrogène sulfuré	4,3	0,32	45,5	6,0
Oxyde de diméthyle	3,4	0,50	27,0	5,3
Acétone	2,6	0,51	12,8	2,8
Acétaldéhyde	4,0	0,50	56,0	15,2

(1) Dans l'air, à pression atmosphérique et à 25 °C.

Tableau 27. Limites inférieures et supérieures d'inflammabilité [91].

Annexe 8 : Dimensionnement du four de pyrolyse

Une température de fluide souvent atteinte sur le moteur de référence étant de 1600 K, un four haute température est nécessaire. La longueur de four a été un point à déterminer par simulation puisque aucun impératif préliminaire n'est apparu sur ce point. Pour cela, trois fours (de longueurs 600 mm, 900 mm et 1200 mm) ont été étudiés en se basant sur le profil de chauffe fourni par le constructeur (Figure 142). La partie supposée uniforme à la température maximum est celle fournie par le constructeur à 5 K près. Deux températures maximales de fonctionnement ont été utilisées (1300°C et 1600°C).

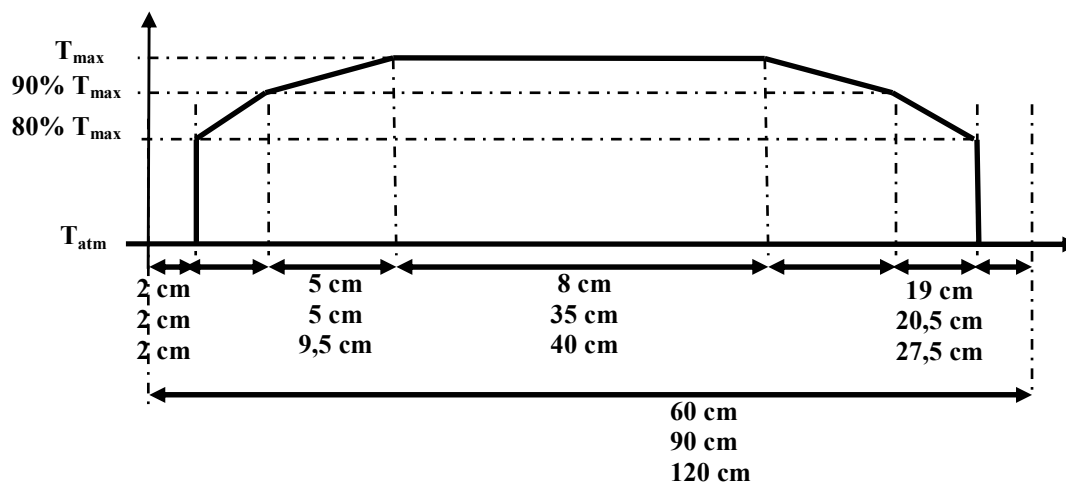


Figure 142. Profils de température de four supposés pour trois longueurs distinctes.

	de 80 % Tmax à 90% Tmax	de 90% Tmax à Tmax	à Tmax
à 1300°C	341	488	673
à 1600°C	580	831	1145

Tableau 28. Coefficients d'échange radiatif linéarisés ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) entre le four et le canal à chauffer.

Les calculs de prédimensionnement ayant été effectués grâce au code NANCYNETIK, il est nécessaire de connaître un coefficient d'échange convectif entre le four et le canal chauffé (équivalent aux échanges convectifs et radiatifs réels). Seuls les échanges radiatifs, principaux responsables du chauffage du tube, ont été considérés. Ils ont été linéarisés en supposant une émissivité de paroi de 0,8 et un profil de température de paroi externe de four de 50 K inférieure à celle maximum du four. La relation (A8.1) donne les valeurs du coefficient d'échange pour NANCYNETIK reportées en Tableau 28. Les figures 143 à 146 présentent les calculs menés pour un écoulement fluide allant dans la direction des positions décroissantes (typiquement de 1,2 m à 0 m).

$$h = \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left(\frac{T_{four}^4 - T_{hw}^4}{T_{four} - T_{hw}} \right) \quad (A8.1)$$

La Figure 143 répond au premier point de dimensionnement quant à la similitude de décomposition. Elle montre qu'un four long permet d'obtenir un profil de capacité thermique, dans le canal, assez semblable à celui attendu dans le moteur de référence. Le profil du moteur long de référence a été ramené sur 1,2 m pour faciliter la comparaison. Il présente un maximum vers le milieu de la longueur puis tend vers une valeur stable. C'est le cas des grandes longueurs de canal tandis que le cas 600 mm ne permet pas d'atteindre ce maximum. Il est donc préférable de travailler avec un four de 900 mm ou 1200 mm. Pour des raisons économiques, celui de 900 mm a été choisi.

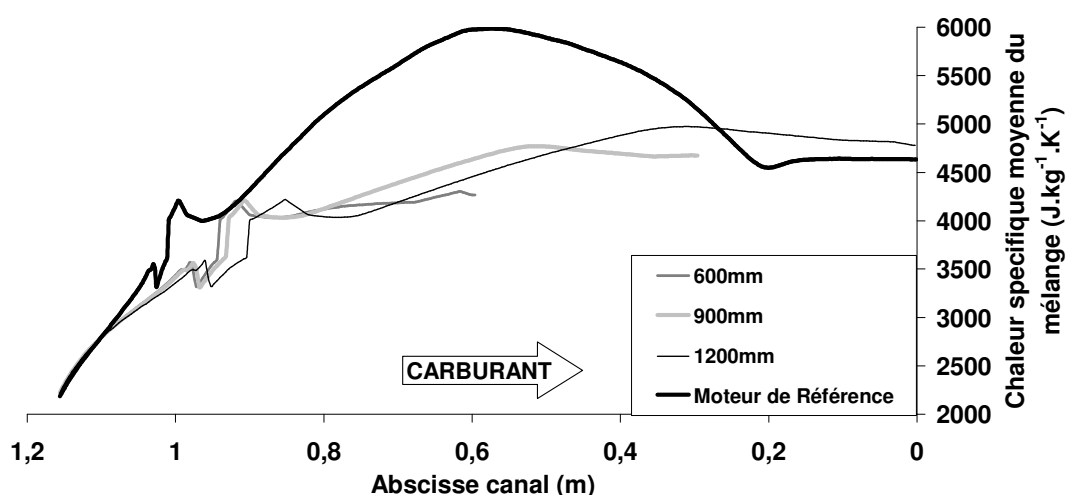


Figure 143. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de 0,1 g.s⁻¹ et une température maximum de four de 1300 °C.

Pour répondre aux deuxième et troisième points sur le débit de carburant à utiliser et sur la largeur du réacteur chimique, il est à noter que le débit et la section de passage sont des paramètres liés, vis-à-vis du nombre de Reynolds notamment. Afin de se fixer des valeurs pour ces deux paramètres, une autre donnée est à prendre en compte ici : l'évacuation des produits chimiques. Un brûleur est utilisé pour détruire les produits de pyrolyse, parfois toxiques comme le benzène, et ne pas polluer l'environnement (mis à part avec des produits ordinaires de combustion comme le CO₂, les NO_x,...). La puissance thermique, de combustion du n-dodécane, dégagée par le brûleur s'écrit :

$$P_{th} = \dot{m} \cdot \Delta H_{comb} \quad (A8.2)$$

avec $\dot{m}$ le débit de carburant et ΔH_{comb} son enthalpie de combustion ($44,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour le n-dodécane). Pour un calcul préliminaire, il est possible de considérer l'enthalpie du dodécane, et non celles des produits de pyrolyse, puisqu'elle minimise la puissance thermique dégagée. En effet, l'enthalpie de combustion la plus forte des espèces est celle de l'hydrogène (120 MJ.kg^{-1}). Globalement, elle décroît quand la masse molaire augmente. Ainsi, pour un débit carburant de 1 g.s^{-1} , la puissance à évacuer par le brûleur est au moins de $44,2 \text{ kW}$. Cette puissance semble démesurée en terme de sécurité par rapport à l'installation du laboratoire. Un débit nominal de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ est donc préférable; c'est la valeur maximale choisie.

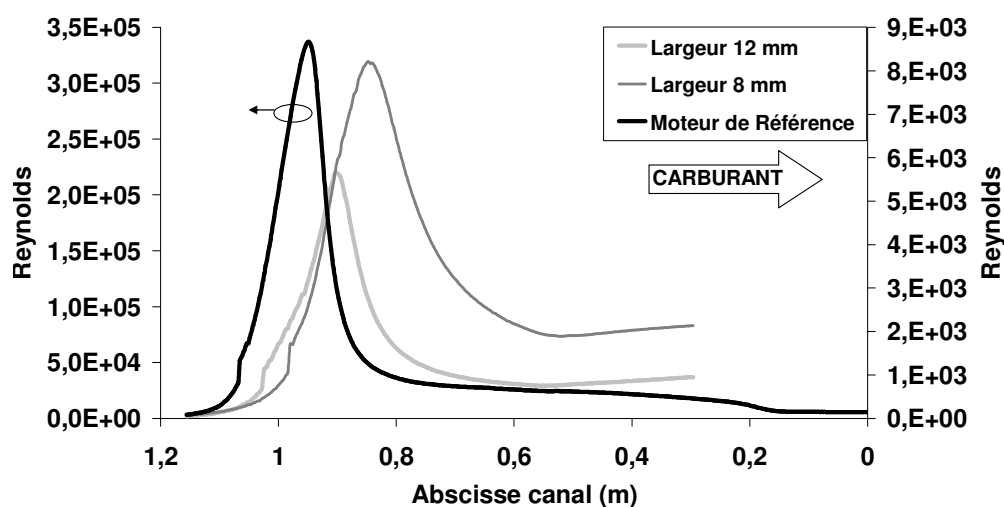


Figure 144. Nombre de Reynolds le long du canal pour une configuration entretoises (longueur de 900 mm, débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ et température maximum de four de $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Comparaison au moteur de référence.

Le débit de carburant étant ainsi défini, il est possible de déterminer une section de passage pour le fluide. Deux impératifs se posent : la valeur du nombre de Reynolds et le flux thermique échangé entre le canal et le fluide. Pour obtenir un nombre de Reynolds maximum, proche du régime turbulent, la section de passage doit être minimum mais cela diminue alors les surfaces d'échange et nuit au réchauffement du fluide. Une valeur minimum convenable pour la dimension du canal est de 8 mm de large (Figure 144). Une entretoise est conservée au centre pour les effets tourbillonnaires d'écoulement autour d'un cylindre. Pour le tube inox, un diamètre interne de 2 mm permet de conserver un nombre de Reynolds suffisant, supérieur à 1000, même à $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ d'après la figure 145. La similitude sur la décomposition thermique du n-dodécane, via la capacité thermique, a été préférée à celle sur le Reynolds, qui n'est donc pas toujours turbulent.

La longueur du four, la section de passage du fluide dans le canal et le débit étant à présent déterminés, il reste à choisir la température maximum de four. La figure 146 montre qu'une température de 1600°C permet d'obtenir des conditions plus proches de celles voulues en terme de décomposition. Cela permet aussi d'avoir une marge de sécurité par rapport aux calculs de prédimensionnement sans trop impacter l'aspect économique. La marge de manœuvre des fours à 1400 °C a été jugée trop faible.

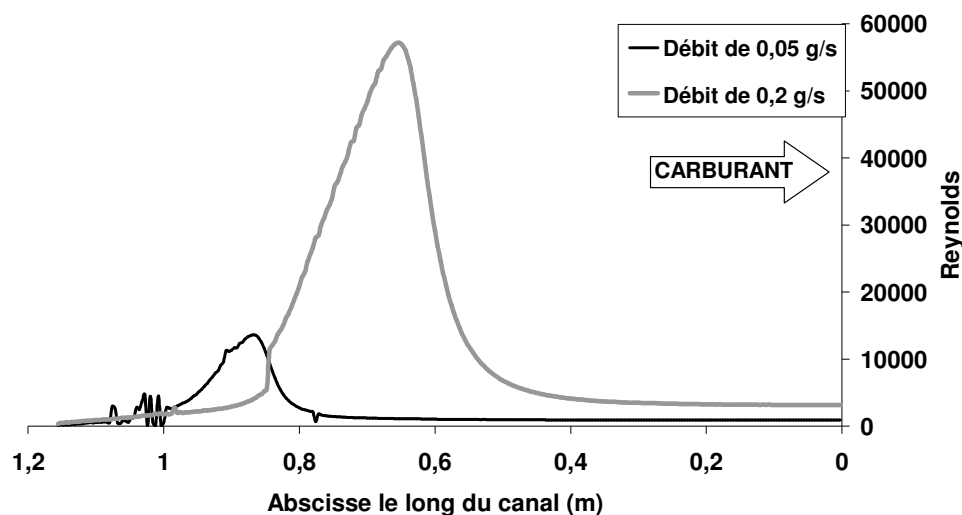


Figure 145. Nombre de Reynolds le long du canal pour une configuration tube (longueur de 1200 mm, diamètre interne de 2 mm, température maximum de four de 1600 °C).

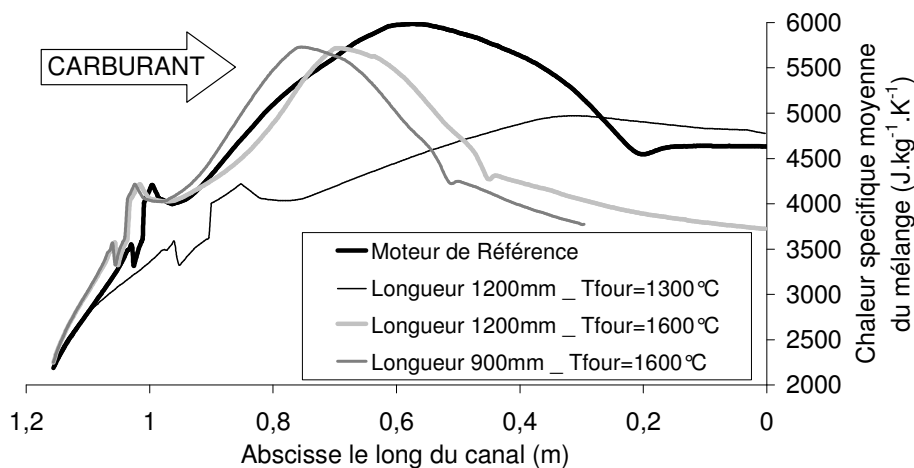


Figure 146. Profil de capacité thermique du fluide le long du canal pour une configuration entretoises (largeur 8 mm) avec un débit de 0,1 g.s⁻¹.

L'ensemble de chauffe étant dimensionné, il est préférable de tester la capacité du four à chauffer par rayonnement la paroi externe du canal. En effet, cette hypothèse a été supposée pour les calculs de prédimensionnement mais non vérifiée. Ainsi, un dernier calcul avec le

logiciel commercial Fluent a permis de vérifier la montée en température du tube en composite placé dans le four. Pour cela, une tranche de 10 mm d'épaisseur a été considérée (Figure 147). Le tube de travail, diamètre interne de 45 mm, représente le four à 1800 K. Il contient de l'air et le canal en composite en son centre. A l'intérieur du canal circule le fluide non décomposé, du n-dodécane. La tranche de calcul est prise orthogonale à l'écoulement de fluide. La figure 148 montre que le four est capable, en régime stationnaire, de compenser le puit de chaleur représenté par le fluide et de chauffer le composite à une température proche de celle du tube de travail (à moins de 10 degrés près). Les bords plus froids (en jaune) dans le sens de l'écoulement de fluide sont dus aux effets de bords de la tranche.

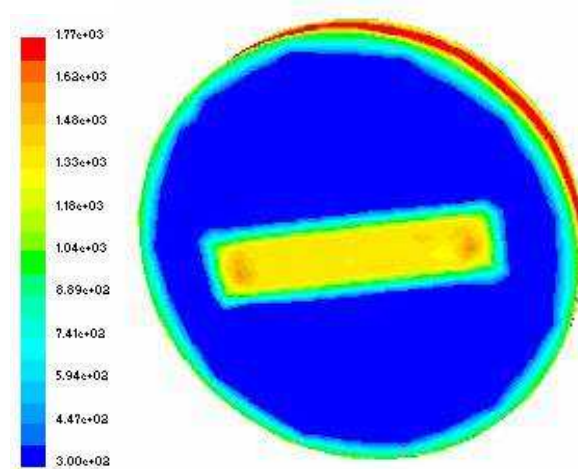


Figure 147. Distribution de température dans une tranche de four à 1800 K avec le canal en son centre.

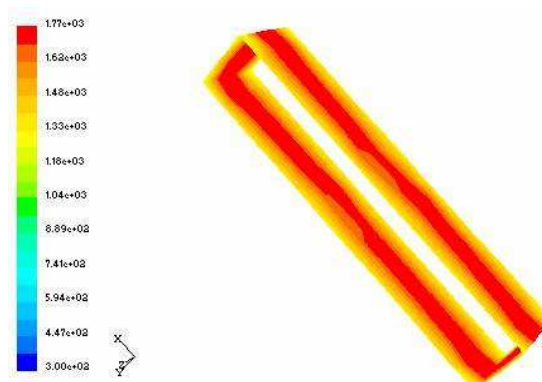


Figure 148. Température maximale atteinte par la face externe de paroi externe du composite pour un four rayonnant à 1800 K.

Un bilan global d'énergie, égalité des flux traversant le système, a aussi été appliqué au système complet à l'équilibre thermique. Ce calcul analytique a confirmé les résultats obtenus avec Fluent.

Annexe 9 : Calculs de refroidissement du fluide pyrolysé

La figure 149 présente le cas d'un tube (100 mm de long, 4 mm de diamètre interne) chauffé à 1500 K à une extrémité et dans lequel circule, de la zone froide vers la zone chaude, un fluide à 300 K. A l'extrémité froide du tube, la température de paroi externe est proche de l'ambiante. Cela montre qu'il n'y a aucun risque de connecter un capteur juste en amont du four.

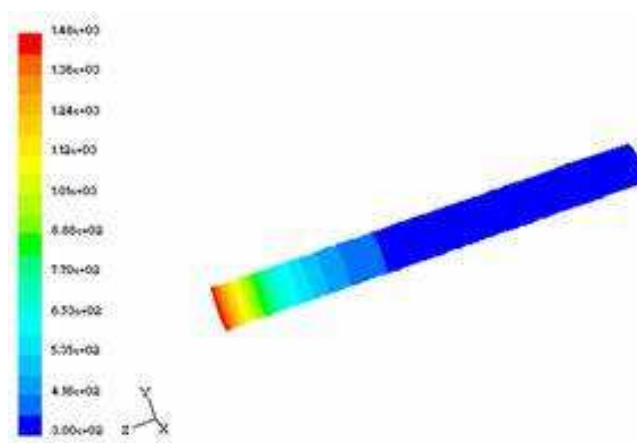


Figure 149. Propagation du flux thermique à travers un tube inox dans la direction opposée à l'écoulement de fluide.

En revanche en sortie de four, le fluide pyrolysé pouvant atteindre 1000 °C, à près de 80 bars, la tenue des raccords est primordiale. Un calcul en aval du four a été mené pour une extrémité chaude de tube à 1500 K, un fluide entrant à 1400 K à l'intérieur, un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ et un coefficient d'échange convectif avec l'air extérieur de $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. La température de l'autre extrémité du tube, laissée libre, est recherchée. Le fluide est donc en partie responsable, avec la conduction dans le matériau, de l'échauffement du tube. La figure 150 montre, sur un tube de 100 mm de long, la nécessité de refroidir le fluide puisqu'il reste très chaud, plus de 1000 K, malgré sa circulation dans un tube soumis à la convection naturelle extérieure.

Un système simple de refroidissement annulaire contre-courant a été calculé sous Fluent (Figure 151). Le cas d'étude considère un fluide entrant à 1500 K avec une vitesse de 8 m.s^{-1} . Le tube inox de 200 mm de long est refroidi en périphérie par circulation d'eau à 290 K et $0,4 \text{ m.s}^{-1}$. En sortie de tube, la température du fluide excède largement 200°C. Cela milite donc en faveur d'un refroidisseur adapté et spécifique pour le banc COMPARER.

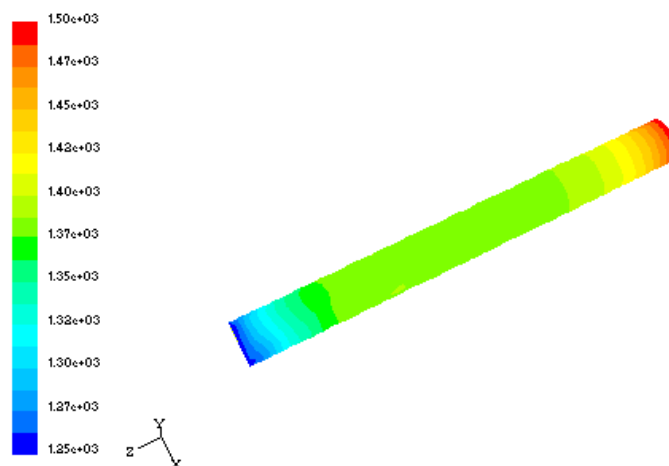


Figure 150. Propagation du flux thermique à travers un tube inox dans la direction de l'écoulement de fluide.

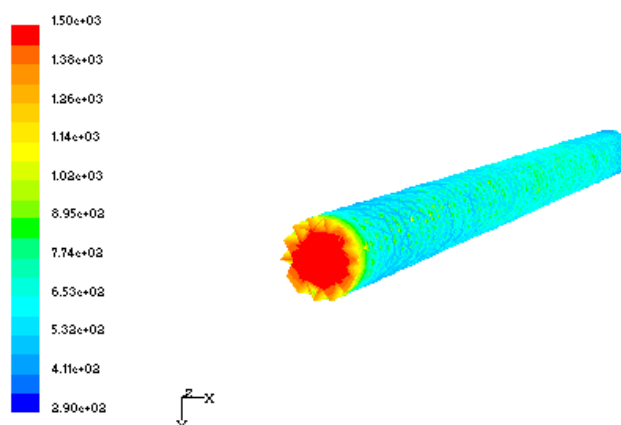


Figure 151. Température du fluide chaud à l'intérieur du tube inox refroidi en contre-courant.

Pour éviter d'endommager les capteurs et tout dispositif juste après le four, un refroidisseur a donc été conçu spécialement pour amener le fluide à une température inférieure à 100 °C. L'idée principale a été de disposer d'un refroidisseur de taille réduite pour faciliter son installation sur le banc COMPARER. Pour réduire la taille de l'échangeur contre-courant et accroître son efficacité, il est préférable de garder un régime d'écoulement turbulent. Une circulation en spire autour d'un tube où circule l'eau a été utilisée (Figure 152). Des calculs préliminaires (bilan d'échange global thermique stationnaire sur le fluide chaud, l'eau, le bloc et l'environnement extérieur) ont permis d'optimiser le nombre de spires nécessaires pour un refroidissement voulu tout en minimisant les pertes de charge. Ainsi, 10 spires ont semblé convenir, pour un débit d'eau de 20 g.s^{-1} , afin de baisser la température des gaz chauds de 1000 °C, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, à moins de 200°C (Figure 153). Cela correspond à une

élévation de température pour l'eau inférieure à 5 °C. Les pertes de charge sont inférieures à 20 mb.

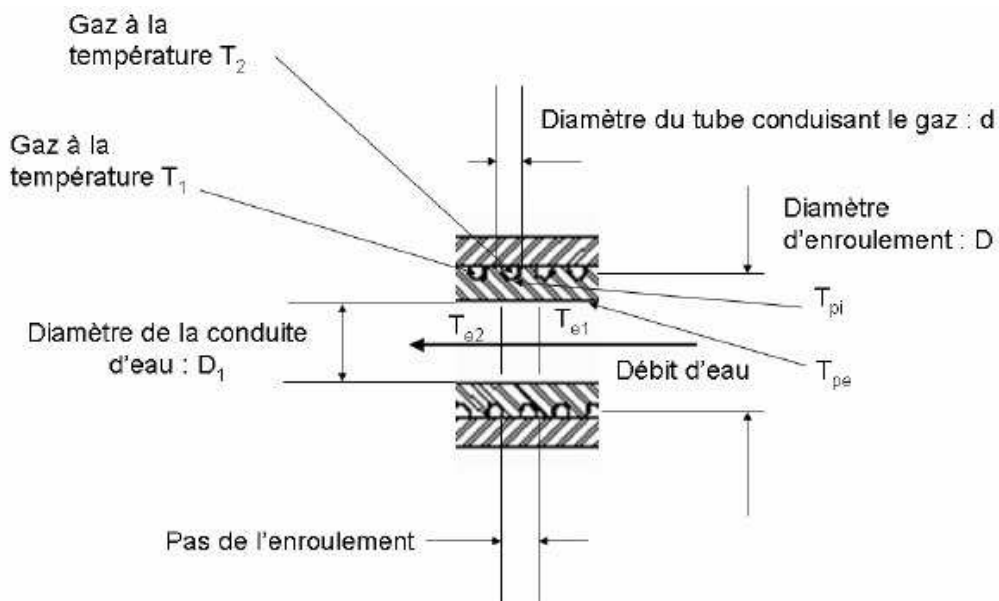


Figure 152. Schéma descriptif du refroidisseur avec notation utilisée.

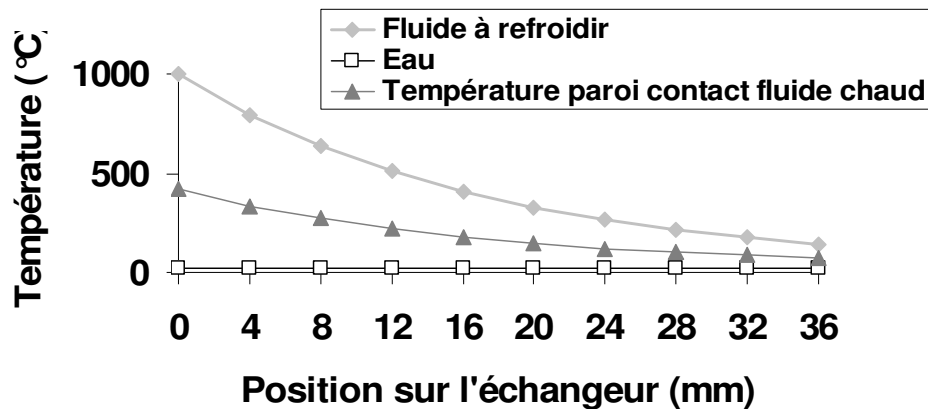
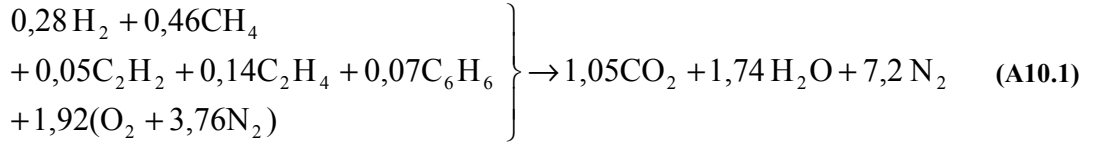


Figure 153. Répartition de température des fluides dans l'échangeur contre-courant (la position 0 mm correspondant à la sortie de l'eau dans le refroidisseur, donc l'entrée du fluide chaud).

Annexe 10 : Calculs de combustion du fluide pyrolysé

Une composition simplifiée de produits de pyrolyse, obtenue sous NANCYNETIK à 1500 K sur le moteur de référence, est considérée : 46 % de CH₄, 28 % de H₂, 14 % de C₂H₄, 7 % de C₆H₆ et 5 % de C₂H₂. La réaction de combustion à richesse 1 s'écrit :



La vitesse fondamentale de flamme du mélange $S_{L, \text{mel}}$ est obtenue par la somme de celles des composés (relation (A10.2)), pondérées par leurs fractions molaires [123] et vaut 1,26 m.s⁻¹.

$$S_{L, \text{mel}} = \sum_{\text{espèces}} X_i S_{L, i} \quad (\text{A10.2})$$

Le diamètre de coincement⁹⁴ de la flamme est donné par la relation (A10.3). Le nombre de Péclet (Pe) est pris égal à 50 pour les mélanges hydrocarbures/air et ν , le volume molaire, est donné par la relation (A10.4). Le diamètre de coincement calculé pour le mélange supposé est alors de 1,34 mm. Cela milite pour l'utilisation d'un clapet anti-retour sur la ligne du brûleur pour protéger le système amont d'un retour de flamme, phénomène de flash back, car les tubulures prévues (1/8" externe, soit 1,8 mm interne) sont de diamètre supérieur.

$$d_c = \frac{Pe \cdot \lambda}{\frac{1}{\nu} \cdot C_p \cdot S_L} \quad (\text{A10.3})$$

$$\frac{1}{\nu} = \frac{P}{r \cdot T} \quad (\text{A10.4})$$

Le choix d'un brûleur s'effectue sur la vitesse des gaz frais et sur son diamètre. Généralement, le diamètre doit être au moins deux fois supérieur au diamètre de coincement et la vitesse des gaz frais deux fois supérieure à celle normale de flamme. Si la vitesse des gaz frais est trop faible, un phénomène de flash back apparaît (propagation de la combustion en amont du brûleur); une vitesse trop grande entraînant du blow-off (la flamme est soufflée).

Pour cela, le débit molaire est déduit du débit massique de gaz pyrolysé (0,1 g.s⁻¹) en le divisant par la masse molaire du mélange, supposée égale à 18,6 g.mol⁻¹ ici. Le volume

⁹⁴ C'est le diamètre minimum en-dessous duquel une flamme ne peut pas se former dans une tubulure.

molaires ν permet de calculer le débit volumique de gaz combustible, il vaut $0,132 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le débit d'air correspondant est donné via l'équation (A10.1). La section du brûleur est donc finalement donnée par le rapport du débit volumique total, $1,342 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, sur la vitesse des gaz frais, deux fois celle de vitesse fondamentale. Ainsi, le diamètre "idéal" du brûleur vaut 26 mm.

Ce calcul permet également de dimensionner l'évacuation de gaz brûlés ($1,342 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit $483 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Un système d'extraction de gaz (Nederman, série N29, $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) existant déjà au laboratoire ne permet pas l'évacuation de gaz chaud (et pas juste au dessus d'une flamme à cause de la gaine plastique du tube d'extraction). Une hotte inox adaptée a donc été mise en place.

Enfin, la hauteur de flamme a été étudiée afin de connaître notamment la hauteur à laquelle placer la hotte sans risque. En supposant (Figure 154) une flamme laminaire conique (cas idéal), il vient :

$$\sin(\alpha) = \frac{U_{GF}}{S_L} \quad (\text{A10.5})$$

$$\tan(\alpha) = \frac{d_c/2}{H_F} \quad (\text{A10.6})$$

où U_{GF} est la vitesse des gaz frais (deux fois la vitesse normale S_L) et H_F la hauteur de flamme (celle du cône). Ainsi, la hauteur de flamme vaut 22,5 mm pour le présent cas d'étude. C'est une hauteur caractéristique des flammes de prémélange. En régime de diffusion, la hauteur serait plutôt de l'ordre de 50 cm. Des calculs plus poussés de combustion ont également été menés afin de confirmer cette hauteur de flamme. Le logiciel PREMIX (du package CHEMKIN-II) a été utilisé avec divers mécanismes de combustion dont le plus connu GRI-MECH 3.0.

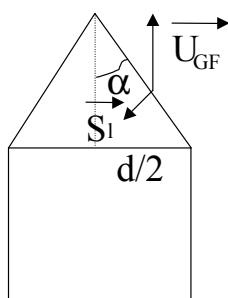
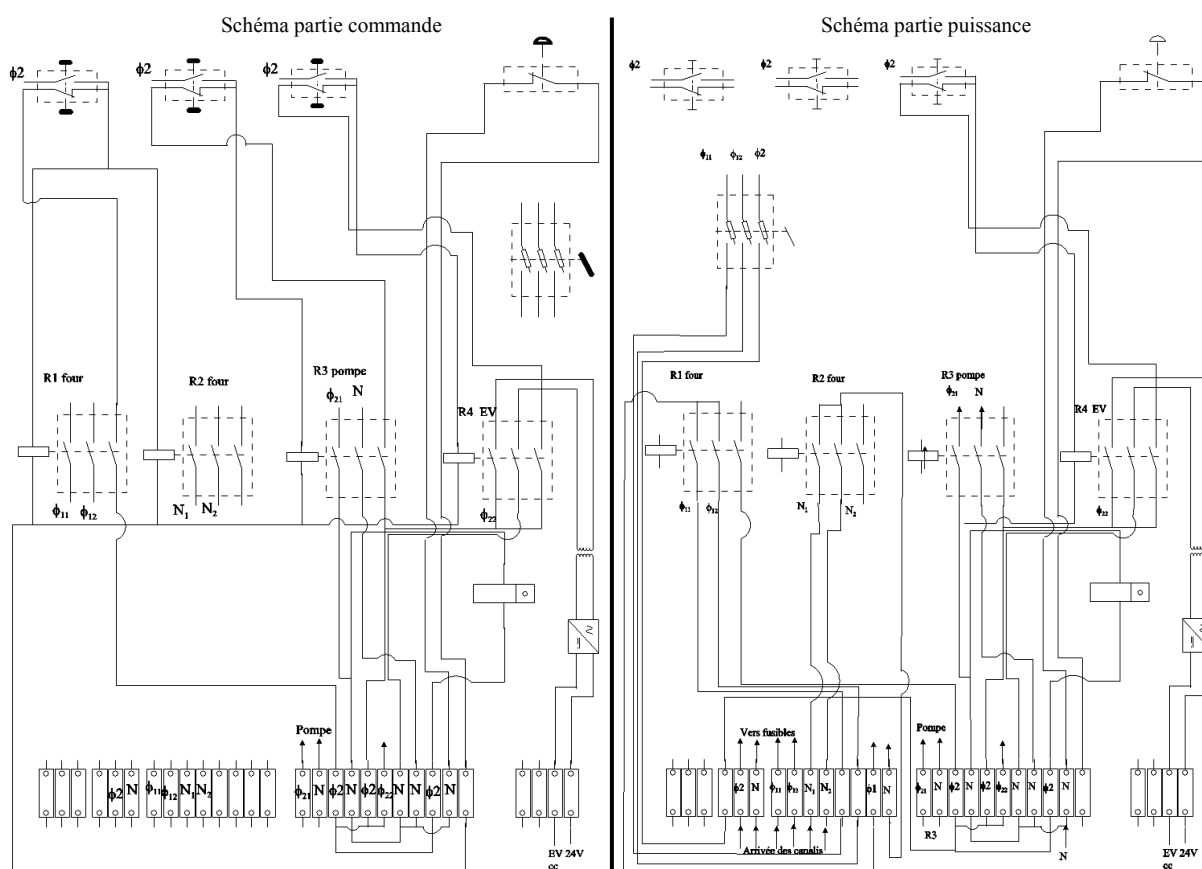


Figure 154. Schéma du cône d'une flamme de prémélange sur brûleur.

Annexe 11 : Alimentation électrique du banc d'essai



Figure 155. Armoire électrique pour l'alimentation des principaux organes de contrôle du banc.



Annexe 12 : Caractérisation de la régulation de pression

Les spécificités désirées de la vanne de régulation correspondent à un fonctionnement liquide, jusqu'à 100 bars, à une température inférieure à 200 °C et pour un débit compris entre 0,01 g.s⁻¹ et 0,5 g.s⁻¹. Un test a tout de même été conduit sur l'utilisation de la vanne pour la régulation d'écoulement de gaz. Deux paramètres de réglage interviennent : la pression débitante amont, celle réglée au détendeur de la bouteille par exemple, et celle de consigne pour le régulateur. La première doit toujours être supérieure à la seconde. Pour l'essai avec azote, la vanne de régulation a été testée en "tout ou rien". La figure 157 présente donc deux courbes reliant la pression amont à celle aval de régulation. Pour la position fermée, les deux pressions sont équivalentes. Malheureusement en position tout ouverte, la vanne crée une restriction de section trop importante et la pression ne diminue pas de plus de 3 bars. Cela montre que la vanne n'est pas adaptée au fonctionnement en gaz et qu'il est préférable de se situer au plus près de la pression de fonctionnement voulu. Une augmentation brutale de pression ne serait donc pas compensée.

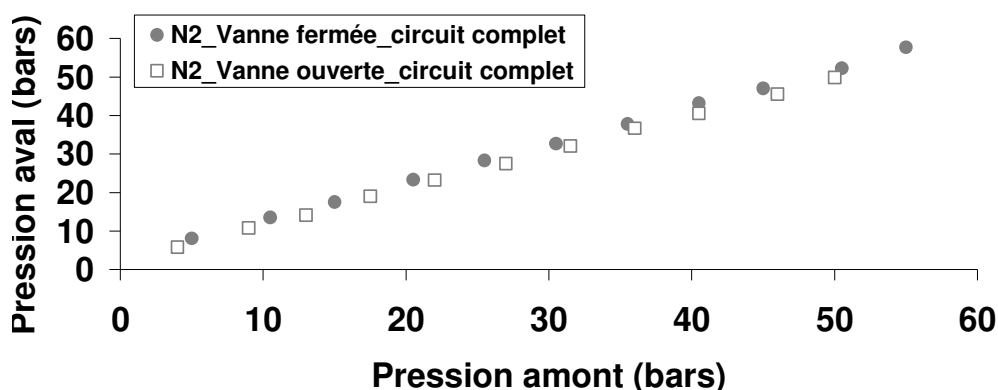


Figure 157. Chute de pression limitée à 3 bars au travers de la vanne de régulation en fonctionnement gaz.

Le fonctionnement liquide a été vérifié à froid avec le n-dodécane pour trois débits de fluide, en vanne fermée ou ouverte. La figure 158 montre que l'utilisation de la vanne est meilleure à faible débit. Les deux débits privilégiés pour l'étude expérimentale, 0,05 g.s⁻¹ et 0,1 g.s⁻¹, ne présentent pas la même zone d'étude. Pour le plus faible débit, il est possible de fonctionner jusqu'à 8 bars environ malgré une pression amont de 80 bars. Cela montre qu'une augmentation de pression, due à la décomposition brutale du carburant par exemple, sera bien amortie par la vanne automatique. Le débit de 0,1 g.s⁻¹ ne permet pas de travailler à moins de 12 bars environ. Les positions intermédiaires de la vanne de régulation donneront une

pression de fonctionnement comprise entre les valeurs hautes et basses enregistrées pour les positions fermées et ouvertes respectivement.

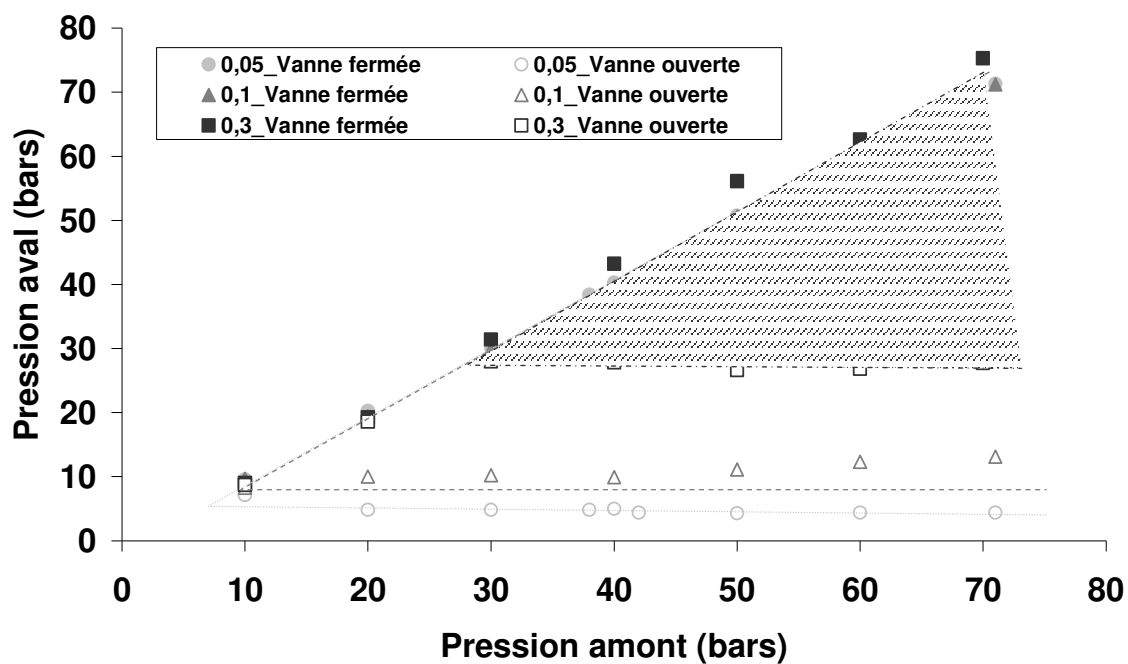


Figure 158. Plages de fonctionnement couvertes par le régulateur de pression en fonction du débit carburant.

Annexe 13 : Mode de fabrication des thermocouples

Le mode de fabrication des thermocouples de type C et K est le même. Les deux fils du thermocouple sont passés dans des tubes de 2 mm externe en céramique isolante à deux trous (OMEGATITE® 250, tenue à 1650°C) puis torsadés à une extrémité (Figure 159a). Chacun est ensuite branché à l'autre extrémité sur une fiche male subminiature (CONRAD Electronic ou Farnell in One) (Figure 159b).

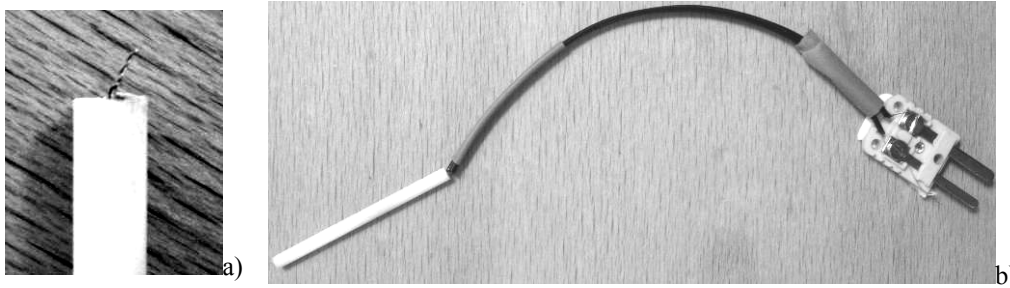


Figure 159. (a) Fils torsadés (b) Thermocouple composé d'une fiche subminiature jaune, de gaine Téflon noire pour l'isolation de chaque fil et d'un tube blanc à deux trous en céramique haute température.

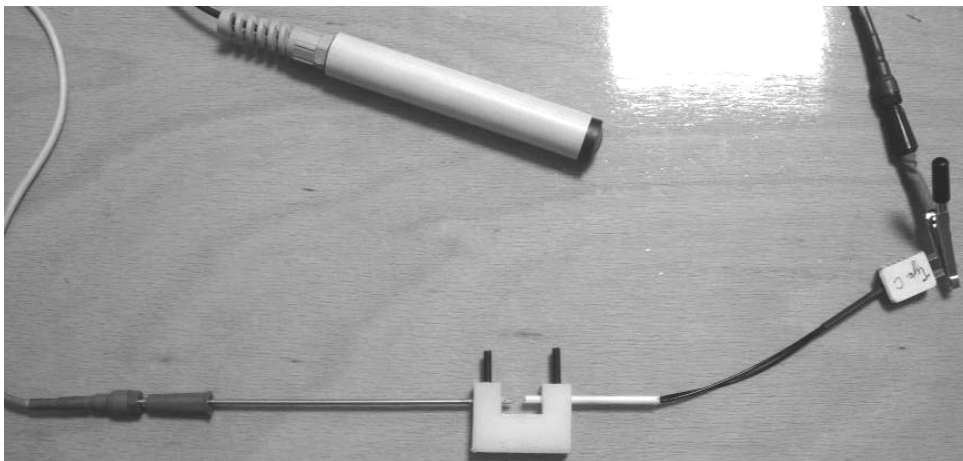


Figure 160. Bloc Téflon au centre en bas de l'image avec vis de maintien de l'électrode Tungstène et du thermocouple. Raccordement à l'alimentation stabilisée et déclencheur d'arc en haut de l'image.

L'alimentation électrique est branchée d'une part sur cette fiche male et d'autre part sur une électrode en tungstène (Figure 160). Les paramètres de réglage de l'alimentation sont généralement de 4 A pour le courant d'arc avec un temps de décharge de 10 ms, écartement entre les fils et l'électrode de 4 mm environ. Ces paramètres varient selon le type de thermocouple. Ceux de type C sont plus difficiles à souder. La figure 161 présente une séquence de soudure à l'arc avec le résultat final sur le thermocouple. Le principal critère pour vérifier la bonne conception du capteur est son aspect visuel. Il est préférable d'avoir une

boule la plus sphérique et la plus petite possible, afin d'assurer ensuite une mesure ponctuelle cohérente (Figure 161b).

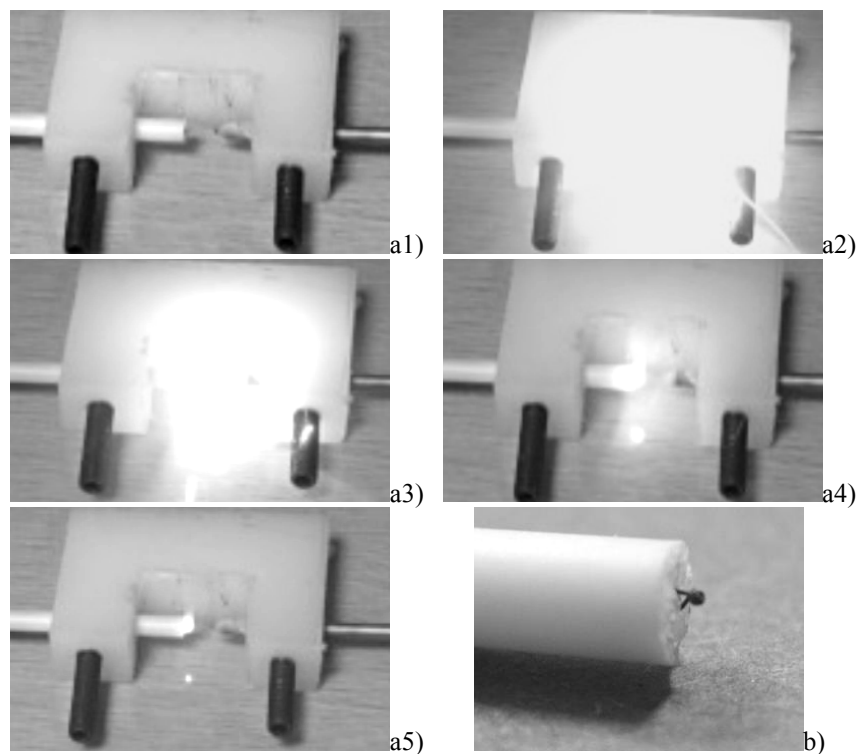


Figure 161. (a) Séquence de soudure d'un thermocouple (de 1 à 5) avec apparition d'un flash lumineux et incandescence du thermocouple. (b) Soudure ponctuelle sphérique du thermocouple.

Annexe 14 : Etalonnage des boucles d'acquisition de mesures

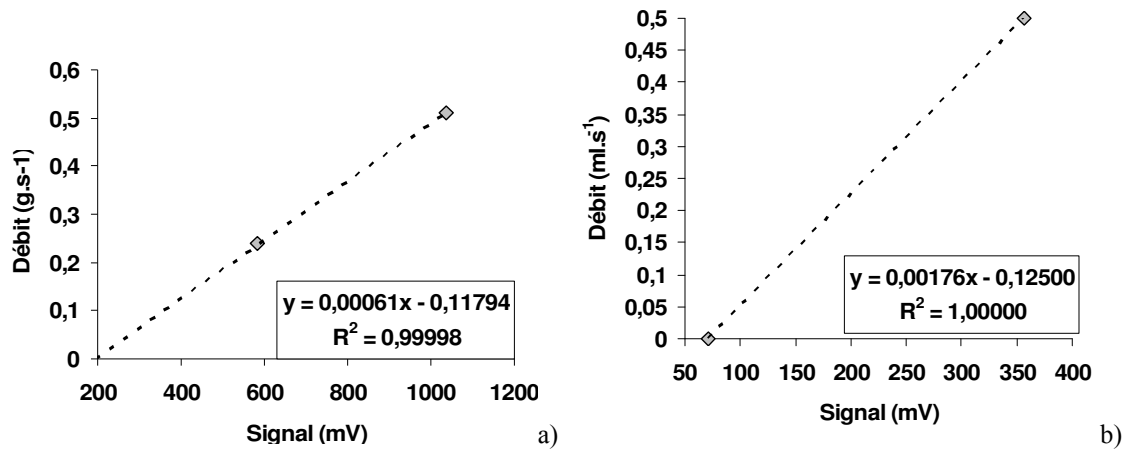


Figure 162. Droite d'étalonnage de la sortie : a) de débit massique du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de 49,8 Ω); b) de débit volumique du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de 18 Ω).

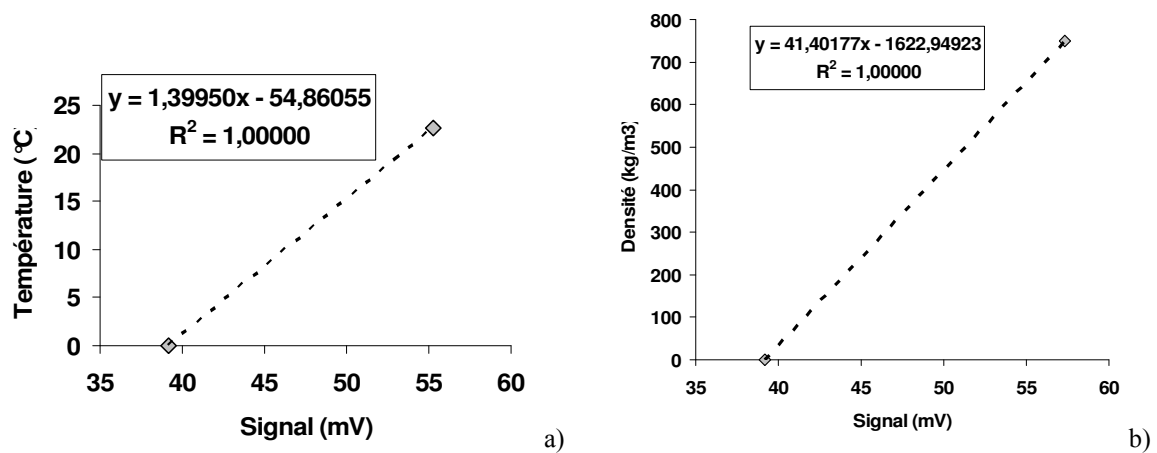


Figure 163. Droite d'étalonnage de la sortie : a) de température de tubulure du débitmètre Coriolis (Résistance aux bornes de 9,8 Ω); b) de masse volumique du débitmètre (Résistance aux bornes de 9,8 Ω).

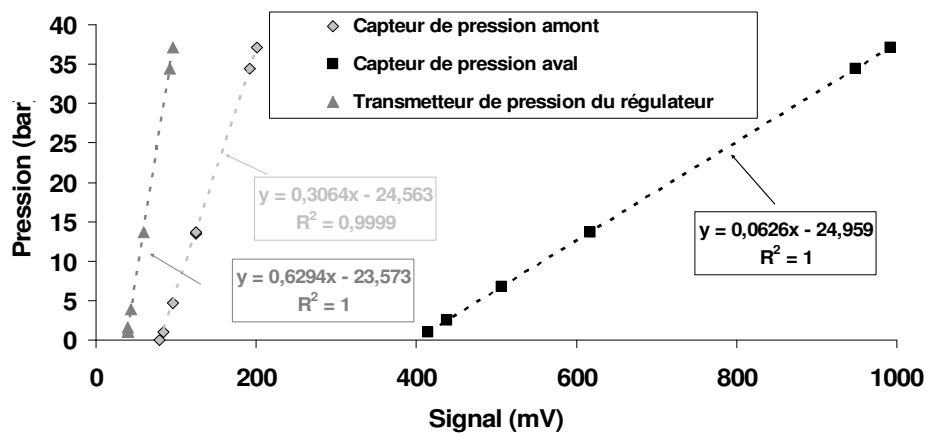


Figure 164. Droite d'étalonnage des sorties de pression (Résistance aux bornes de 19,8 Ω pour le capteur amont, 99,8 Ω pour celui aval et 9,8 Ω pour celui du régulateur).

Annexe 15 : Caractérisation du four de pyrolyse

Un barreau inox, comportant six thermocouples de type K, fixés à des positions repérées préalablement (Figure 165), est inséré dans le tube de travail du four de 915 mm de long. Les thermocouples ne sont en contact avec aucun élément. Ils subissent le seul rayonnement du four. Un thermocouple platine, de type R, est placé également dans le tube de travail, sa mesure de température correspond à une position de 565 mm par rapport au canal inox. Le réacteur chimique de 1046 mm de long est laissé centré dans le four afin d'étudier, par la suite, l'impact d'un écoulement de fluide sur la dynamique du four. Les mesures par thermocouple ne sont pas réalisées sur la face externe du canal car il est difficile de s'assurer du contact entre capteur et paroi, même en utilisant un mastic haute température plus ou moins conducteur. Les soudures des thermocouples voient donc une température "rayonnée" du tube de travail puisqu'ils ne sont pas en contact avec ce dernier. Par contre, le thermocouple platine étant posé sur le tube de travail, une part de conduction intervient dans sa mesure.

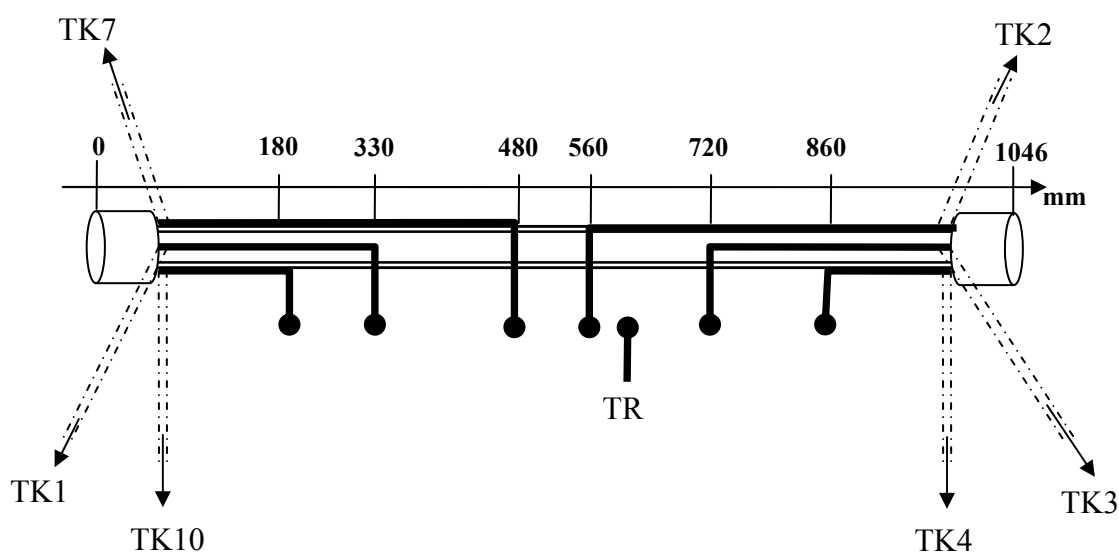
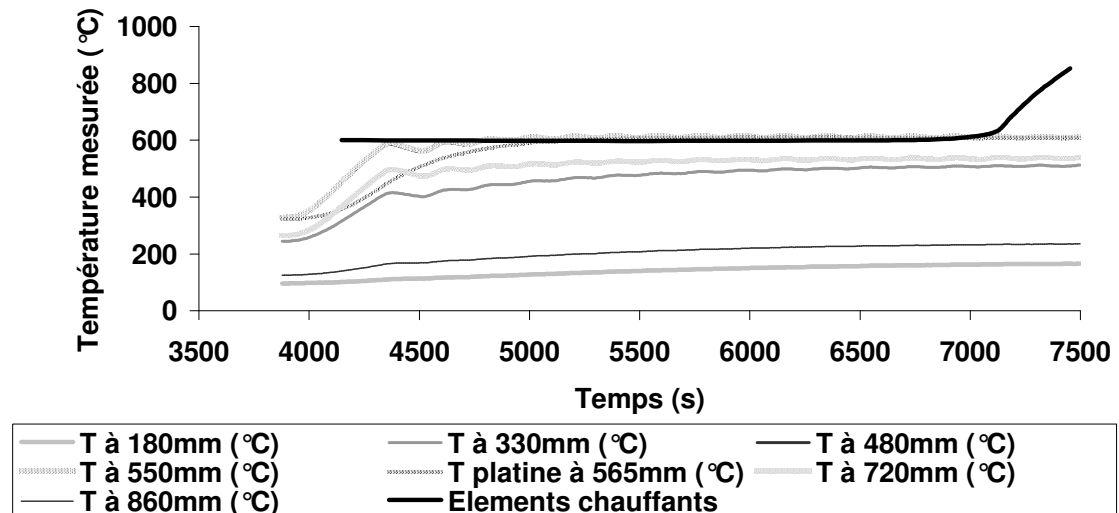
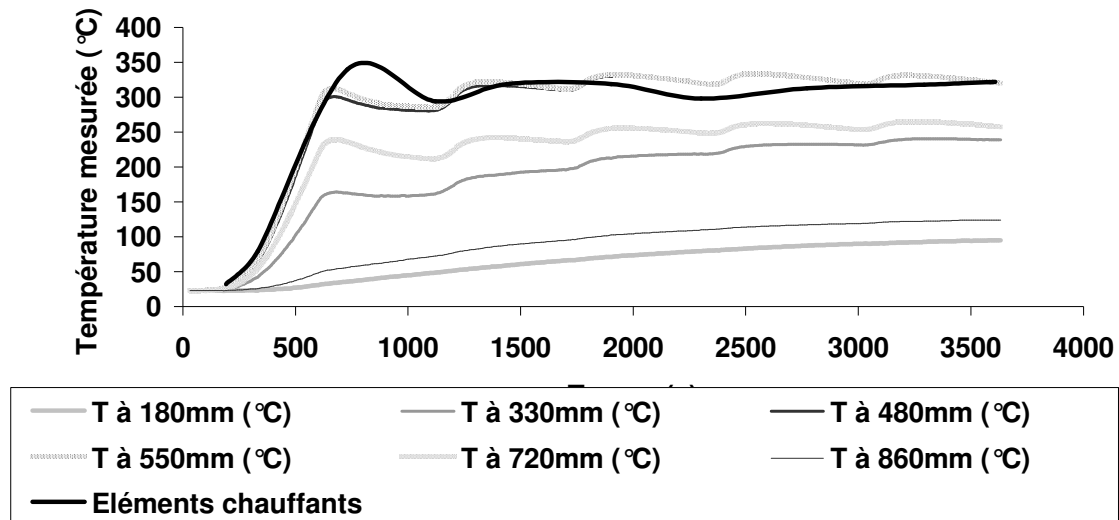


Figure 165. Disposition des thermocouples de mesure le long du canal chauffé.

Les mesures de température par thermocouples sont acquises toutes les 10 secondes par la centrale, le temps d'intégration des mesures est réglé à 300 ms. Initialement à température ambiante, le four est mis en chauffe à 300°C par une rampe de 50°C.min⁻¹. Après une heure, une deuxième rampe jusqu'à 600°C est effectuée puis une dernière à 900°C après encore une heure. Après complet refroidissement, le test est recommencé avec un écoulement d'azote puis de n-dodécane.

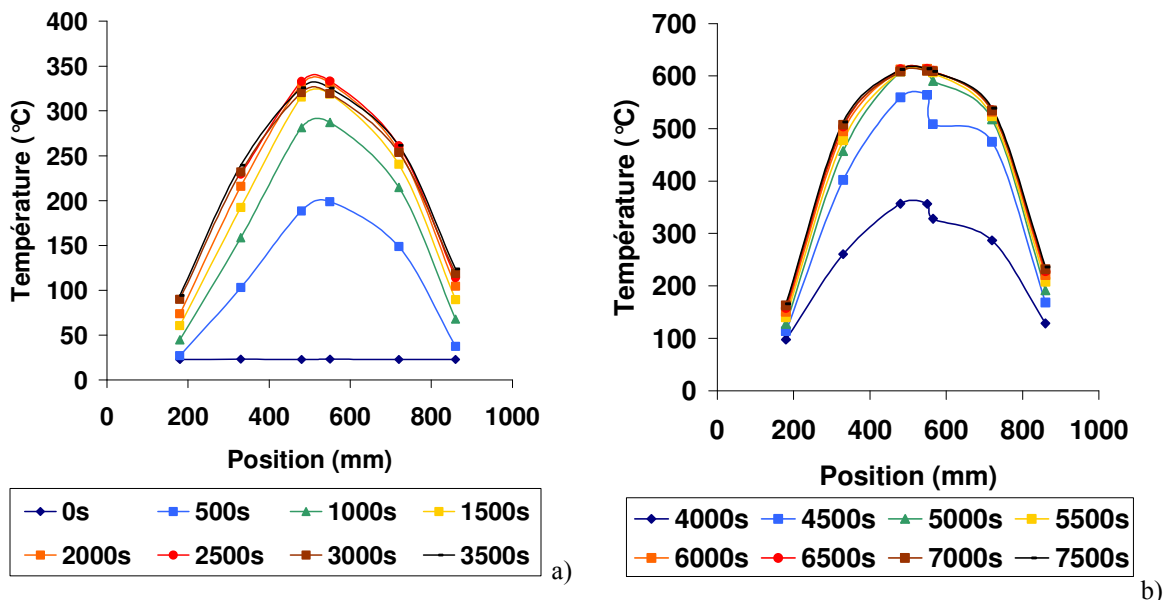
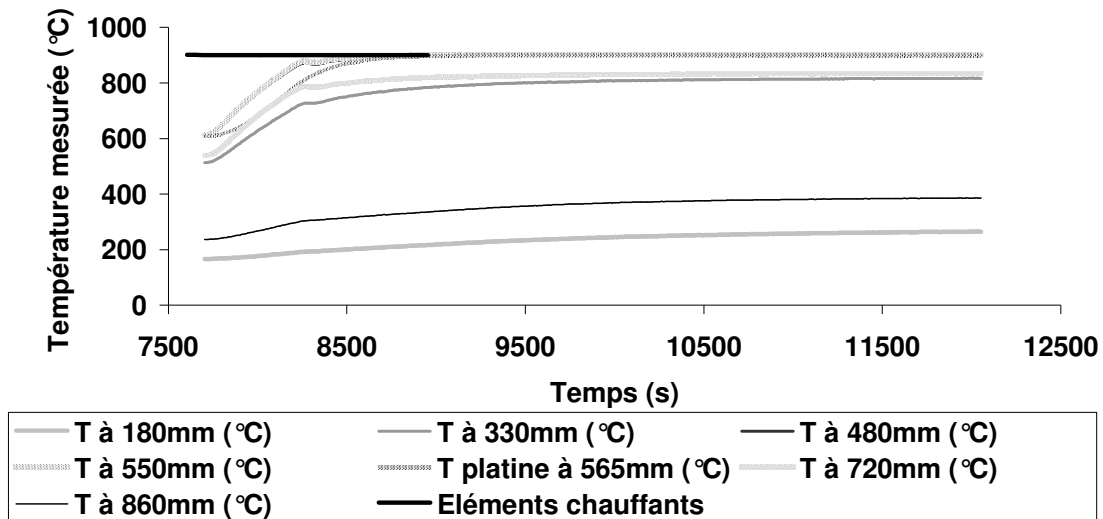
1. Sans écoulement de fluide

Les figures 166 à 168 présentent, en fonction du temps, les températures rayonnées du tube de travail à différentes positions. Les distances indiquées sont celles de la figure 165. Les variations de température, amplitude de 30 °C, en fonction du temps sont dues à la régulation du four dans les éléments chauffants. La régulation étant meilleure à haute température, cela explique la stabilité des courbes à plus haute température.



Les relevés aux extrémités montrent que la température y augmente de façon asymptotique et ne semble pas pouvoir atteindre plus du tiers de la consigne. Les effets de

bord et l'isolation sont ici en cause. L'utilisation de bouchon peut palier en partie à ces phénomènes. La température du thermocouple platine n'a été acquise qu'à partir de 3800s environ. Elle est légèrement inférieure à celle mesurée par les thermocouples en raison de sa gaine d'alumine qui, de plus, compense les variations de température rayonnée. Sa constante de temps, propre au capteur, peut aussi expliquer les différences. Les thermocouples (fil de 0,13 mm de diamètre) sont supposés plus réactifs.



Les figures 169 et 170 présentent les profils longitudinaux de température rayonnée du tube de travail le long du canal. Si le profil semble initialement dissymétrique sur la figure 169a, il se symétrise peu à peu et semble l'être vers 6500 s de fonctionnement (Figure 169b). Le point milieu sur la figure 169b et la figure 170 correspond au thermocouple type R dont il a été expliqué juste avant son écart de comportement par rapport aux autres thermocouples.

Sans tenir compte de la mesure par le thermocouple platine, le profil longitudinal de température rejoint rapidement en son centre la température des éléments chauffants (Figure 170). Ensuite, cela "s'étend" vers les extrémités pour obtenir une température maximale homogène à $\pm 1\%$ d'écart sur 250 mm. Une seconde zone, autour de celle centrale identifiée, de 70 mm environ de part et d'autre correspond à 10 % d'écart thermique par rapport à la température maximale. Enfin, une dernière zone périphérique s'identifie sur 150 mm où l'évolution longitudinale de la température est linéaire; la température minimum étant le tiers de celle maximum du four. La figure 171 présente schématiquement cet aspect.

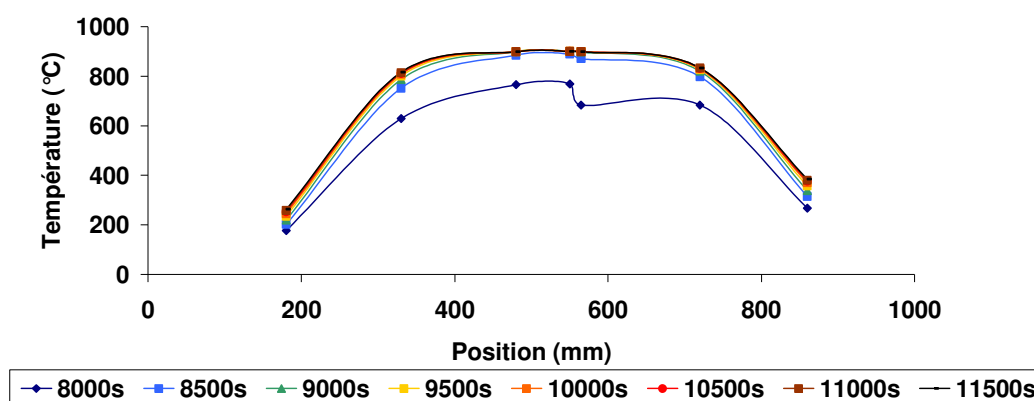


Figure 170. Profil de température rayonnée le long du tube de travail à différents instants (consigne de chauffe initiale à 900°C).

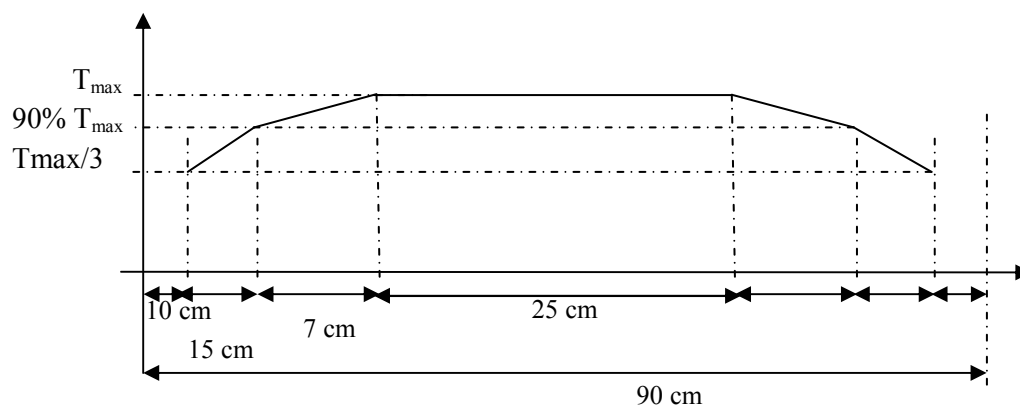


Figure 171. Profil schématique de chauffe utilisable en simulation pour une température stabilisée de 900°C ($T_{\max}$).

2. Avec écoulement de fluide

La figure 172 permet de visualiser les profils de chauffe dans le four en fonction ou non d'un balayage au sein du canal par de l'azote. L'effet de l'écoulement se fait sentir à basse température et ralentit la montée en température du tube de travail, écart négligeable à partir de 1000 s. Le même test réalisé avec un écoulement de n-dodécane montre le même effet mais un peu plus marqué.

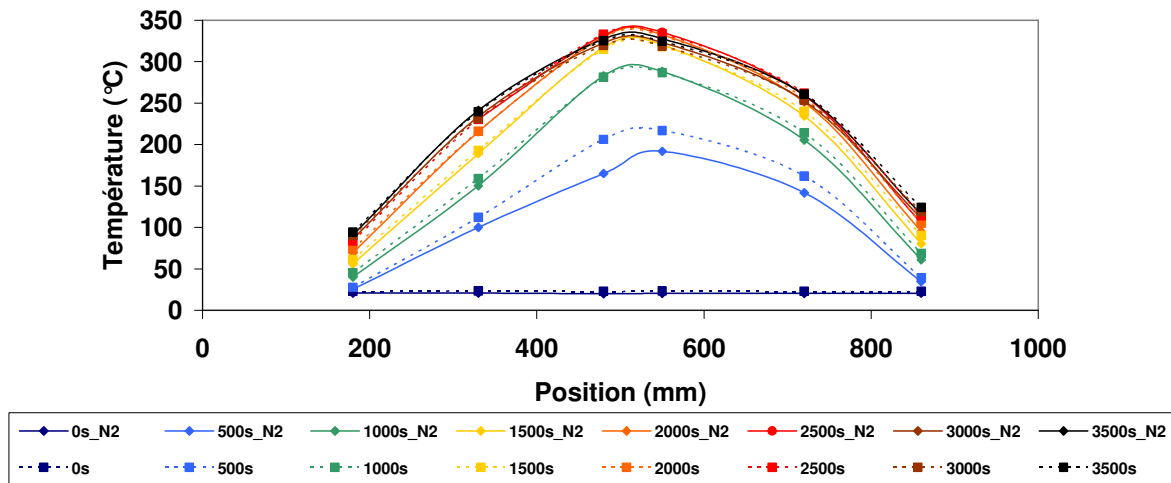


Figure 172. Comparaison des profils de température rayonnée de tube de travail en présence ou non d'un écoulement d'azote.

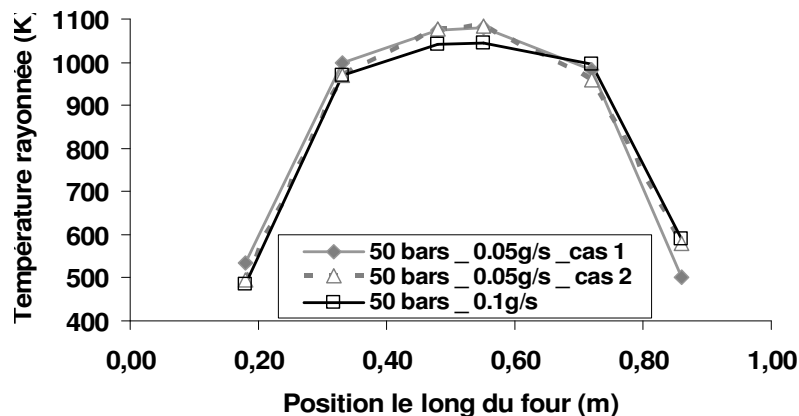


Figure 173. Comparaison de profils de chauffe du four pour trois cas d'essais différents mais une même température de four réglée à 800°C.

Le profil de chauffe a également été visualisé pour plusieurs points de fonctionnement du four, en température, pression et débit. La figure 173 en montre un exemple pour une pression de fonctionnement donnée, un four réglé à 800°C et deux débits différents. Les trois courbes ont été obtenues après stabilisation du four. Les cas 1 et 2 ont les mêmes conditions de réglage; ils ont permis de vérifier la reproductibilité des mesures. Ainsi, la reproductibilité

est jugée satisfaisante. Le cas du débit à $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ présente un profil légèrement inférieur aux autres. Cela peut venir du placement des thermocouples dans le four, de leur "oxydation de surface", ou de l'effet sensible du débit. Mais ce dernier point semblerait étonnant car, en régime stationnaire, le four doit pouvoir le compenser.

Enfin, l'efficacité des bouchons aux extrémités du four a été vérifiée (Figure 174) en présence d'un écoulement de fluide dans le canal. Le cas "sans" (lignes continues sur la figure) correspond à l'absence de bouchon, extrémités ouvertes, et celui "avec" (ronds vides sur la figure) indique leurs présences. Le four est réglé à 450 °C à partir du temps initial de l'acquisition des températures. Un décalage temporel existe entre les deux cas pour une même température. Cela montre que les bouchons jouent leur rôle d'isolant et le four monte donc plus vite en température. La température maximale atteinte n'est pas différente vers le centre (température maximum due à la consigne du four). En revanche vers la sortie du four, à 720 mm par exemple, il semble bien exister un écart de l'ordre de 50 K . Cela vient du fait que le fluide se refroidit moins dans le canal, effet de l'isolant.

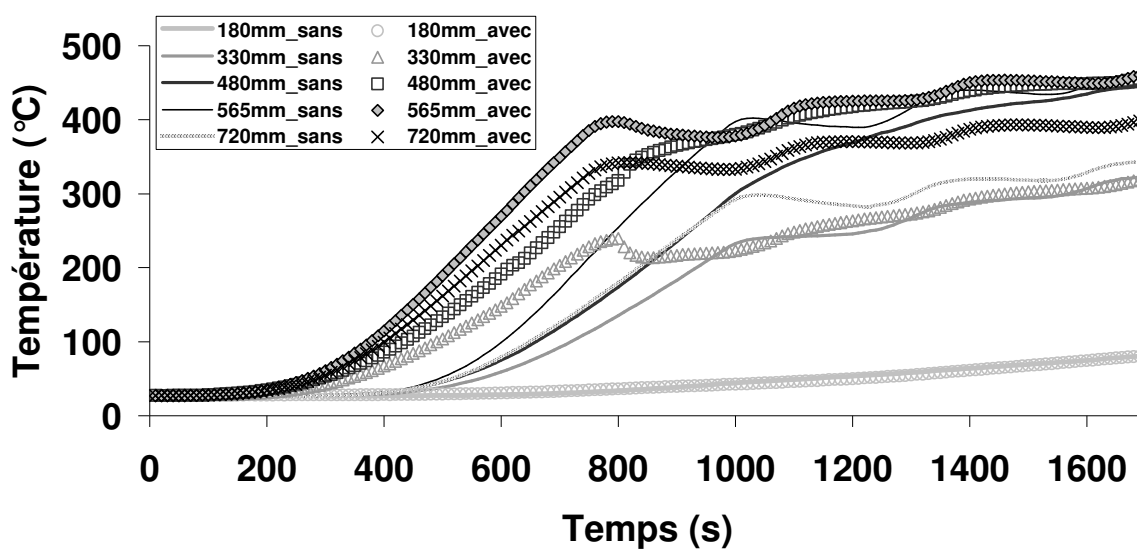


Figure 174. Montée en température du four mesurée en cinq points sur l'axe longitudinal avec et sans bouchon aux extrémités du tube de travail.

Annexe 16 : Caractérisation de la pompe haute pression

1. Pression débitante de la pompe

Le banc COMPARER (utilisé dans sa configuration standard) est équipé, en sortie de canal, d'un capteur piézo-électrique (KISTLER, 603B) :

- ☞ fréquence maximale d'acquisition : 400 KHz,
- ☞ plage de fonctionnement : 0-200 bars,
- ☞ seuil de réponse : 5 mb,
- ☞ dérive : 0,03 picoCoulomb par seconde.

Le capteur est relié à un amplificateur de charge (KISTLER, type 5011). Sa sensibilité est réglée sur 5,80 picoCoulomb par bars, son échelle sur 2 bars par volts et sa constante de temps sur 0,1 s (réglage "short"). Cet amplificateur de signal est branché sur un oscilloscope électronique (TEKTRONIX, TDS210, fréquence de 60 MHz) lui-même relié à un ordinateur par le port GPIB. Le logiciel WAVESTAR est utilisé pour acquérir le signal de l'oscilloscope et l'exporter sous Excel pour post-traitement. La qualité du signal est régie par WAVESTAR puisque le logiciel ne tient compte que de 2500 points pour un tracé. Il est préférable de bien ajuster la base de temps pour obtenir une résolution maximale.

Le banc COMPARER fonctionnant à froid et à iso-débit nominal de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$; trois cas sont étudiés : fréquence de rotation de la pompe de 17Hz, 27Hz, 50Hz et course de piston respectivement de 8 mm, 5 mm et 2,8 mm. Trois valeurs de pression d'amortisseur de pulsation sont aussi utilisées : 0 bars -amortisseur déconnecté-, 3 bars et 12 bars. Le canal étant initialement bouché en sortie, il est rempli de n-dodécane liquide à pression et température ambiante. L'électrovanne est ensuite ouverte alors que la pompe est en fonctionnement. Le canal monte alors peu à peu en pression jusqu'au déclenchement du by-pass.

Les variations relatives de pression dans le canal dépendent de la pression moyenne. Trois zones se distinguent lors d'une montée en pression du canal, de 5 bars à 35 bars sur la figure 175 par exemple. Dans une première zone, avant l'enregistrement et jusqu'à 10 s -soit entre 0 bars et 12 bars, l'amortisseur de pulsation joue son rôle (pression faible donc variations faibles contenues par l'amortisseur). Dans une deuxième, il ne contient plus les fluctuations qui sont de plus en plus marquées à mesure que la pression moyenne augmente. Dans une dernière, le by-pass de la pompe est activé quand la pression du circuit atteint celle préréglée

du circuit de by-pass, soit 35 bars ici. En cas de by-pass, la pression du canal devrait être stable puisqu'il se trouve alors "déconnecté" du circuit pompe par le by-pass. Les légères fluctuations de pression montrent en réalité que la pompe débite toujours un peu dans le canal même une fois le by-pass enclenché. Ces fluctuations sont d'autant plus faibles que la pression du by-pass est élevée.

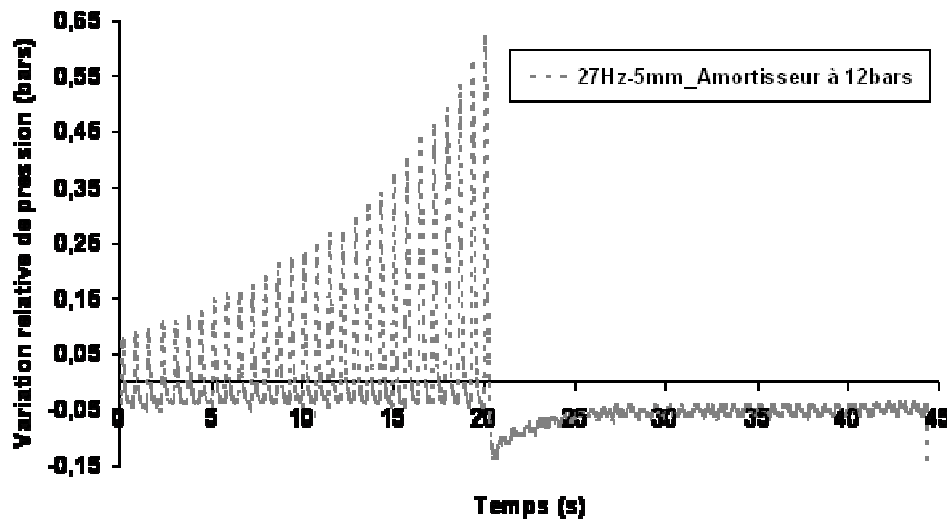


Figure 175. Augmentation des variations de pression avant déclenchement du by-pass de la pompe.

Un cas d'étude (50 Hz, 2.8 mm) est analysé pour trois pressions d'amortisseur différentes (Figure 176). Plus la pression de gonflage de l'amortisseur est élevée, plus les pulsations sont contenues. L'amplitude maximum de variations est divisée par 6 avec l'utilisation d'un amortisseur gonflé à 12 bars par rapport à l'absence d'amortisseur.

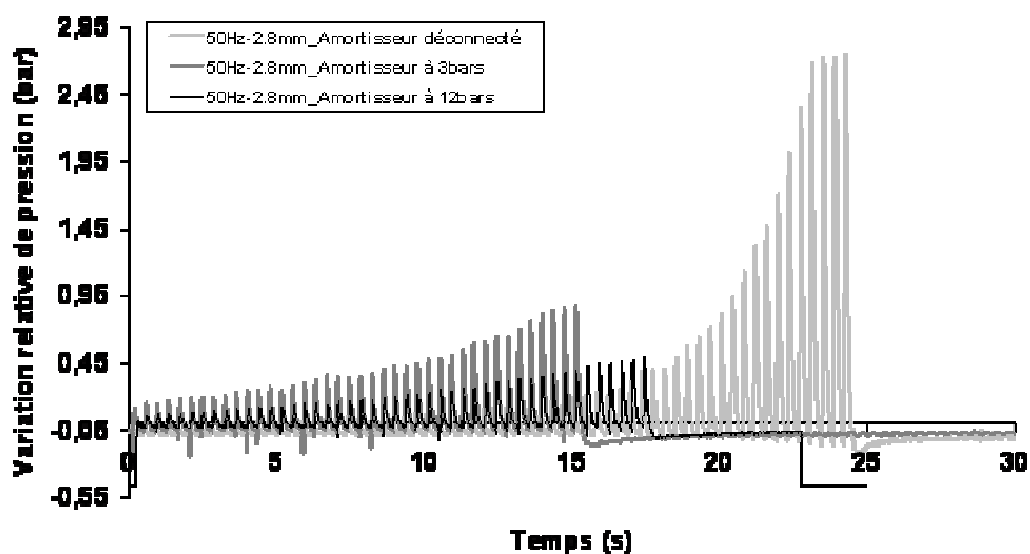


Figure 176. Influence de la pression de gonflage sur l'évolution des variations de pression.

Il ressort aussi de ce point d'étude qu'il est nécessaire de fonctionner avec un amortisseur gonflé au maximum mais que la montée en pression du canal sera d'autant plus longue. L'amortisseur "régule" le flux de matière débité par la pompe.

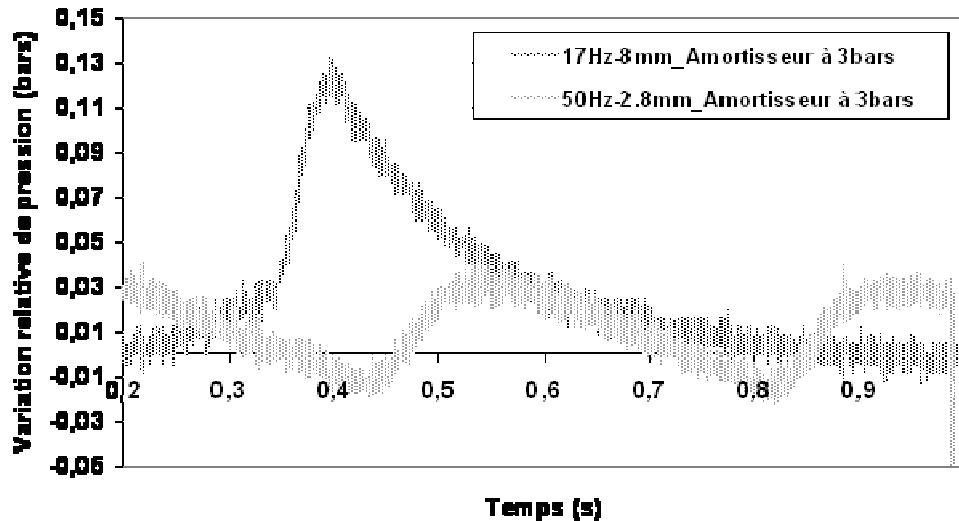


Figure 177. Effet du réglage de la pompe à iso-débit sur les fluctuations de pression au sein du canal.

Enfin, dans un canal ouvert en aval et avec un même débit de pompe (Figure 177), l'amplitude des oscillations de pression est plus marquée avec une course de piston importante. La fréquence des pulsations varie quant à elle comme celle de rotation du moteur. Il est donc préférable de travailler, pour un débit donné, avec une fréquence élevée de rotation du moteur, une course faible de piston. L'amortisseur de pression sera gonflé au maximum.

2. Stabilité du débit pompé

Pour ce point d'étude, effectué à température ambiante, le banc COMPARER est utilisé dans sa configuration standard, un débitmètre Coriolis monté en sortie de canal. Aucun organe de régulation n'est ici monté sur le banc afin de ne pas entraîner de fluctuation de débit ou pression par des variations d'ouverture de vannes. Le réglage de la pompe (course et fréquence) est fixe, le débit est mesuré par le Coriolis. Plusieurs points de fonctionnement sont ainsi testés au cours de l'essai.

Fréquence (Hz)	Course (mm)		
	2	4	8
20	0.028	0.05	0.1233
40	0.056	0.12	0.2573
80	0.112	0.24	0.5253

Tableau 29. Débit estimé de la pompe en fonction du couple de réglages.

Un étalonnage préalable de la pompe avait déjà permis de relier le débit aux paramètres de réglages. Le tableau 29 donne ce débit estimé en fonction du couple fréquence/course. La figure 178 présente le débit mesuré par le Coriolis pour plusieurs réglages de pompe et donc plusieurs débits estimés. Il est à noter la régularité de la pompe. Aucune dérive du débit n'est constatée dans le temps. De plus, cela confirme que pour un débit donné, il est préférable de fonctionner à fréquence de rotation élevée et faible course de piston. Cela diminue les oscillations de débit et celles de pression.

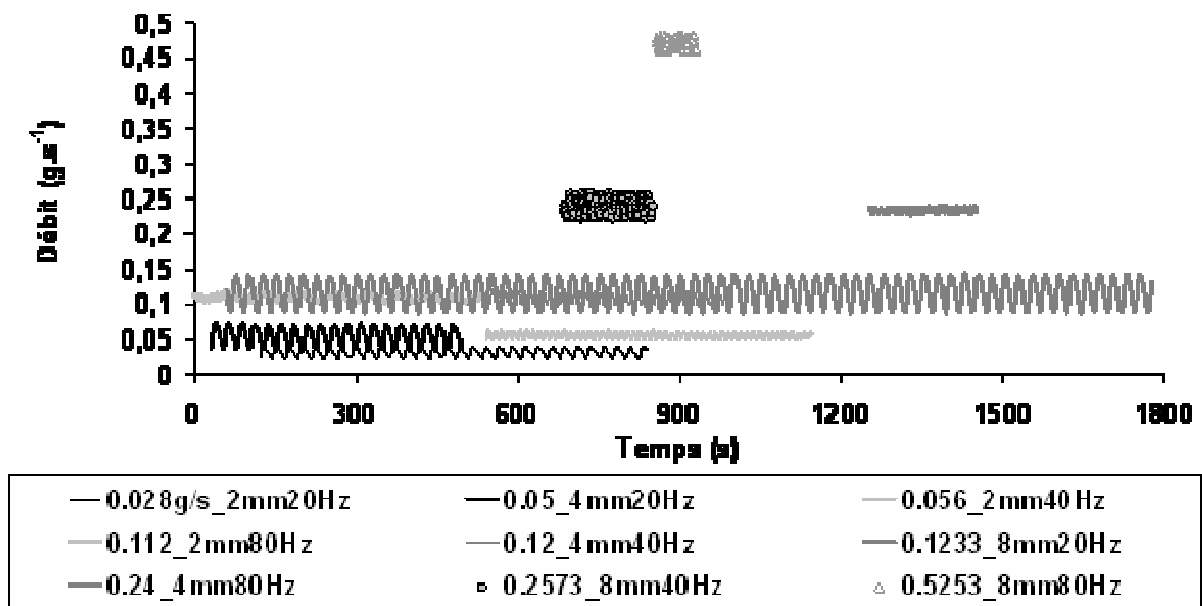


Figure 178. Débit massique mesuré par Coriolis pour différents débits de pompe attendus.

Cas d'essai	Débit minimum (g.s ⁻¹)	Débit maximum (g.s ⁻¹)	Débit moyen (g.s ⁻¹)	Débit attendu (g.s ⁻¹)	Ecart entre débit attendu et débit moyen mesuré (%)
2mm/20Hz	0.018508	0.037604	0.02856	0.028	1.96%
2mm/40Hz	0.052112	0.064636	0.058374	0.056	4.07%
2mm/80Hz	0.110888	0.118948	0.114918	0.112	2.54%
4mm/20Hz	0.035992	0.07468	0.055336	0.05	9.64%
4mm/40Hz	0.097372	0.12118	0.109276	0.12	-9.81%
4mm/80Hz	0.22844	0.241584	0.235012	0.24	-2.12%
8mm/20Hz	0.08708	0.14474	0.11591	0.1233	-6.38%
8mm/40Hz	0.219512	0.253612	0.236562	0.2573	-8.77%
8mm/80Hz	0.458336	0.47954	0.468938	0.5253	-12.02%

Tableau 30. Ecart d'étalonnage et variation de débit de pompe par mesure Coriolis.

Le tableau 30 récapitule les valeurs extrêmes obtenues avec le Coriolis et les compare au débit attendu en fonction du réglage. Les écarts entre débits attendu et mesuré sont forts pour

un débit de pompe élevé car l'étalonnage préalable avait été effectué jusqu'à 50Hz et 8mm seulement, soit environ $0,35 \text{ g.s}^{-1}$. Au-delà, l'étalonnage est extrapolé. Ce tableau permet de choisir au mieux un point de fonctionnement pour un débit donné afin de diminuer les oscillations de débit.

Annexe 17 : Caractérisation des méthodes de débitmétrie

L'objet de ce point d'étude est de vérifier l'adéquation du débit massique obtenu par pesée avec celui mesuré par le débitmètre Coriolis. Le débit volumique est abordé.

1. Préalables exploratoires

Un premier dispositif testé a été l'utilisation du séparateur inox (première version) posé sur la balance. Sa masse très proche de la limite haute de la balance et sa fixation au reste du banc par les tubulures inox pour le passage du fluide ont montré ses limites. La version transparente de ce même premier dispositif a permis de diminuer la masse sur la balance, de 3500 g environ à moins de 2000 g. Cependant, les tubulures inox rigides n'ont pas permis d'isoler convenablement la mesure du liquide piégé dans le condenseur par rapport au fluide circulant dans le banc. Il a été essayé de prendre en compte les efforts des tubulures par une pesée d'étalon de masse connue, permettant ensuite d'appliquer un polynôme correctif aux autres mesures de masse. Cela a permis d'améliorer fortement l'exploitation du système évolution qualitative acceptable sans permettre de disposer d'une mesure quantitative fiable : jusqu'à 40% d'écart.

2. Problématique des relevés de masse et de volume

Un essai a été mené avec des volumes de prélèvement liquide posés sur la balance. La pompe est réglée pour un débit constant de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$ (fréquence de 50 Hz et course de 2,8 mm). La pression du by-pass est réglée sur 5 bars et celle dans le canal est mesurée. Le circuit débite dans une éprouvette graduée (par 0,2ml) ou des béchers gradués (par 20ml) posés sur une balance de pesée. Les volumes et masses sont donc relevés en fonction du temps, toutes les deux secondes pour la pesée automatique.

Concernant la mesure de masse, plus l'intervalle de temps entre les mesures est grand, moins il sera possible d'en suivre l'évolution transitoire. Plus l'intervalle est court, plus la précision est dégradée. En effet, pour une acquisition de pesée toutes les 2 s et un débit de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, la précision de mesure (0,1 g pour la balance) entraîne une erreur de $\frac{0,1\text{g}}{2\text{s}}$ soit $0,05 \text{ g.s}^{-1}$ (50% du débit nominal). Cet écart se répercute directement sur le calcul de masse volumique qui peut alors présenter des variations de 50 % ou plus, selon les erreurs de lecture du volume. Il est alors très difficile d'évaluer correctement une variation de masse volumique au cours de la pyrolyse.

Concernant l'étude du volume de liquide, la figure 179 montre deux débits volumiques : global et instantané. Le débit instantané correspond à la variation de volume mesurée entre deux instants de mesure. Celui global est une moyenne sur les débits instantanés depuis le temps initial. Le débit instantané varie donc plus facilement. La première augmentation brutale de débit instantané est due à la décharge du circuit by-pass, gonflé à 5bar, au moment de l'ouverture de la vanne. Trois changements de béciers ayant eu lieu, ils se retrouvent sur les relevés à 608 s, 1204 s et 1770 s. Ils se caractérisent par une surestimation du volume compensée au point suivant par une sous-estimation. La raison en est la forme arrondie du bas du bécier. Une autre variation particulière apparaît vers 1522 s. Une baisse du débit est suivie par une forte hausse. Cela vient du fait que la sortie du système a été fermée entre 1428 s et 1522 s. Ainsi, le débit au cours de cette période est plus faible mais il est compensé ensuite par la décharge du volume accumulé sous pression. Cela montre les effets d'accumulation de fluide par effet de bouchon en aval du circuit, amas de dépôt carboné par exemple.

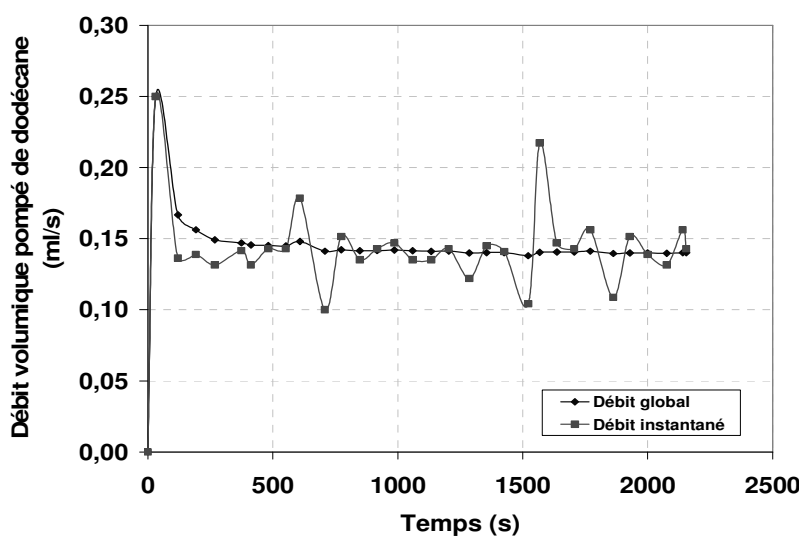


Figure 179. Débits volumiques global et instantané de n-dodécane issus de mesure de volume.

Les difficultés pour la mesure de débit volumique et massique sont donc la forme des volumes de réception, leurs sections, les intervalles de temps d'acquisition, la précision des mesures, les variations de débit inhérentes au fonctionnement du banc. Le second dispositif de séparation de phases (éprouvette graduée en verre) a été mis au point dans une optique de pesée des condensats liquides. Il est utilisé dans la suite de cette annexe.

3. Fonctionnement stationnaire

Le banc COMPARER est utilisé à froid dans sa configuration standard mais le Coriolis est monté en amont du four. Plusieurs points de fonctionnement de la pompe sont étudiés.

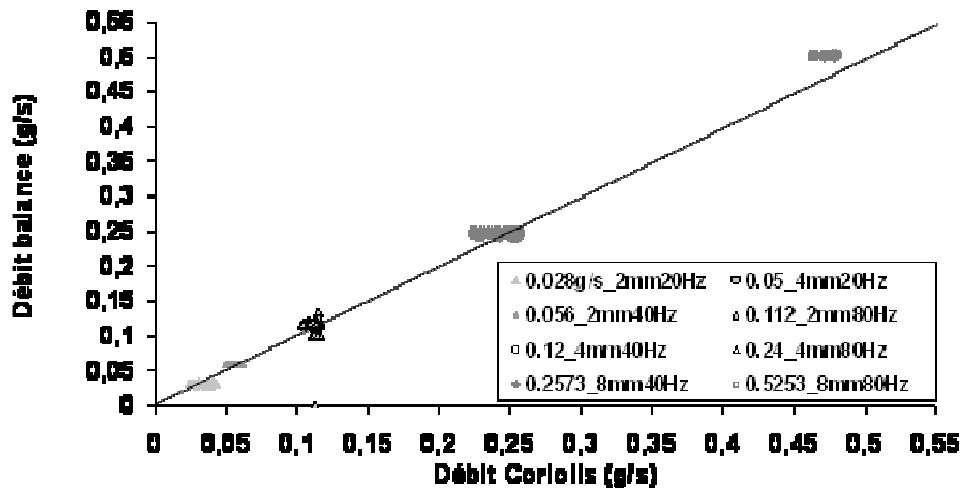


Figure 180. Correspondance entre débits estimé par pesée et mesuré par le Coriolis pour différents réglages de pompe décrits dans la légende.

Cas d'essai	Débit moyen balance (g.s ⁻¹)	Débit moyen Coriolis (g.s ⁻¹)	Ecart entre balance et Coriolis
2mm/20Hz	0.031	0.02856	7.87%
2mm/40Hz	0.059	0.058374	1.06%
2mm/80Hz	0.117	0.114918	1.78%
4mm/20Hz	0.059	0.055336	6.21%
4mm/40Hz	0.116	0.109276	5.80%
4mm/80Hz	0.255	0.235012	7.84%
8mm/20Hz	0.127	0.11591	8.73%
8mm/40Hz	0.25	0.236562	5.38%
8mm/80Hz	0.504	0.468938	6.96%

Tableau 31. Ecart d'estimation du débit par pesée avec celui mesuré par Coriolis.

La figure 180 montre les erreurs de mesure sur le débit estimé par pesée. Des écarts jusqu'à 15 % apparaissent, notamment pour les débits les plus élevés mais cela est à relativiser. En effet, le débit tiré de la pesée est moyenné dans le temps puisqu'il est calculé par la masse de carburant divisée par le temps de pesée. En revanche, le Coriolis renvoie une mesure « instantanée » du débit, qui oscille de seconde en seconde. Aussi, la variation du débit Coriolis autour d'une valeur constante de débit balance est normale. L'écart de mesure est donc à considérer entre la valeur moyenne des oscillations du Coriolis et la valeur stable donnée par la balance. Dans ce cas, l'écart maximum constaté est de 8 % environ (Tableau

31). Ceci est de l'ordre de l'erreur commise avec l'étalonnage préalable de la pompe par rapport au Coriolis (vu en annexe 16).

4. Fonctionnement transitoire

La balance peut en théorie être utilisée en régime transitoire comme moyen de débitmétrie. Le seul inconvénient est sa précision. Si en stationnaire, la valeur moyenne de pesée permet d'obtenir une valeur fiable de débit, en transitoire, c'est difficilement le cas (comme il a été dit dans le second paragraphe de cette annexe). Par exemple, si l'acquisition est faite toutes les secondes, pour un débit de $0,025 \text{ g.s}^{-1}$, la balance donnera 0 g les trois premières secondes puis 0,1 g la quatrième. Le relevé de débit instantané sera donc une succession de 0 g.s^{-1} et de $0,1 \text{ g.s}^{-1}$. Ce n'est pas exploitable en transitoire. La solution serait de diminuer la fréquence d'acquisition, une mesure toute les quatre secondes par exemple, mais l'aspect transitoire se perd peu à peu.

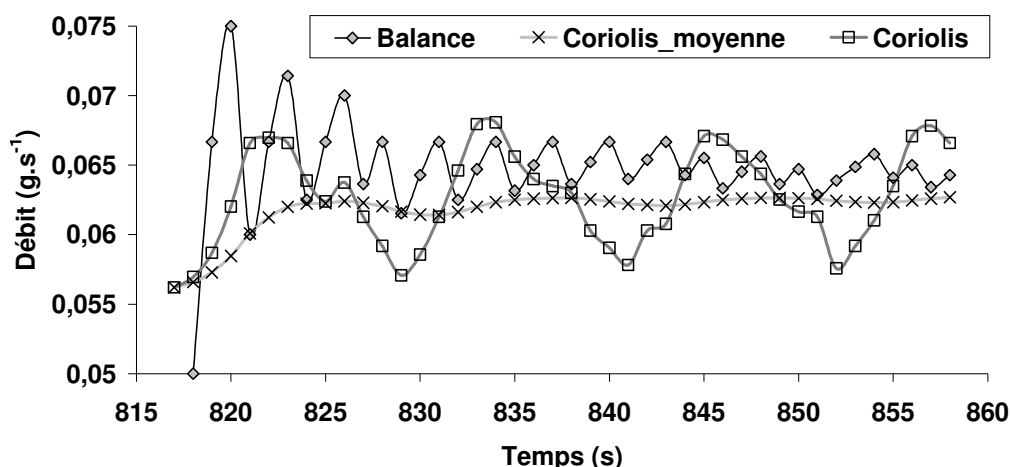


Figure 181. Variation de débit par modification de la fréquence de pompe (mesures par pesée et Coriolis, signal Coriolis moyenné). Débit plus faible que la précision balance.

Ce point est illustré par la figure 181. La course de piston étant réglée sur 2 mm, la fréquence de rotation est passée de 20 Hz à 40 Hz (vers 816 s de temps d'essai). Le signal du Coriolis (débit instantané) est présenté sur la figure 181. Une moyenne de cette grandeur, depuis le temps 816 s, est aussi présentée. Cela permet de mieux comparer le débit du Coriolis et celui issu de la pesée. La masse pesée, accumulée depuis 816 s, est divisée par le temps écoulé. Ce débit de pesée est aussi représenté (Figure 181). Les oscillations du débit de balance sont dues à sa précision. Une courbe à plus haut débit (Figure 182) permet de s'éloigner de la précision de la balance et d'obtenir alors une courbe plus lisse. Le décalage de temps entre balance et Coriolis (Figure 182) est dû à la synchronisation des acquisitions. Ces

deux courbes montrent bien que le transitoire est uniquement accessible pour des débits supérieurs à la précision de pesée mais que dans ce cas, cette technique semble prometteuse avec des écarts inférieurs à 6 %.

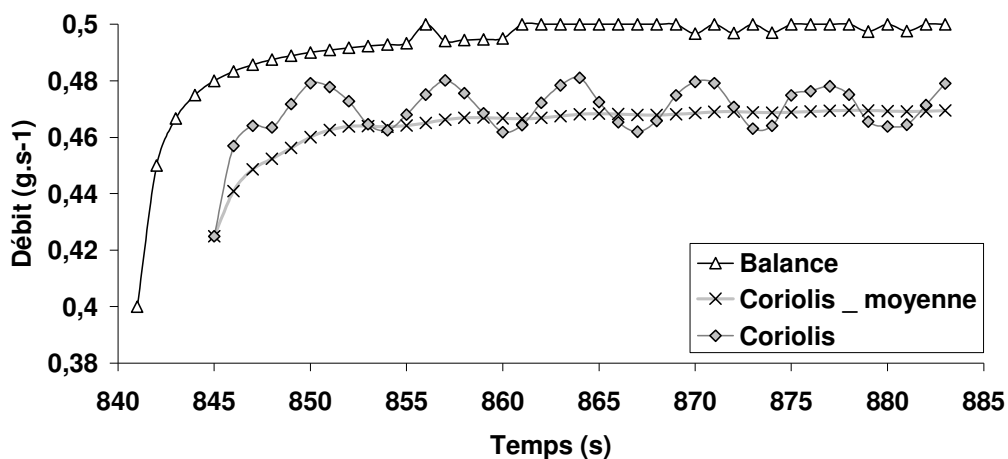


Figure 182. Variation de débit par modification de la fréquence de pompe (de 40 Hz à 80 Hz, course de 8 mm). Débit supérieur à la précision de balance.

Annexe 18 : Résistance mécanique des réacteurs chimiques

Une machine de traction uni-axiale pilotée par ordinateur est utilisée. Un tube de diamètre externe 6,35 mm est utilisé, ses parois ont une épaisseur de 0,9 mm. Les éprouvettes de test ont une longueur de 300 mm et sont placées dans un four régulé à 900 °C par une sonde en contact avec celles-ci. Les extrémités du four sont calorifugées et celles des éprouvettes sont taraudées et vissées pour éviter l'écrasement dans les mords de traction.

L'essai de traction est réalisé à vitesse constante en appliquant une force qui est mesurée (Figure 183) et qui varie selon la section minimale de l'éprouvette testée. Un phénomène de striction apparaît sur cette dernière. La rupture intervient pour un allongement de 27 mm. Un agrandissement est réalisé sur la première partie du graphique afin de déterminer la résistance élastique de l'acier. Celle-ci correspond environ à la force nécessaire pour allonger l'éprouvette de 0,2% de sa longueur totale, soit 0,6 mm. Cette force est évaluée à 1700 N. Elle donne une résistance du matériau de 111 MPa, notée $R_{p0,2}$.

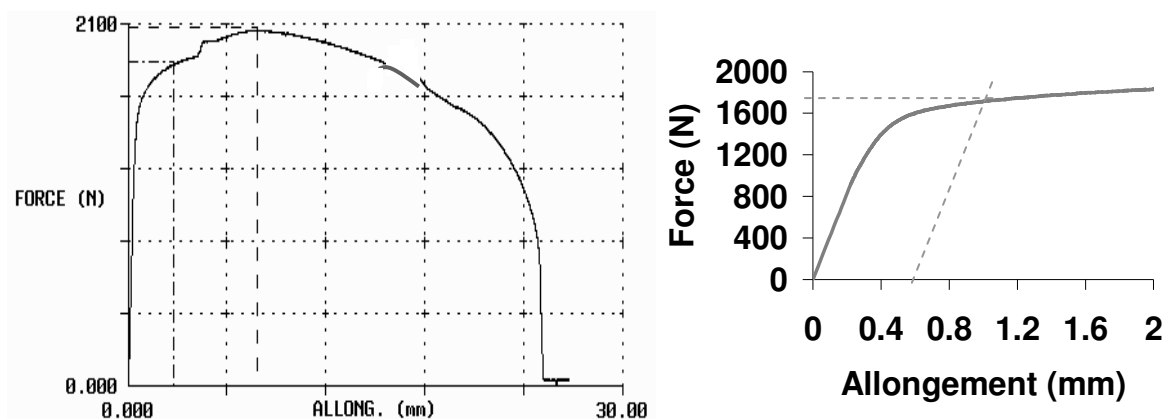


Figure 183. Courbe caractéristique d'un essai de traction (à gauche) : force nécessaire en fonction de l'allongement de l'éprouvette. Agrandissement à droite.

L'essai de fluage est réalisé à force de traction constante. L'allongement résultant est mesuré. Pour cet essai, une pression de l'ordre de 60 bars est considérée. Cela correspond à une contrainte résultante⁹⁵ de $\sigma = \frac{\Delta P \cdot D_{ext}}{2 \cdot e} = \frac{60 \cdot 10^5 \times 6}{2 \times 0,9} = 21 \text{ MPa}$ qui s'applique sur la

⁹⁵ C'est-à-dire la contrainte normale dans l'hypothèse d'une enveloppe mince.

section droite du tube. Cette surface est de $S = \frac{\pi}{4} (D_{ext}^2 - d_{int}^2) = 15,25 \text{ mm}^2$. La force de l'essai de fluage est donc de $F = \sigma.S = 327 \text{ N}$. Une force de 330 N environ a donc été appliquée à l'éprouvette pendant 80 minutes, la rupture étant estimée à plusieurs heures d'après les premiers résultats. La dimension des réacteurs chimiques utilisés sur COMPARER est de l'ordre de 1 m. L'allongement à 0,2 % vu à l'essai de traction correspond donc à 2 mm. L'allongement de l'essai de fluage tracé en fonction du temps permet d'obtenir la vitesse de déformation du matériau, c'est la pente de la courbe (Figure 184). Cette vitesse est estimée à $229,44 \text{ } \mu\text{m.h}^{-1}$ ($0,0038 \text{ mm.min}^{-1}$).

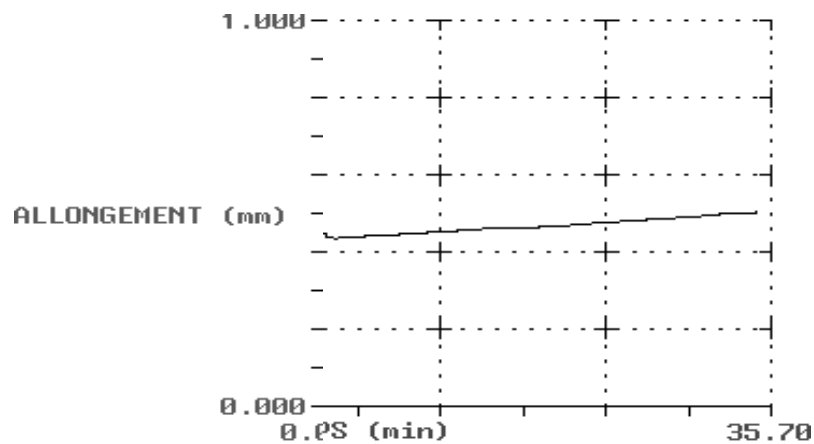


Figure 184. Agrandissement de la courbe d'allongement de l'éprouvette dans la zone secondaire de déformation.

Annexe 19 : Compréhension des méthodes d'analyse chimique

1. Les colonnes

La première colonne capillaire (VARIAN, CP-SIL 5CB) est en silice avec une phase stationnaire liquide (WCOT : Wall Coated upOn Tubular column). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- ☞ longueur : 30 m,
- ☞ diamètre intérieur : 0,53 mm,
- ☞ épaisseur de la phase stationnaire : 2 μm .

La seconde colonne capillaire en silice (VARIAN, CP-Porabond Q) est composée d'une couche solide poreuse (PLOT : Porous Layer upOn Tubular column). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- ☞ longueur : 25 m,
- ☞ diamètre intérieur : 0,53 mm,
- ☞ épaisseur de la phase stationnaire : 2 μm .

La colonne CP-SIL 5CB est plutôt adaptée aux hydrocarbures lourds (du C_4 au C_{13} notamment) tandis que la CP-Porabond Q sépare mieux les espèces légères (du C_1 au C_5). Les deux colonnes sont connectées ensemble sur la ligne des détecteurs par une férule verre en Y (VARIAN, CP4798).

Les colonnes remplies de la ligne TCD sont de type métallique (diamètre externe 1/8", diamètre interne 2 mm). La première, de préséparation (VARIAN, Hayesep-Q, longueur 2,5 m), permet de séparer les espèces légères (masse molaire inférieure au CO_2) des composés plus lourds. La seconde (VARIAN, Molsieve 13X, longueur 1,5 m), aussi appelée tamis moléculaire, sert à séparer les produits comme H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO qui sortent groupés de la colonne inox Hayesep Q.

2. Les détecteurs

Pour le capteur TCD, le débit de gaz de référence (azote) a été réglé à $27 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et la pression dans l'EFC 24 (contrôlant le débit de gaz à analyser) est ajustée à 63 psi (à 30°C) pour obtenir un débit similaire. La vanne HT-NV est également réglée pour assurer un débit de ce type. Le débit total autorisé dans l'EFC24 middle est réglé par logiciel à $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ afin de compenser les fluctuations de débit dues aux commutations de vannes. Bien que le détecteur TCD soit très sensible à H_2 par principe de conception, sa sensibilité est réglée sur

0,05 (la plus forte) pour détecter toute trace éventuelle. Le courant traversant le filament du TCD est mesuré à 81 mA; il dépend de l'écart de température entre TCD et filament (50 °C). Plus le courant est élevé, meilleure est la sensibilité du détecteur. Le réglage des débits pour le FID est de 30 ml.min⁻¹ pour l'hydrogène et 300 ml.min⁻¹ pour l'air. Le débit de gaz dans la colonne capillaire étant de 8 ml.min⁻¹, celui de make-up est réglé à 15 ml.min⁻¹. La sensibilité du détecteur FID est réglée sur 11 (échelle logarithmique, 12 au maximum); aucune programmation de la sensibilité en fonction du temps pendant l'analyse n'est utilisée.

3. Prélèvement d'un échantillon gazeux

La figure 185 présente un schéma de principe du système de prélèvement. L'échantillon gazeux entre sur la vanne 5 par le port 3. Selon la position de cette dernière, le fluide part à l'évent (port 4) ou vers les boucles (port 2). Le fluide circule au travers d'une boucle jusqu'à la commutation suivante de la vanne 6 (pilotage logiciel ou manuel) où il est piégé dans la boucle qui n'est plus mise en série avec le circuit et qui devient alors étanche. C'est la phase de prélèvement.

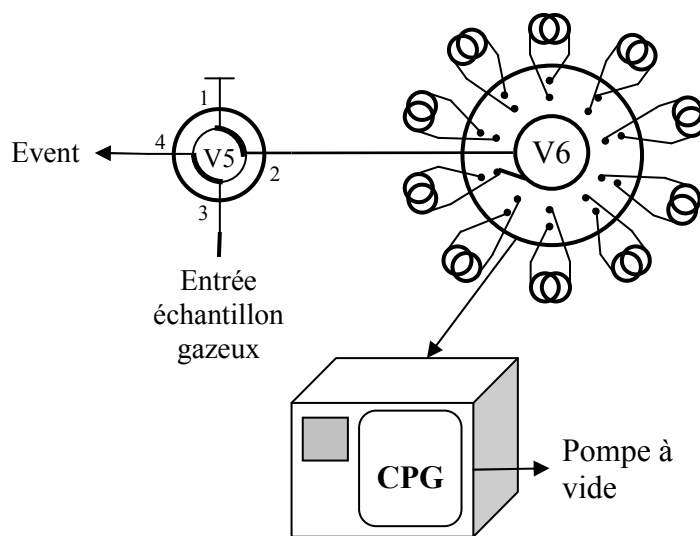


Figure 185. Schéma du système additionnel de prélèvement sur boucles par vanne 10 voies.

En phase d'analyse ou de vidange des boucles, la vanne 5 est basculée pour que les ports 3 et 4 d'une part et 1 et 2 d'autre part soient reliés. Ainsi, la pompe à vide en sortie de CPG crée un courant d'aspiration qui force l'écoulement du fluide contenu dans une boucle vers le système d'analyse de la CPG. La boucle est ainsi vidée selon un temps géré par une vanne de réglage en aval du système qui contrôle la perte de charge dans le circuit.

Les boucles sont placées dans une enceinte chauffée à 200 °C pour éviter la recondensation des espèces chimiques.

4. Circulation d'un échantillon

Le fonctionnement de la CPG est illustré par la figure 186. Le gaz à analyser issu des boucles d'échantillonnage arrive sur la vanne 1 et parcourt les ports 1, 6, 3 et 2 (dans l'ordre). Une première boucle d'injection de 50 μL est remplie entre les ports 6 et 3. Du port 2, l'échantillon est envoyé sur la vanne 2 et parcourt dans l'ordre les ports 1, 10, 3 et 2. Une seconde boucle d'injection de 250 μL est remplie entre les ports 10 et 3. Le gaz est ensuite évacué en sortie de CPG par la vanne 4.

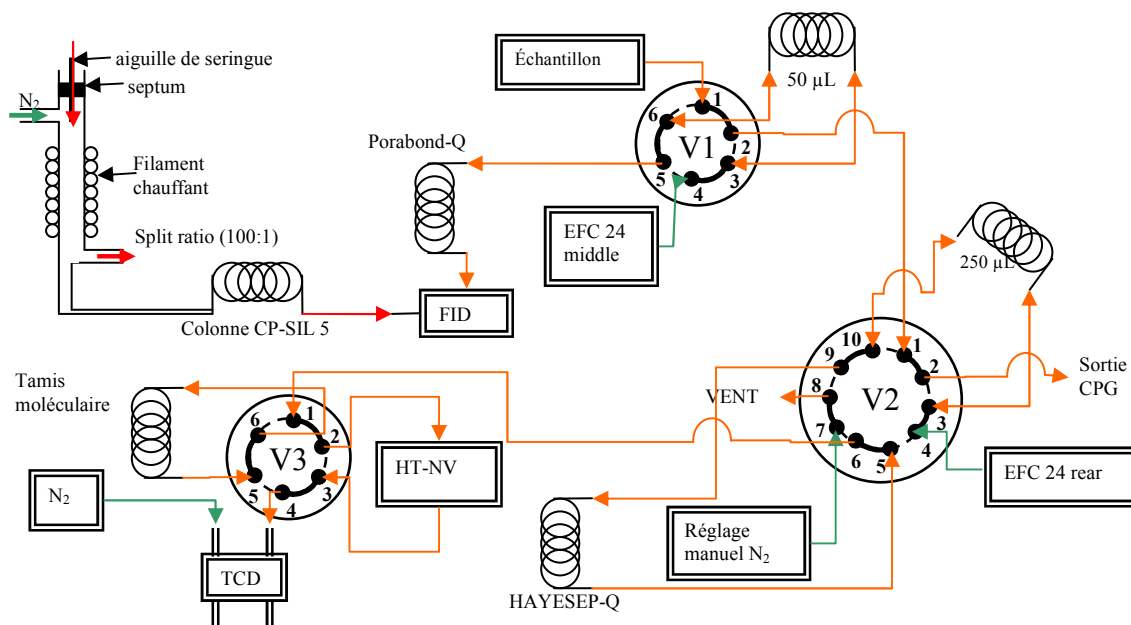


Figure 186. Circulation d'un échantillon gazeux au sein de la CPG.

En méthode d'analyse de gaz, la vanne 1 est d'abord réglée en position FILL pour admettre l'échantillon (boucle de 50 μL) et l'envoyer sur la vanne 2 (boucle de 250 μL) comme cité précédemment. Les boucles d'injection sont ainsi remplies. Ensuite, la position INJECT permet à l'EFC 24 (middle⁹⁶) de prendre le relais et d'envoyer le gaz vecteur (N_2 ici) par le port 4 de la vanne 1. Celui-ci pousse l'échantillon de la boucle 50 μL du port 3 au port 6. Ce dernier communique, par le port 5, à la colonne capillaire Porabond-Q dédiée aux hydrocarbures légers (analyse de gaz). Cette colonne étant branchée sur le FID, la détection des espèces chimiques commence. Quant à la vanne 2, en position INJECT, l'EFC 24 (rear) envoie le gaz vecteur au port 4 puis 3. De là, l'azote emmène l'échantillon contenu dans la seconde boucle d'injection vers les ports 10 puis 9 d'où il accède à une première colonne

⁹⁶ L'EFC 24 contrôlant les deux détecteurs TCD et FID en gaz, la nuance "middle" permet de désigner le FID et "rear" correspond au TCD.

Hayesep-Q. Les constituants de l'échantillon sont ainsi séparés grossièrement et envoyés sur les ports 5 puis 6 de la vanne 2. La vanne 3, placée en série de la vanne 2, permet alors aux composés de rejoindre (via le port 1 puis 6 de la vanne 3) le tamis moléculaire. Ce dernier sépare précisément les espèces, l'hydrogène sortant en premier. Enfin, l'hydrogène arrive par le port 4 au TCD.

5. Réglage des vannes de commutation

Les vannes 1 et 2 de la CPG (Figure 186) sont toujours commutées en même temps car elles contiennent toutes les deux une boucle d'injection. Travailler sur une seule vanne (donc une seule boucle d'injection) ne ferait que diminuer la quantité de produit analysé. La commutation des vannes est réglée de la façon partiellement décrite dans le paragraphe sur le cheminement des gaz.

Afin de ne pas encrasser les colonnes de la ligne TCD (dédiées à l'hydrogène), la vanne 2 est commutée en position Fill+Backflush après sortie de l'hydrogène (à 2,5 min) et la vanne 3 est passée en position by-pass (et non plus série). Dans cette configuration, le gaz vecteur azote envoyé par l'EFC 24 (rear) passe par le port 4 de la vanne 2 puis va en 5. Il balaye alors la colonne Hayesep-Q à contre-courant du passage habituel des gaz à analyser afin de repousser les espèces lourdes et ne pas encrasser la colonne. Ces produits lourds indésirables arrivent en port 9 et ressortent par le VENT en port 8. En même temps, le gaz vecteur issu de le réglage manuel (réglée en façade de la CPG sous le capot plastique) entre en port 7 de la vanne 2 et sort en 6. Le tamis moléculaire (sur la vanne 3) est court-circuité; les gaz restants sont envoyés vers une vanne de réglage (HT-NV, Niddle Valve) et traversent le détecteur TCD qui ne craint pas l'encrassement. Les produits comme le CO₂ ou les hydrocarbures en C₂ ne sont pas mieux séparés que dans la colonne Hayesep-Q mais ils peuvent tout de même être analysés par le TCD. Pour le besoin d'analyse, le TCD est ici éteint et ne sert pas pour ces autres produits. Seul l'hydrogène est analysé et quantifié par le TCD.

Le débit de l'EFC 24 middle est réglé à 8 ml.min⁻¹ environ (conditions de fonctionnement : 7 psi et 30 °C). L'auto-start est enlevé en analyse liquide pour démarrer l'analyse quand l'injection par seringue est effectuée. Il est nécessaire en phase gazeuse pour la synchronisation automatique avec les boucles de prélèvement. En l'absence d'injection liquide, une pression minimale de 0,1 psi dans l'EFC 21⁹⁷ est programmée.

⁹⁷ Le numéro 21, dédié à l'injecteur liquide 1177, permet d'utiliser la technique du "front split" (séparation du débit liquide et injection d'une faible partie vers le détecteur et la colonne) afin de ne pas saturer le système.

Annexe 20 : Etalonnage des capteurs TCD et FID

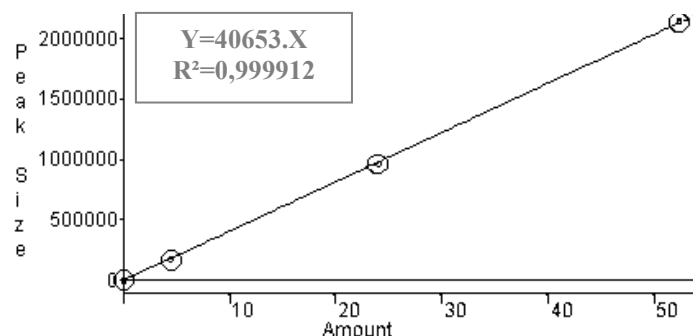


Figure 187. Droite d'étalonnage du TCD pour H_2 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999912$; $Y=40653.X$).

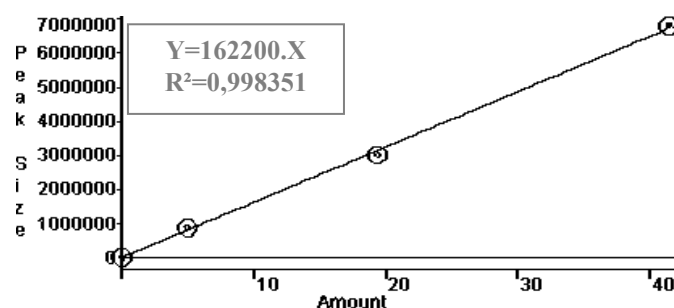


Figure 188. Droite d'étalonnage du FID pour CH_4 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,998351$; $Y=162200.X$).

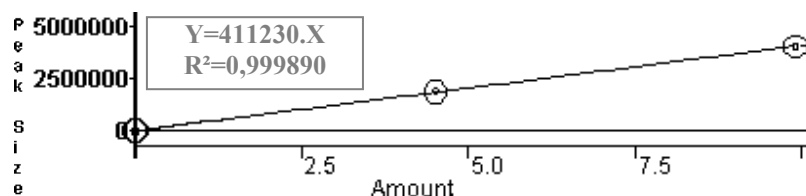


Figure 189. Droite d'étalonnage du FID pour C_2H_2 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999890$; $Y=411230.X$).

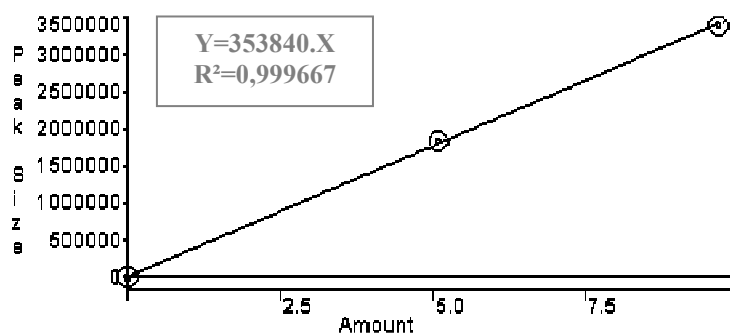


Figure 190. Droite d'étalonnage du FID pour C_2H_4 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999667$; $Y=353840.X$).

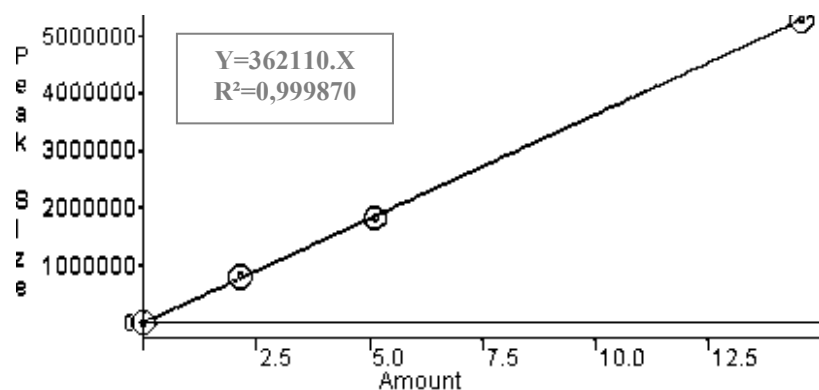


Figure 191. Droite d'étalonnage du FID pour C_2H_6 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999870$; $Y=362110.X$).

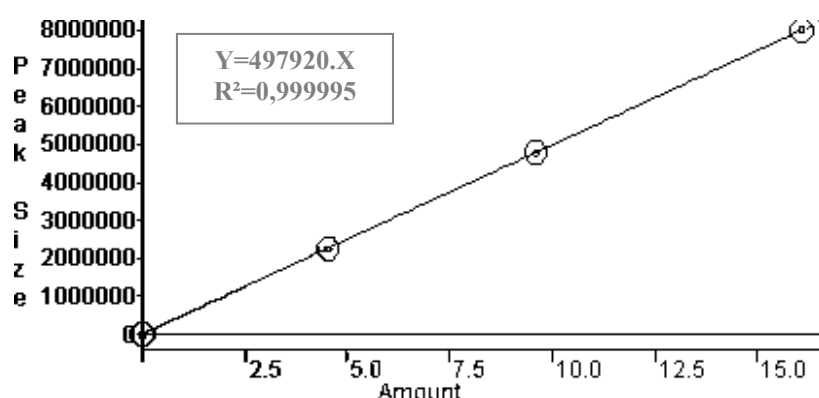


Figure 192. Droite d'étalonnage du FID pour C_3H_6 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999995$; $Y=497920.X$).

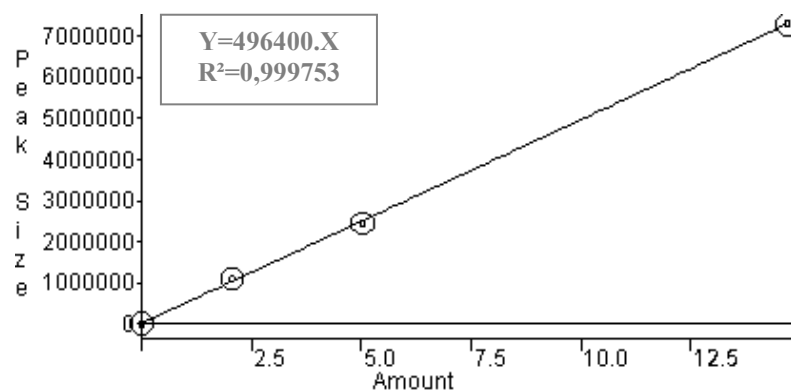


Figure 193. Droite d'étalonnage du FID pour C_3H_8 avec fraction molaire (%) en abscisse et aire du signal ($\mu V.s$) en ordonnée ($R^2=0,999753$; $Y=496400.X$).

Annexe 21 : Espèces chimiques identifiées en spectrométrie de masse

Temps rétention (min)	Espèces	Formule chimique			
1.424	Propène	C3H6	3.702	Octane	C8H18
1.427	Propane	C3H8	3.846	3-Octène, (Z)-	C8H16
1.465	2-Butène	C4H8	3.847	2-Octène	C8H16
1.470	2-Butène, [E]	C4H8	4.027	2-Octène, [E]	C8H16
1.518	2-Méthyl-1-Butène	C5H10	4.191	Heptane, 2,4-diméthyl	C9H20
1.562	1-Pentène	C5H10	4.346	Octane, 2-méthyl	C9H20
1.563	Pentane	C5H12	4.402	Cyclohexane, 1,2-diméthyl-, cis-	C8H16
1.589	2-Pentène	C5H10	4.465	Cyclopentane, propyl	C8H16
1.625	1,3-Pentadiène	C5H8	4.514	Cyclohexane, éthyl-	C8H16
1.626	1,4-Pentadiène	C5H8	4.529	Cyclohexène, 4-éthényl	C8H12
1.657	1,3-Cyclopentadiène	C5H6	4.600	Cyclohexane, 1,1,3-triméthyl	C9H18
1.700	Cyclopentène	C5H8	4.950	Cyclohexène, 3-éthyl	C8H14
1.717	Pentane, 2-méthyl	C6H14	4.971	Cyclohexane, éthylidène	C8H14
1.726	Cyclopentane	C5H10	5.320	Ethylbenzène	C8H10
1.765	Pentane3méthyl	C6H14	5.558	Benzène, 1,3-diméthyl	C8H10
1.811	Hexane	C6H14	5.665	p-Xylène	C8H10
1.842	Hexane	C6H14	5.895	1,8-Nonadiène	C9H16
1.961	Cyclopentane, méthyl	C6H12	6.133	1-Nonène	C9H18
1.977	Cyclopentane, 3-méthyl	C6H12	6.175	Styrène	C8H8
2.089	Cyclopentène, 3-méthyl	C6H10	6.200	o-Xylène	C8H10
2.089	Cyclopentène, 1-méthyl	C6H10	6.277	4-Nonène	C9H18
2.148	Benzène	C6H6	6.333	p-Xylène	C8H10
2.206	1,3-Cyclohexadiène	C6H8	6.371	Nonane	C9H20
2.211	Hexane, 3-méthyl	C7H16	6.474	Décane, 6-éthyl-2-méthyl	C13H28
2.274	Cyclohexène	C6H10	6.556	2-Nonène, [E]	C9H18
2.320	1-Heptène	C7H14	6.770	Cis-2-Nonène	C9H18
2.387	Heptane	C7H16	7.077	Benzène, 1-méthyl éthyl	C9H12
2.451	2-Heptène	C7H14	7.284	Cyclopentane, butyl	C9H18
2.532	(Z)-3-Heptène	C7H14	7.630	Benzène, 1-éthényl-2-méthyl	C9H10
2.538	3-Heptène	C7H14	7.646	Benzène, 2-propényl	C9H10
2.623	Cyclopentène, 3-éthyl	C7H12	7.817	Benzène, propyl	C9H12
2.649	Cyclohexane, méthyl	C7H14	8.018	Benzène, 1-éthyl-3-méthyl	C9H12
2.767	Cyclopentane, éthyl	C7H14	8.199	Benzène, 1,2,4-triméthyl	C9H12
2.827	Cyclohexène, 1-méthyl	C7H12	8.211	Octane, 4-éthyl	C10H22
2.836	Cyclohexène, 4-méthyl	C7H12	8.427	Benzène, 1-éthyl-4-méthyl	C9H12
2.845	Cyclohexène, 3-méthyl	C7H12	8.501	Alpha-Méthylstyrène	C9H10
2.866	Cyclohexane, méthylène	C7H12	8.561	1-Octène, 2,6-diméthyl	C10H20
2.924	Cyclopentane, 1,2,3-triméthyl-, (1a,2a,3b)-	C8H16	8.682	1-Décène	C10H20
2.932	1,3,5-Heptatriène, (E,E)-	C7H10	8.751	4-Décène	C10H20
3.011	Cyclopentène, 4,4-diméthyl	C7H12	8.766	Benzène, 1-éthényl-4-méthyl	C9H10
3.207	Toluène	C7H8	8.771	1-Heptène, 6-méthyl	C8H16
3.255	Cyclohexène, 3-méthyl	C7H12	8.786	Benzène, 1,2,3-triméthyl	C9H12
3.407	1,7-Octadiène	C8H14	8.789	Benzène, 1-éthényl-3-méthyl	C9H10
3.543	1-Octène	C8H16	8.873	Décane	C10H22
			8.883	Benzène, 1-éthényl-2-méthyl	C9H10
			8.958	Décane, 6-éthyl-2-méthyl	C13H28
			9.006	Cis-3-Décène	C10H20
			9.186	2-Décène, (Z)-	C10H20

Annexe 21

9.401	Benzène, 1,3,5-triméthyl	C9H12	12.670	Dodécane	C12H26
9.462	Benzène, 1-propenyl	C9H10	12.844	Undécane, 2,6-diméthyl	C13H28
9.474	Benzène, 2-propenyl	C9H10	12.908	inconnue	C13H28
9.650	Cyclopentane, pentyl	C10H20	13.084	Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-triméthyl	C13H26
9.662	Indane	C9H10	13.263	Cyclohexane, hexyl	C12H24
9.673	Benzène, cyclopropyl	C9H10	13.269	Cyclohexane, octyl	C14H28
9.863	Indène	C9H8	13.301	Cyclopentane, butyl	C9H18
9.959	Benzène, 1-éthynyl, 4-méthyl	C9H8	13.385	2-éthyl-1-H-indène	C11H12
10.080	Décane, 5-méthyl	C11H24	13.501	Naphthalène, 1,2-dihydro-2-méthyl	C11H12
10.088	Benzène, butyl	C10H14	13.582	2-Méthyl-1-dodécène	C13H26
10.141	Décane, 4-méthyl	C11H24	13.626	4-Nonène, 5-butyl	C13H26
10.310	Benzène, 1-méthyl-2-propyl	C10H14	13.701	Naphthalène, 1,2-dihydro-4-méthyl	C11H12
10.313	Benzène, 1-méthyl-3-propyl	C10H14	13.704	Naphthalène, 1,2-dihydro-3-méthyl	C11H12
10.616	Benzène, 1-méthyl-4-(1-propynyl)-	C10H10	13.705	6-Tridécène, (Z)	C13H26
10.626	3-Undécène, (Z)-	C11H22	13.862	Benzocycloheptatriène	C11H10
10.736	1-Undécène	C11H22	13.898	2-Méthyl-1-dodécène	C13H26
10.835	5-Undécène, (E)-	C11H22	13.988	1-Tridécène	C13H26
10.890	Undécane	C11H24	14.102	Tridécane	C13H28
10.989	Cyclopropane, 1-pentyl-2-propyl	C11H22	14.168	Naphthalène, 2-méthyl	C11H10
10.993	2-Undécène, (E)-	C11H22	14.421	Naphthalène, 1-méthyl	C11H10
11.149	3-Undécène, (Z)-	C11H22	14.579	1H-Indène, 1-éthylidène	C11H10
11.193	Benzène, 1,3-diéthényl	C10H10	14.607	Heptadécane, 7-méthyl	C18H38
11.352	Benzène, 2-éthényl-1,4-diméthyl	C10H12	14.662	Nonadécane, 9-méthyl	C20H42
11.384	Benzène, 4-éthényl-1,2-diméthyl	C10H12	15.017	Tetradécane, 4-méthyl	C15H32
11.403	Benzène, (2-méthyl-1-propenyl)-	C10H12	15.086	Tridécane, 3-méthyl	C14H30
11.602	Cyclopentane, hexyl	C11H22	15.302	1,2,3-Triméthylindène	C12H14
11.640	Benzène, 1-méthyl-2-(2-propenyl)	C10H12	15.351	Biphényl	C12H10
11.824	Benzène, (1-méthyl-2-cyclopropen-1-yl)	C10H10	15.365	4-Octène, 2,3,6,7-tetraméthyl	C12H24
11.830	2-Méthylindène	C10H10	15.376	1-Tetradécène	C14H28
11.847	1H-Indène, 1-méthyl	C10H10	15.478	Tetradécane	C14H30
11.861	Undécane, 2,6-diméthyl	C13H28	15.478	Eicosane	C20H42
11.864	1-Octadécyne	C18H34	15.481	Hexadécane	C16H34
11.869	Octane, 4-éthyl	C10H22	15.557	Naphthalène, 2-éthyl	C12H12
11.926	1H-Indène, 3-méthyl	C10H10	15.597	Heptadécane, 7-méthyl	C18H38
11.936	Undécane, 4-méthyl	C12H26	15.605	Naphthalène, 1-(2-propenyl)	C13H12
11.937	2,3-Diméthyldécane	C12H26	15.641	Nonadécane, 9-méthyl	C20H42
12.010	Undécane, 2-méthyl	C12H26	15.690	Hexadécane, 7-méthyl	C17H36
12.014	Nonane, 5-butyl	C13H28	15.699	Naphthalène, 2,6-diméthyl	C12H12
12.023	Décane, 3-méthyl	C11H24	15.703	Naphthalène, 1,4-diméthyl	C12H12
12.095	1,4-Dihydronaphthalène	C10H10	15.808	Naphthalène, 2-éthényl	C12H10
12.095	Undécane, 2-méthyl	C12H26	15.813	Tetradécane, 2-méthyl	C15H32
12.120	Undécane, 2,3-diméthyl-	C13H28	15.842	Acenaphthène	C12H10
12.125	Undécane, 3-méthyl	C12H26	15.909	Naphthalène, 1,7-diméthyl	C12H12
12.345	Naphthalène, décahydro-2,6-diméthyl	C12H22	15.948	Naphthalène, 1,6-diméthyl	C12H12
12.367	Naphthalène, 1,2-dihydro-4-méthyl	C11H12	16.037	Biphényl	C12H10
12.417	Cyclohexane, 1-méthyl-2-pentyl	C12H24	16.086	Tridécane, 5-propyl	C16H34
12.441	Azulène	C10H8	16.203	Naphthalène, 2,3-diméthyl	C12H12
12.463	Naphthalène	C10H8	16.331	Acenaphthylène	C12H8
12.479	3-Dodécène, (E)-	C12H24	16.667	1-Pentadécène	C15H30
12.491	Cyclotétradécane	C14H28	16.724	1,1'-Biphenyl, 3-méthyl	C13H12
12.569	3-Dodécène(E) / 6-DodécèneZ	C12H24	16.758	Pentadécane	C15H32
12.590	Tétradécane	C14H30	16.773	Acenaphthène	C12H10

Annexe 21

16.876	1,1'-Biphenyl, 4-méthyl	C13H12	21.034	1H-Indène, 1-(phenylméthylène)	C16H12
17.110	1-Isopropenylnaphthalène	C13H12	21.039	Anthracène, 9-éthényl	C16H12
17.283	Naphthalène, 1,4,5-triméthyl	C13H14	21.514	Phenanthrène, 2-méthyl	C15H12
17.398	Pentadécane, 5-méthyl	C16H34	21.593	Anthracène, 2-méthyl	C15H12
17.768	1H-Phénalène	C13H10	21.770	Anthracène, 1-méthyl	C15H12
17.831	4-éthylbiphenyl	C14H14	22.186	Naphthalène, 1-phenyl	C16H12
17.883	1-Heptadécène	C17H34	22.193	2-Phenylnaphthalène	C16H12
17.965	Heptadécane	C17H36	22.243	Naphthalène, 2-phenyl	C16H12
17.967	Tridécane, 6-méthyl	C14H30	22.366	Anthracène, 2-éthyl	C16H14
17.992	Fluorène	C13H10	22.372	Anthracène, 9-éthyl	C16H14
18.140	1,1'-Biphenyl, 2-méthyl	C13H12	22.538	Phenanthrène, 4,5-diméthyl	C16H14
18.238	9H-Fluorène, 9-méthyl	C14H12	22.608	Phenanthrène, 9-éthyl	C16H14
18.312	Heptadécane, 9-hexyl	C23H48	22.870	Naphthalène, 1,8-di-1-propynyl	C16H12
18.519	Nonadécane, 9-méthyl	C20H42	22.931	Pyrène, 4,5,9,10-tetrahydro	C16H14
19.103	Nonadécane	C19H40	23.117	Fluoranthène	C16H10
19.322	9H-Fluorène, 4-méthyl	C14H12	23.240	Naphthalène, 2-(phenylméthyl)	C17H14
19.403	9H-Fluorène, 2-méthyl	C14H12	23.406	Anthracène, 9-(2-propenyl)-	C17H14
19.532	9H-Fluorène, 1-méthyl	C14H12	23.619	Pyrène	C16H10
19.535	9H-Fluorène, 3-méthyl	C14H12	24.238	11H-Benzo[b]fluorène	C17H12
19.596	Heptadécane, 7-méthyl	C18H38	24.715	Pyrène, 1-méthyl	C17H12
20.189	Octadécane	C18H38	24.721	Pyrène, 4-méthyl	C17H12
20.247	9H-Fluorène, 9-méthylène	C14H10	24.894	Benzanthrène	C17H12
20.271	Anthracène	C14H10	25.001	11H-Benzo[a]fluorène	C17H12
20.367	Phenanthrène	C14H10	30.808	Benzo[k]fluoranthène	C20H12
20.632	Nonadécane, 9-méthyl	C20H42			

Annexe 22 : Etalonnage "indirect" en CPG

La méthode d'étalonnage présentée ici pour la CPG analysant les liquides peut aussi être appliquée aux produits gazeux non étalonnés. Avant tout, il est nécessaire de distinguer la concentration d'une espèce dans le produit à analyser (100 % pour un composé pur) et celle de l'espèce dans le volume injecté (dépendant du taux de dilution). La dilution⁹⁸ évite d'encrasser l'équipement d'analyse. Elle est de 6,66 % en volume. Plusieurs dilutions de n-dodécane dans l'hexane ont permis d'obtenir le signal de chacune des espèces pour différentes concentrations. En traçant le signal du détecteur⁹⁹ en fonction de la concentration de chacun des composés dans le volume injecté, il apparaît une certaine relation linéaire passant par l'origine (Figure 194). L'équation des droites de la figure 194 s'écrit sous la forme donnée en relation (A22.1).

$$A_i = K_i \times X_i \quad (\text{A22.1})$$

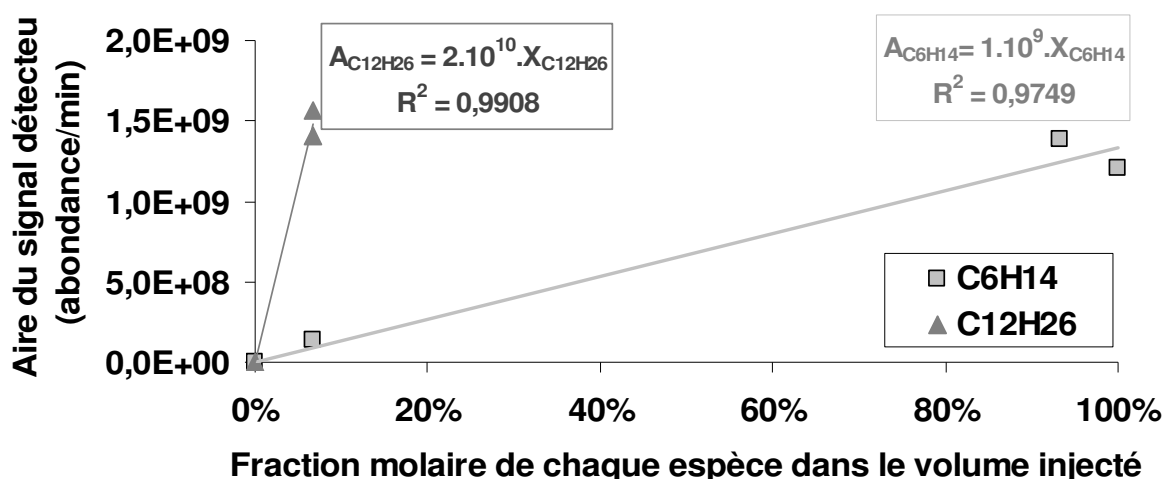


Figure 194. Signal du détecteur pour chaque espèce étalonnée en fonction de sa concentration.

L'objectif de la méthode d'étalonnage utilisée ici est de déterminer les constantes K_i pour chaque produit de pyrolyse. Pour cela, il est supposé que la réponse du détecteur est proportionnelle à la masse molaire du composé (Figure 195). Cela présente une certaine limite puisque les spécificités de chaque famille de composés ne sont pas prises en compte (alcane, alcènes, cycles, HAP...). L'équation présentée sur la figure 195 est utilisée pour relier le signal mesuré pour chaque espèce à leur fraction molaire dans le volume injecté. En

⁹⁸ Celle-ci est faite dans l'hexane (C_6H_{14}). Ce solvant est conseillé pour les hydrocarbures par rapport à l'acétone (C_3H_6O). L'inconvénient est de ne pas distinguer facilement les produits de pyrolyse proches de l'hexane.

⁹⁹ Le signal exprimé en abondance/min correspond à la quantité d'ions mesurées, en unité arbitraire, par minute.

connaissant le taux de dilution, les fractions molaire et massique de chaque composé sont déterminées dans le mélange pyrolysé.

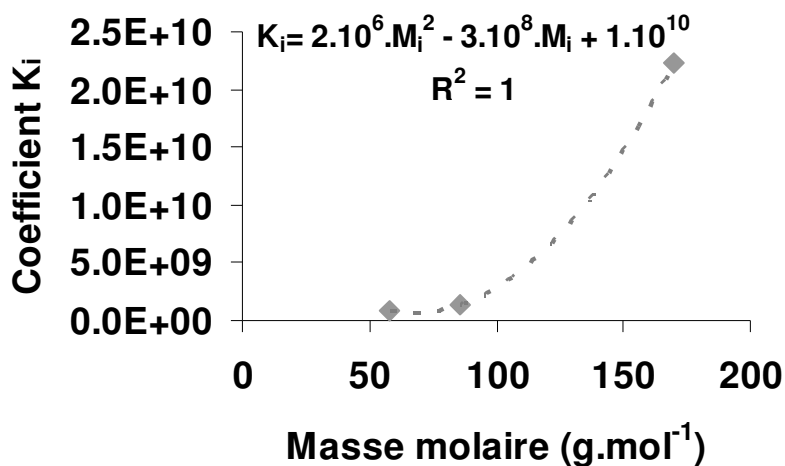


Figure 195. Evolution du coefficient d'étalonnage pour le couplage CPG-SM selon la masse molaire des espèces (courbe basée sur l'acétone, l'hexane et le n-dodécane).

Les temps de rétention des 275 espèces identifiées par spectroscopie de masse sont donnés à titre indicatif par la figure 196. Les temps semblent proportionnels à la masse molaire selon la famille des composés. Il est possible que parmi les alcanes, des sous familles comme les cyclo-alcanes soient à distinguer car leur courbe ne semble pas régulière. Celle des alcènes reste proche de celle des alcanes.

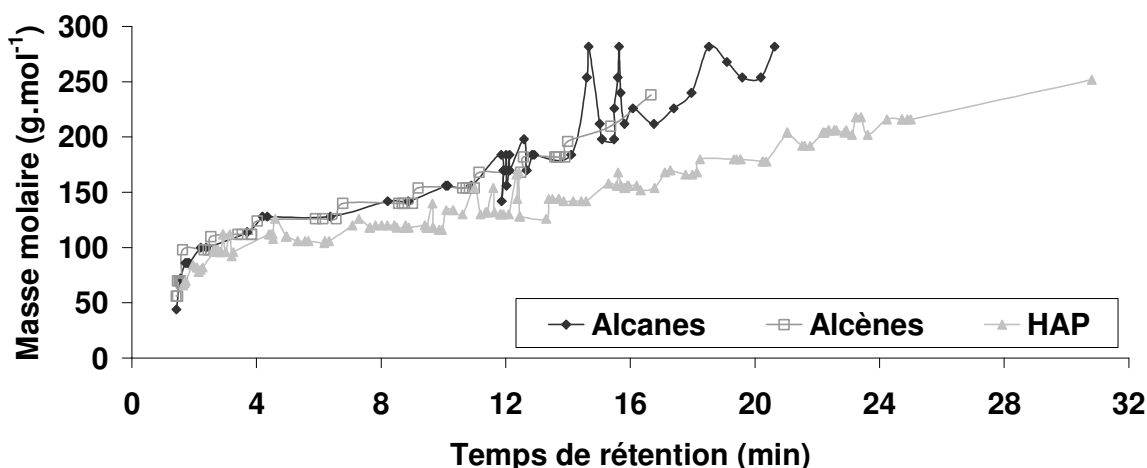


Figure 196. Temps de rétention de trois familles d'hydrocarbure.

Annexe 23 : Analyses des produits de pyrolyse gazeux

Les résultats expérimentaux obtenus sur le banc COMPARER sont présentés ici.

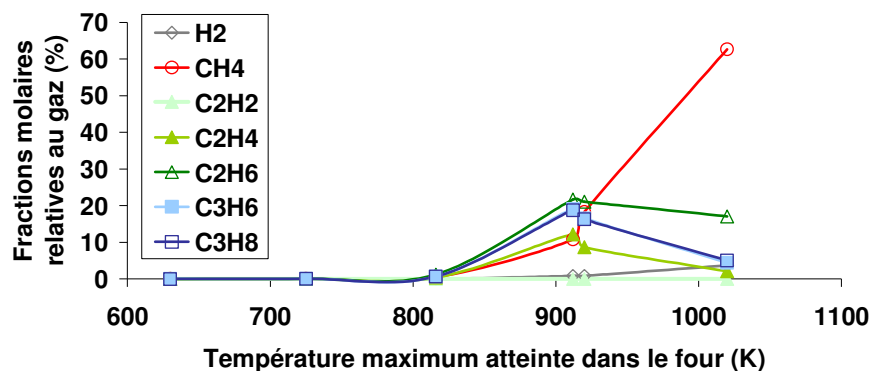


Figure 197. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 60 bars, 0,05 g.s⁻¹, laminaire, 316L, temps de séjour de 80 s à 150 s).

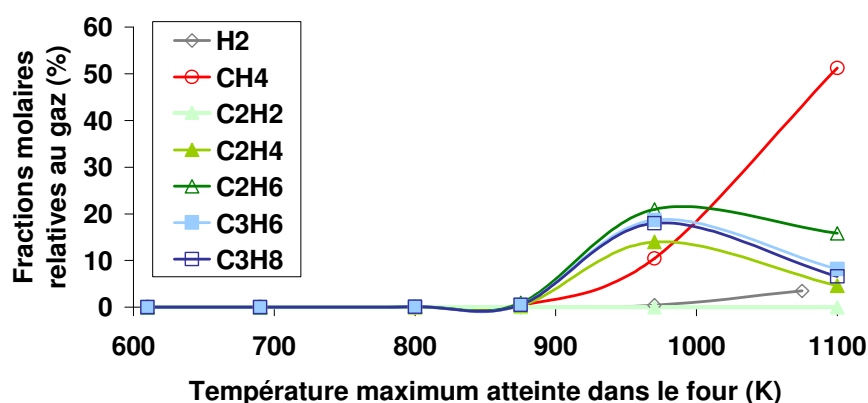


Figure 198. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 60 bars, 0,1 g.s⁻¹, laminaire, 316L, temps de séjour de 40 s à 90 s).

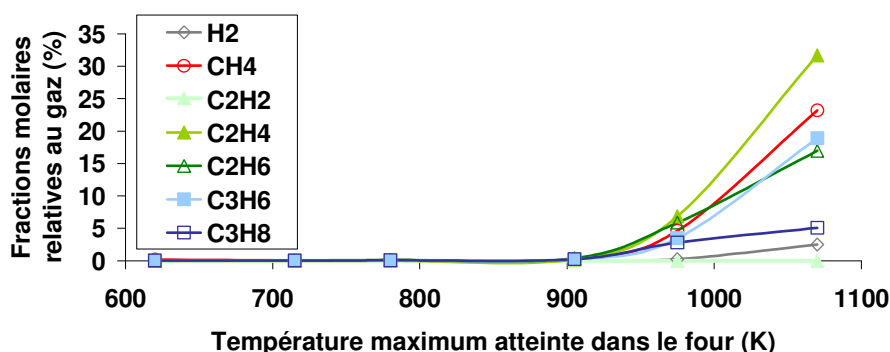


Figure 199. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 10 bars, 0,1 g.s⁻¹, laminaire, 316L, temps de séjour de 25 s à 65 s).

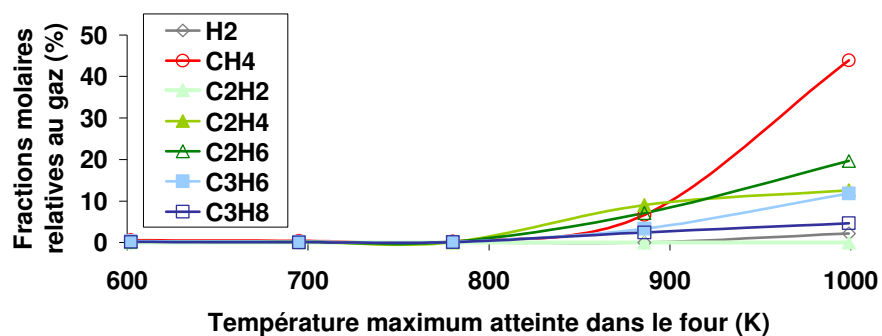


Figure 200. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 3 mm, 10 bars, 0,05 g.s⁻¹, laminaire, 316L, temps de séjour de 25 s à 90 s).

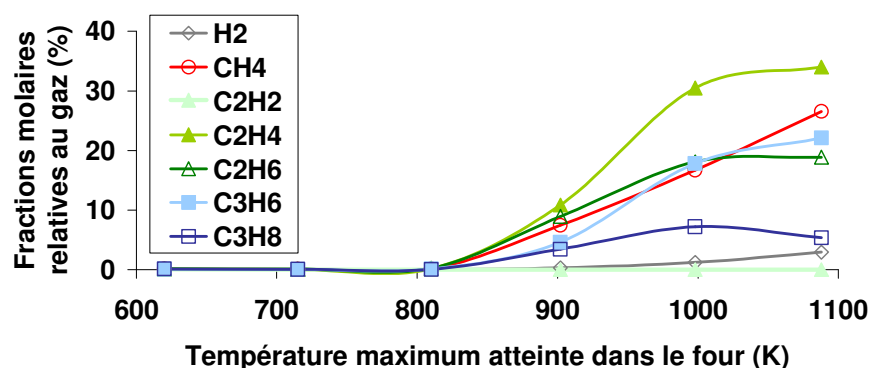


Figure 201. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 4,5 mm, 10 bars, 0,05 g.s⁻¹, laminaire, 316L, temps de séjour de 50 s à 100 s).

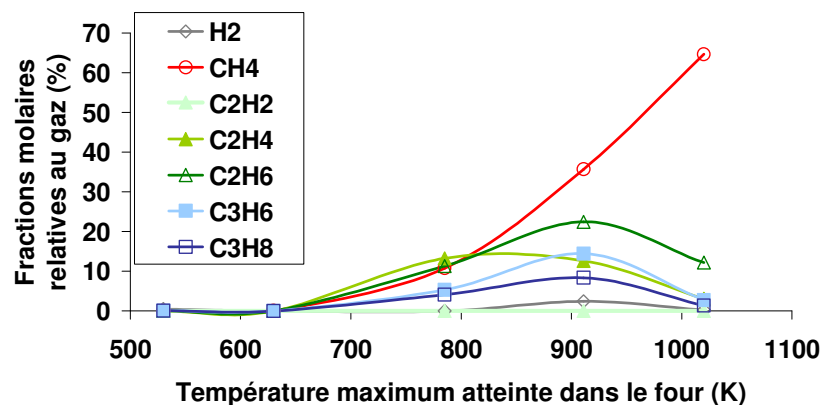


Figure 202. Répartition des espèces gazeuses à l'ambiante selon la température maximum de pyrolyse (diamètre interne de 6 mm, 10 bars, 0,05 g.s⁻¹, laminaire, acier oxydable, temps de séjour de 60 s à 200 s).

Annexe 24 : Etude paramétrique de la pyrolyse

Les résultats expérimentaux obtenus sur le banc COMPARER sont présentés ici.

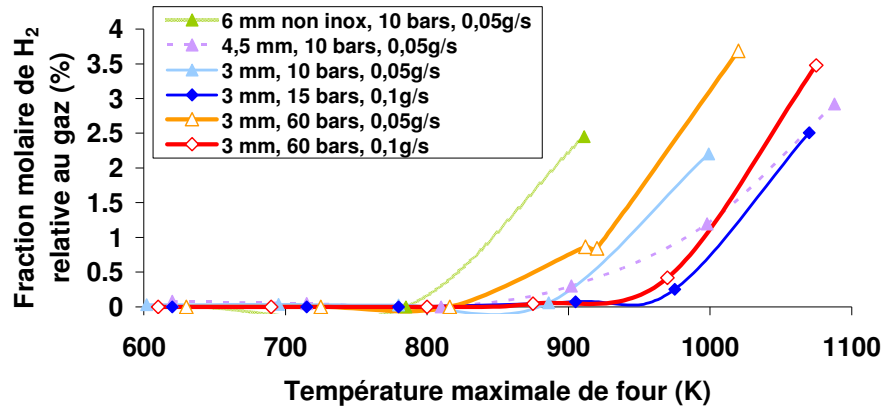


Figure 203. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation d'hydrogène.

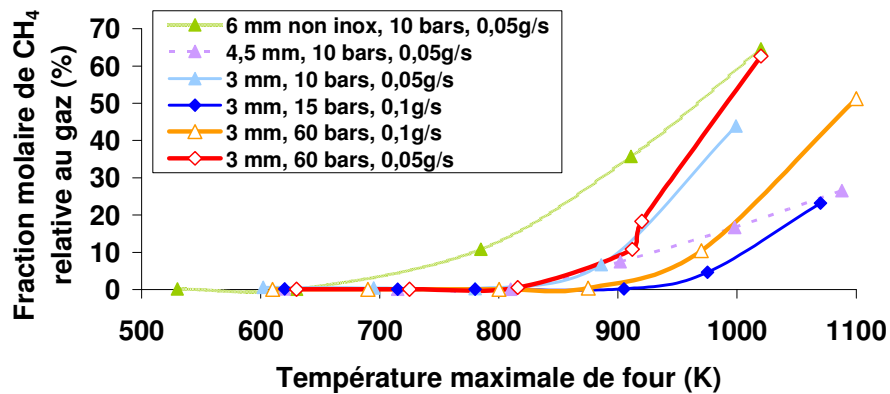


Figure 204. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation de méthane.

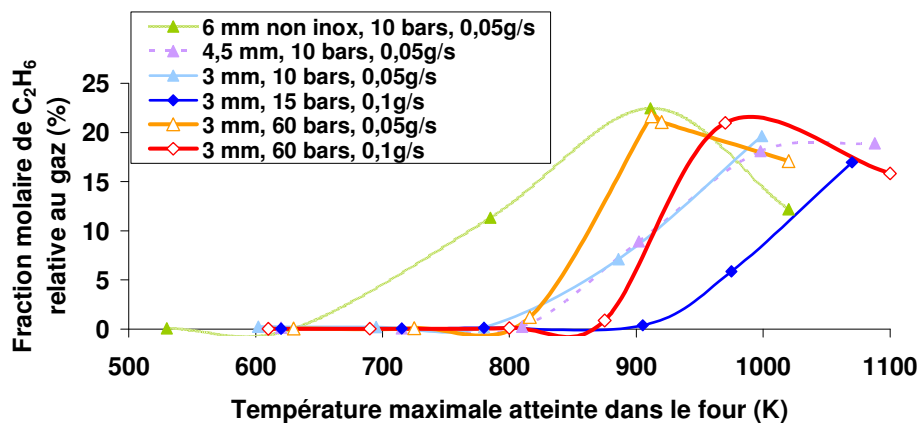


Figure 205. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation de l'éthane.

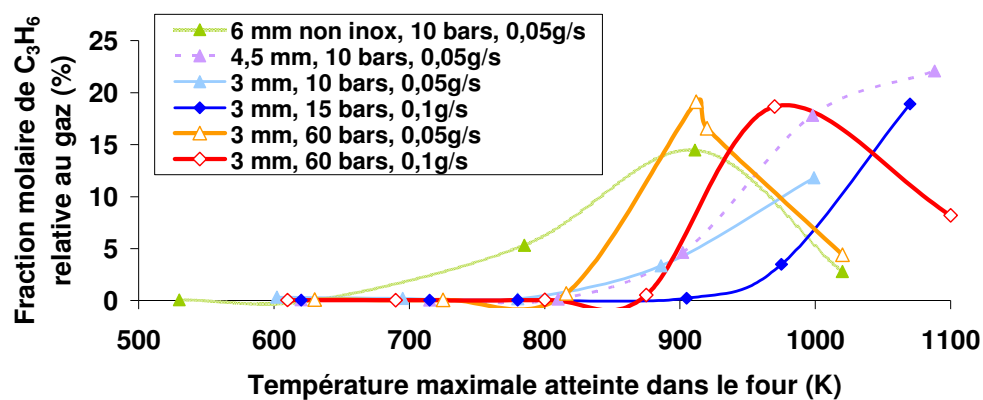


Figure 206. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation du propylène.

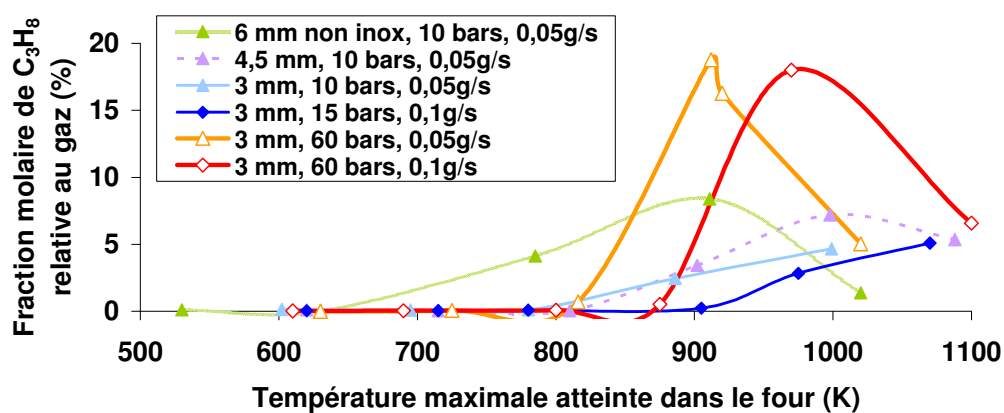


Figure 207. Influence de la pression, de la température et du débit de fluide notamment sur la formation du propane.

Annexe 25 : Distribution des produits liquides/gazeux de pyrolyse

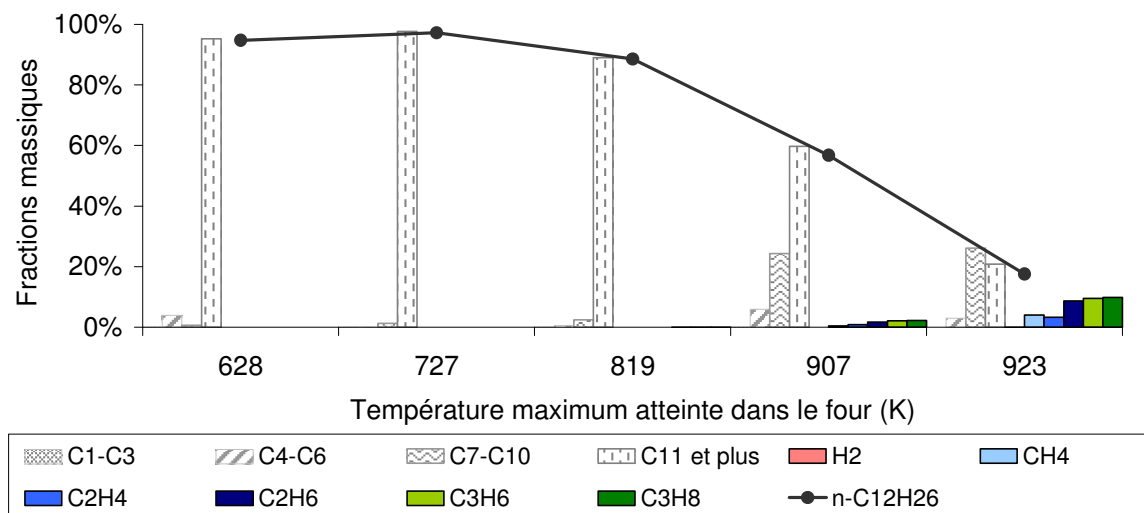


Figure 208. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 60 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

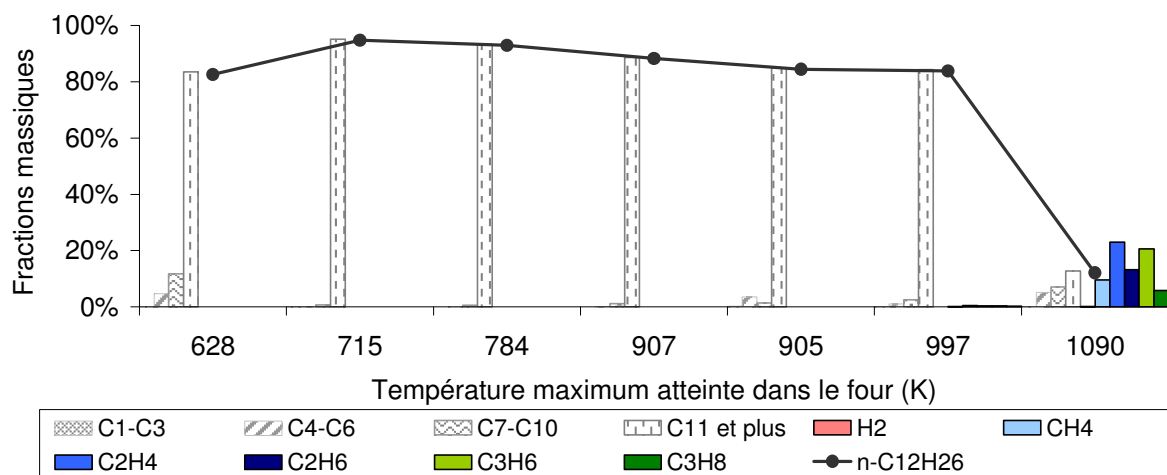


Figure 209. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 15 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

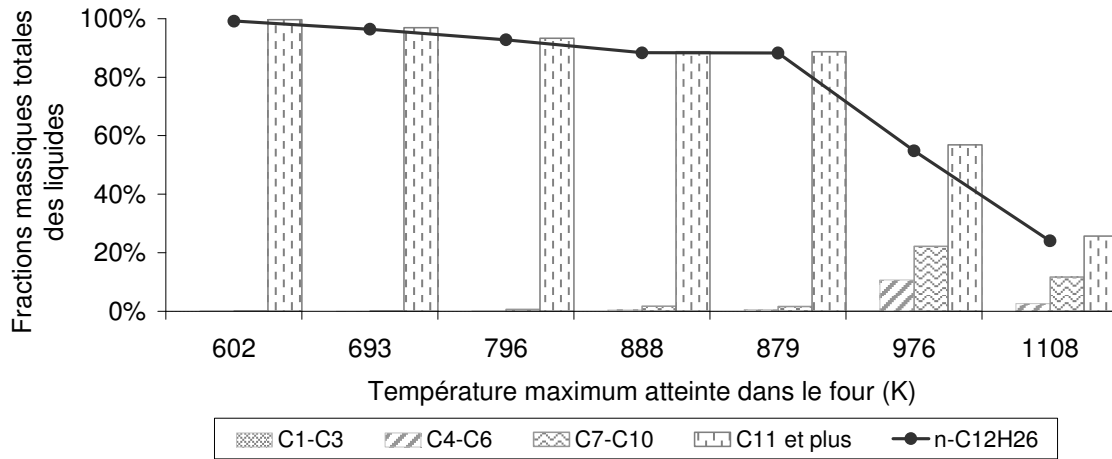


Figure 210. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 60 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

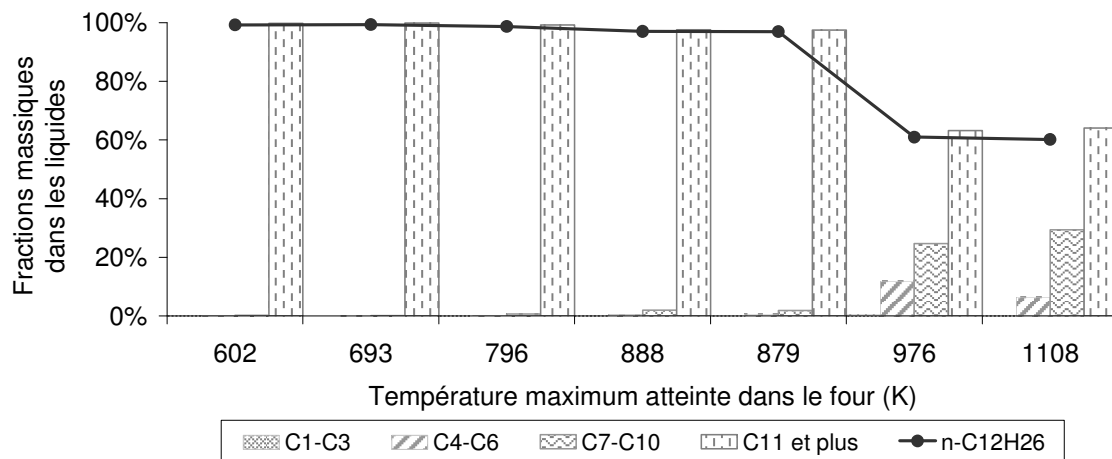


Figure 211. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 60 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

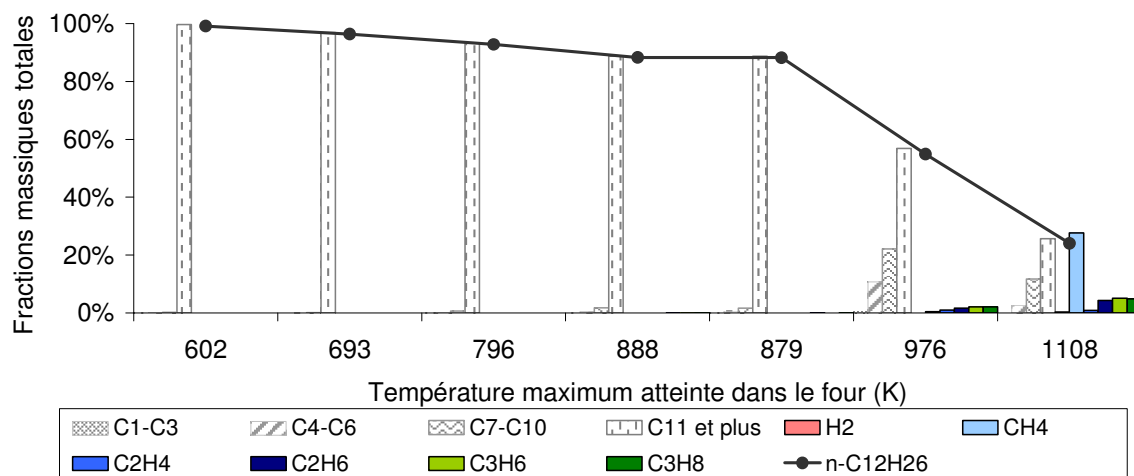


Figure 212. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 60 bars, $0,1 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

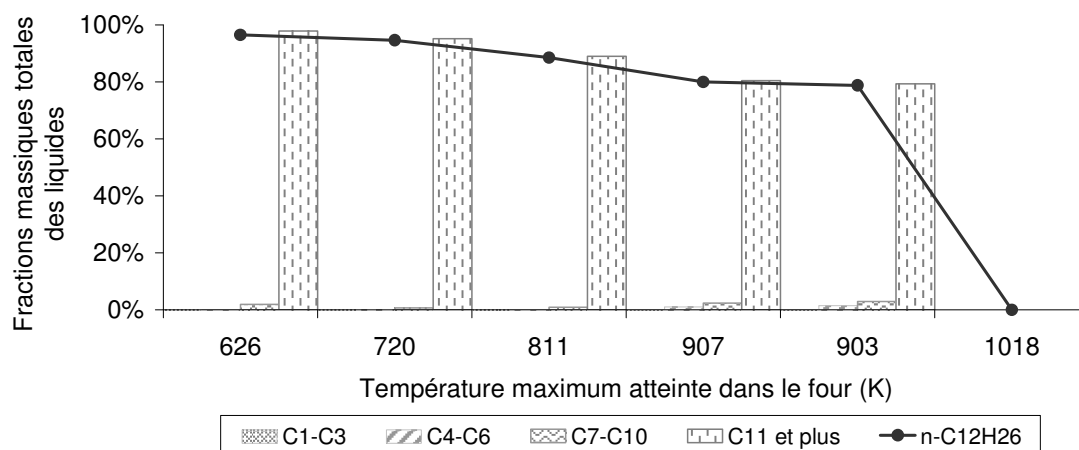


Figure 213. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

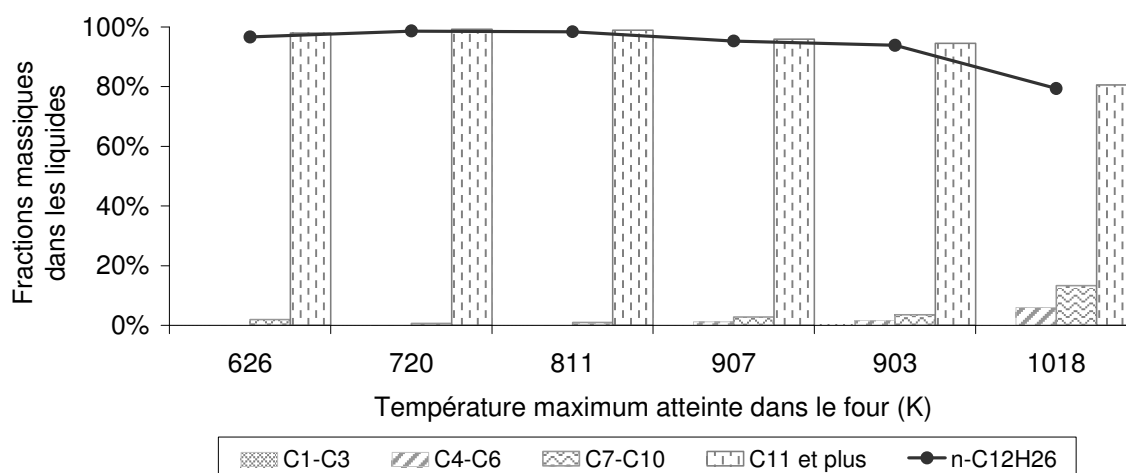


Figure 214. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

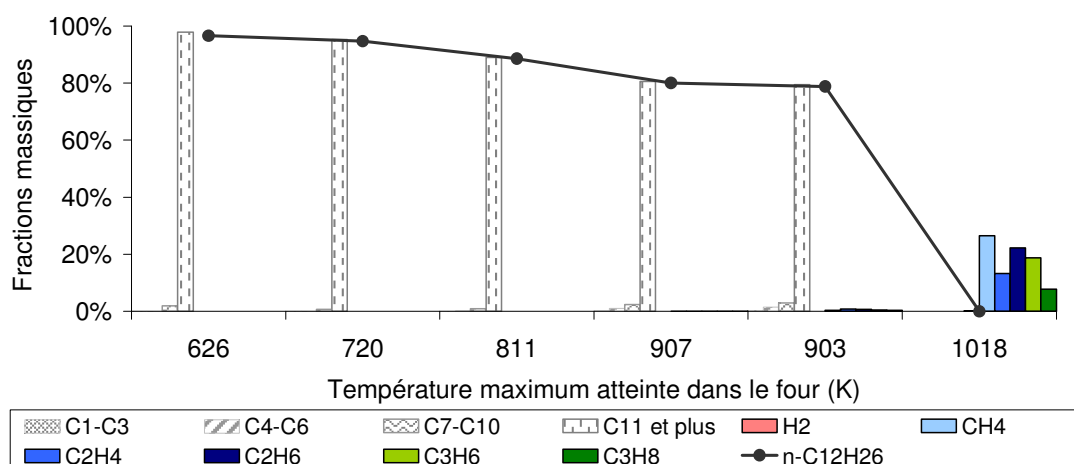


Figure 215. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte (produits liquides en noir & blanc; ceux gazeux en couleurs). Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 3 mm.

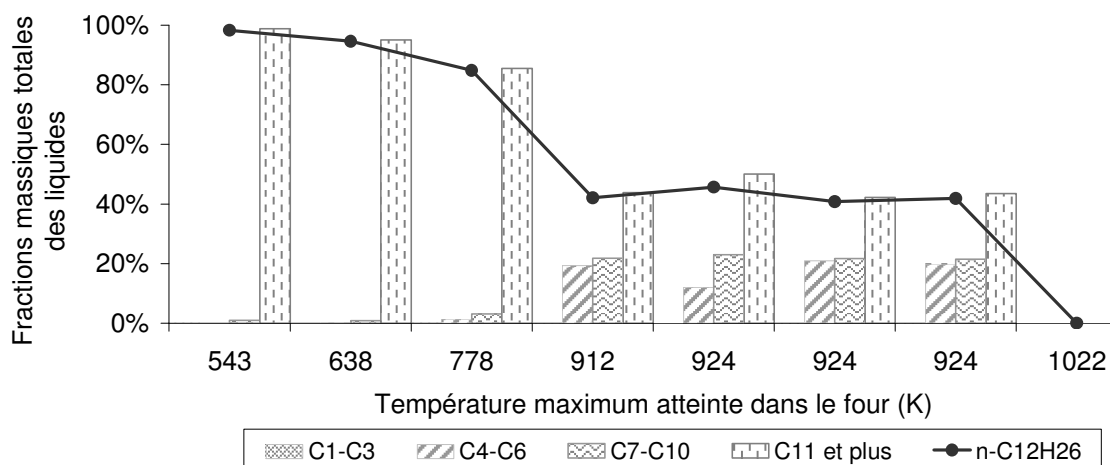


Figure 216. Distribution des produits liquides de pyrolyse dans le mélange complet en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 6 mm en acier standard.

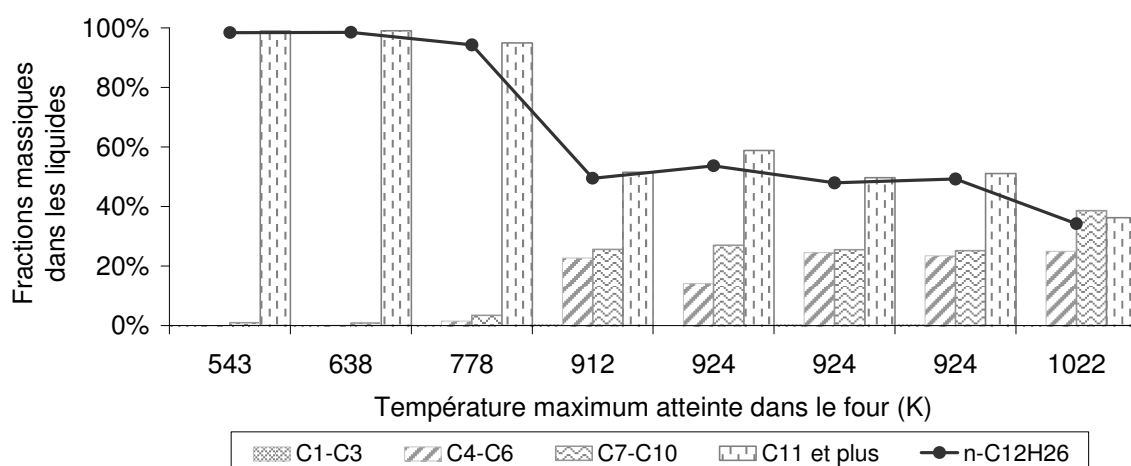


Figure 217. Distribution des produits de pyrolyse dans le mélange liquide en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 6 mm en acier standard.

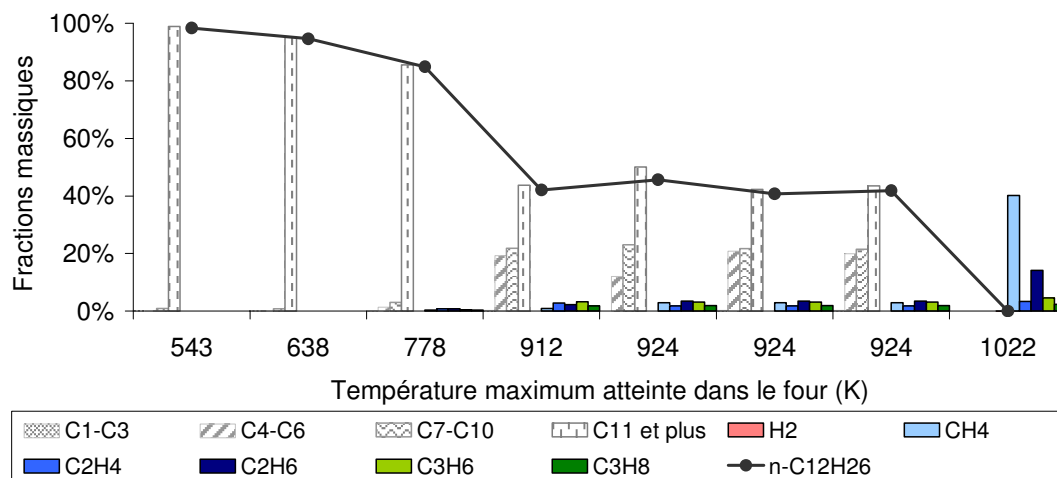


Figure 218. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température maximum atteinte. Essais à 10 bars, $0,05 \text{ g.s}^{-1}$, réacteur de 6 mm en acier standard.

Etude et mesure de paramètres pertinents dans un écoulement réactif

Pour assurer, dans les décennies à venir, le vol hypersonique par super-statoréacteur, il est nécessaire d'en gérer le refroidissement actif par injection de carburant endothermique. Les phénomènes de pyrolyse ont été pris en compte grâce à un mécanisme cinétique détaillé (153 espèces, 1185 réactions). Des méthodes de calcul spécifiques aux mélanges multi-espèces potentiellement diphasiques ou à l'état supercritique ont été employées pour la détermination des propriétés physico-chimiques. Grâce aux outils numériques d'hydro-thermo-cinétique développés spécialement pour cette étude, une analyse en régime stationnaire, puis transitoire, a été menée afin de comprendre les phénomènes interagissant sur le système complet identifié. Une expérimentation a également été conçue afin de confirmer les connaissances numériques acquises et tester des méthodes de mesure utiles à la caractérisation de l'écoulement réactif, dans des conditions proches de celles attendues en vol (35 bars, 1500 K). La dynamique des transferts thermiques et de matière a été étudiée.

Mots-Clefs : Pyrolyse, Fluide Supercritique, Endocarburant, Super-statoréacteur.

Study and Measure of Relevant Parameters in a Reacting Stream

To ensure hypersonic flight in the coming years by use of SCRAMJET, regenerative cooling of the engine has to be done with endothermic fuel. Phenomena involved in the pyrolysis have been taken into account thanks to a detailed reaction mechanism (153 chemical species, 1185 reactions). Specific calculation methods have been employed to determine physical and chemical properties of multi-species mixtures, which are possibly diphasic or under supercritical state. Thanks to numerical hydro-thermo-chemical tools, developed especially for the present study, a steady-state then transient analysis has been conducted to investigate phenomena related to the overall system. An experimental test bench has been designed to confirm numerical knowledge and to test some "measuring methods" needed to characterize reactive flow, under conditions close to the in-flight ones (35 bars, 1500 K). The dynamic of heat and mass transfer has been studied.

Keywords : Pyrolysis, Supercritical Fluid, Endothermic fuel, SCRAMJET.

Discipline : Génie des Procédés

Laboratoire Energétique Explosions Structures, UPRES - EA 1205
Laboratoire Vision & Robotique, UPRES - EA 2078
63, avenue de Lattre de Tassigny
18020 Bourges Cedex