

Modélisation et optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression

Fatima Matamoros Marin

► To cite this version:

Fatima Matamoros Marin. Modélisation et optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT: 2022LORR0288. tel-04227534

HAL Id: tel-04227534 https://theses.hal.science/tel-04227534

Submitted on 3 Oct 2023

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr (Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>





Modélisation et optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 28 novembre 2022

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

par

Fatima MATAMOROS MARIN

Composition du jury

<i>Président</i> :	Gaëlle FONTAINE, Professeure, Université de Lille, Lille
Rapporteurs :	Brahim BENYAHIA, Professeur, Université de Loughborough, Loughborough Nida OTHMAN, Directrice de recherche, CNRS, Université de Lyon, Lyon
Examinateurs :	Elena VYAZMINA, Ingénieur de recherche, Air Liquide, Paris Abderrazak M. LATIFI, Professeur, Université de Lorraine, Nancy (directeur de thèse) Pierre-Alexandre GLAUDE, Directeur de recherche, LRGP-CNRS, Nancy (co-directeur de thèse) Hubert MONNIER, Responsable d'Etudes, INRS, Vandœuvre-lès-Nancy Roda BOUNACEUR, Ingénieur de recherche, LRGP-CNRS, Nancy

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), CNRS-ENSIC Laboratoire Procédés et Épuration des polluants (PROCEP), INRS

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été financés par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). Ils ont été effectués au sein de l'équipe Process System Engineering (PSE) de l'axe Procédés, Réacteurs, Intensification, Membranes, Optimisation (PRIMO) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) et du laboratoire Procédés et Épuration des polluants (PROCEP) de l'INRS.

Je voudrais tout d'abord remercier M. Abderrazak M. Latifi, M. Pierre-Alexandre Glaude, M. Hubert Monnier et M. Roda Bounaceur pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leurs équipes, pour leur disponibilité, leur implication, leur soutien et leurs conseils durant ces presque quatre années de thèse.

Je remercie également madame Nida Othman, directrice de recherche du CNRS et monsieur Brahim Benyahia, professeur de l'université de Loughborough, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. J'adresse également ma gratitude à madame Gaëlle Fontaine, professeure de l'Université de Lille, pour avoir présidé ma défense. Merci également à madame Elena Vyazmina, Ingénieure de Recherche à Air Liquide, pour avoir fait partie de mon jury de thèse. Je voudrais tous les remercier pour leurs remarques judicieuses et la discussion intéressante et enrichissante que nous avons eu lors de la défense.

Merci également à messieurs Michael Badawi et Alain Durand pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse. Je les remercie pour leurs remarques constructives lors des réunions que nous avons eu ensemble.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Pascal Lamesle, Corentin Dides et Maria-Rita Chini de l'Institut de Recherche Technologique Matériaux, Métallurgie et Procédés (IRT M2P) à Metz pour leur accueil et disponibilités lors des expériences que nous avons réalisé sur le pilote industriel de cémentation gazeuse basse pression.

Un grand merci à tous les collègues qui ont apporté leur aide pour la réalisation des campagnes expérimentales menées à l'INRS et à l'IRT M2P : M. Mathieu Marchal, Mme Juliette Kunz-Iffli, M. Julien Vallette et M. Dorian Pecclet.

Je remercie également les membres permanents de l'équipe PSE du LRGP, en particulier François Lesage, ainsi que ceux de l'équipe GRC du LRGP et du laboratoire PROCEP à l'INRS. Merci pour l'accueil chaleureux et tous les moments partagés ensemble, surtout lors des pauses cafés.

Je voudrais remercier mes collègues et amis du LRGP et de l'INRS. Je commence d'abord par les membres de l'équipe PSE, Dr. Alexis qui m'a montré les avantages proposés par LaTeX et qui était toujours soucieux de l'état d'avancement de mes campagnes expérimentales, Dr. Cristian pour ses conseils sur les différentes démarches à réaliser et les meilleurs logiciels à utiliser, Dr. Ilias et Sanae, avec qui j'ai pu brièvement partager un bureau au LRGP, merci pour les discussions et moments chaleureux que nous avons passés ensemble. Je tiens aussi à remercier Dr. Thomas pour les soirées jeux et films ainsi que pour son soutient lorsque nos défenses approchaient, Cindy pour sa bienveillance et son aide précieuse lors de la préparation de ma soutenance et Camila pour sa bonne humeur, pour les pauses passées dans notre bureau à l'INRS et pour tous les moments de grande joie partagés ensemble. Merci aux membres du BJC et à mes amis de promotion ENSIC avec qui j'échangeais des message à distance. Merci également à tous ceux que j'ai pu côtoyer durant ces trois années à l'INRS et au LRGP.

I cannot end this without thanking the group "IMSH". Anna and Emi, thank you for always being there for me, whether I was going through a hard time or a good one, our daily talks always made everything better. I cannot express enough how much you helped me during these three, almost four years of PhD.

Me gustaría igualmente agradecer a mis padres, hermano, prima, tíos y tías por su apoyo, no solamente a lo largo de este doctorado, sino también a todo lo largo de mi vida. Gracias mamá y papá por haber considerado mi educación como una prioridad, fue gracias a ustedes y sus decisiones, entre ellas la de inscribirme de niña en el colegio francés, que me encuentro aquí. Gracias por sus sacrificios y por haber respetado mi decisión de venir a Francia a una edad tan joven. Hoy mis estudios han culminado en este doctorado del cual me siento orgullosa. Ha sido todo gracias a ustedes.

Table des matières

	Page)
Table des figures	xi	i
Liste des tableaux	xvii	i
Nomenclature	xxi	i
Introduction générale	1	L
Chapitre 1 Synthèse bibliogra	aphique 7	,
1.1 Introduction		3
1.2 Réactions et transfert en	cémentation gazeuse basse pression	3
1.2.1 Pyrolyse de l'acét	ylène en phase gazeuse	3
1.2.1.1 Hydroca	arbures aromatiques polycycliques 9)
1.2.1.2 Mécanis	mes de formation des HAP par pyrolyse d'acétylène 11	
1.2.1.3 Mécanis	mes cinétiques détaillés de la littérature 12	2
1.2.2 Formation des su	ies	}
1.2.2.1 Phénom	ènes de formation et de croissance des suies	ł
1.2.2.2 Modèles	16	;

	1.2.3	Formation de carbone pyrolytique	18
		1.2.3.1 Approche pseudo-homogène	19
		1.2.3.2 Approche hétérogène	20
	1.2.4	Interactions entre l'atmosphère gazeuse et l'acier	21
	1.2.5	Diffusion dans les métaux	22
		1.2.5.1 Aspects théoriques	23
		1.2.5.2 Lois de Fick	24
1.3	Modél	isation et optimisation de la cémentation gazeuse basse pression	27
	1.3.1	Modélisation de la cémentation gazeuse basse pression	27
	1.3.2	Optimisation de la cémentation gazeuse basse pression	28
1.4	Influer des piè	nce des conditions opératoires sur les produits de la pyrolyse et la qualité èces cémentées	29
	1.4.1	Conditions opératoires et formation des suies et des HAP	29
	1.4.2	Conditions opératoires et cémentation des pièces	30
1.5	Conclu	usions	31
Chapit	re 2 M	Iodélisation des fours de cémentation gazeuse basse pression	33
2.1	Introd	$uction \ldots \ldots$	35
2.2	Mécan	isme cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse	35
	2.2.1	Simplification du mécanisme de pyrolyse d'acétylène	35
		2.2.1.1 Méthodes de simplification	36
		2.2.1.2 Application des méthodes de simplification au mécanisme de py- rolyse d'acétylène	39
	2.2.2	Cinétique des réactions homogènes en phase gazeuse	41
		2.2.2.1 Réactions simples	42
		2.2.2.2 Réactions à trois corps	43

		2.2.2.3	Réactions dépendantes de la pression	43
2.3	Modél	isation de	es suies	45
	2.3.1	Nucléati	on	46
		2.3.1.1	Vitesse de nucléation	46
		2.3.1.2	Terme source de nucléation	47
	2.3.2	Coagula	tion	47
		2.3.2.1	Régime moléculaire libre	49
		2.3.2.2	Régime continu	50
		2.3.2.3	Régime de transition	51
	2.3.3	Croissar	nce de surface par réactions avec la phase gazeuse	51
		2.3.3.1	Vitesses des réactions de croissance de surface	52
		2.3.3.2	Terme source de croissance de surface	53
2.4	Modél	isation du	ı pyrocarbone	53
2.5	Intera	ctions flu	ide-solide	53
	2.5.1	Bilan m	assique dans la couche limite fluide-solide	53
	2.5.2	Adsorpt	ion et réaction de surface	55
2.6	Diffus	ion du ca	rbone dans l'acier	56
2.7	Discré	tisation d	les équations aux dérivées partielles	57
2.8	Modèl	es des réa	acteurs	60
	2.8.1	Réacteu	r parfaitement agité	61
	2.8.2	Réacteu	r piston	63
2.9	Modèl	e hybride	de la cémentation gazeuse basse pression	64
	2.9.1	Conditio	ons et temps de transition	65
	2.9.2	Fonction	$hs de transition \ldots \ldots$	66
2.10	Conclu	usions		67

Chapit	tre 3 I	lispositifs	s expérimentaux	69
3.1	Introd	luction		70
3.2	Banc	d'essais de	laboratoire HAPPY-END	70
	3.2.1	Descripti	on générale du banc d'essais HAPPY-END	70
		3.2.1.1	Système d'alimentation en gaz	72
		3.2.1.2	Système réactionnel	72
		3.2.1.3	Système de régulation de la pression	78
		3.2.1.4	Système de piégeage des composés gazeux	79
	3.2.2	Dispositi	fs d'analyse	80
		3.2.2.1	Dispositif d'analyse en ligne	80
		3.2.2.2	Dispositif d'analyse en différé	84
	3.2.3	Exploitat	tion des résultats	85
		3.2.3.1	Quantification des composés légers	86
		3.2.3.2	Quantification des composés piégés	88
		3.2.3.3	Quantification du pyrocarbone formé	88
		3.2.3.4	Quantification des suies	89
		3.2.3.5	Bilans massiques	89
3.3	Four i	ndustriel o	le cémentation gazeuse basse pression	91
	3.3.1	Descripti	on du montage	91
	3.3.2	Méthode	s d'analyse et exploitation des résultats	92
3.4	Analy	se et quan	tification des erreurs	93
	3.4.1	Sources of	l'erreur	94
		3.4.1.1	Analyses des espèces en ligne	94
		3.4.1.2	Collecte et analyse des HAP et des condensables	94
		3.4.1.3	Pertes de charge	95

		3.4.1.4 Zone réactionnelle
	3.4.2	Évaluation de l'incertitude
	3.4.3	Répétabilité des résultats 97
3.5	Concl	usions $\ldots \ldots $

Chapitre 4 Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résul-	-
tats des simulations	99

4.1	Introd	uction .		
4.2	Expériences réalisées en pilote de laboratoire			
	4.2.1	Résultat	ts expérimentaux	
		4.2.1.1	Répétabilité des résultats	
		4.2.1.2	Hydrocarbures aromatiques polycycliques 103	
		4.2.1.3	Influence du temps de passage, de la température et du type de réacteur	
		4.2.1.4	Comparaison aux résultats de la littérature	
		4.2.1.5	Bilans massiques	
	4.2.2	Compar les donn	aisons des résultats expérimentaux aux simulations conduites avec lées cinétiques de la littérature	
	4.2.3	Estimat carbone	ion des paramètres cinétiques des modèles de formation de pyro- et des suies	
		4.2.3.1	Méthode locale d'analyse d'estimabilité de paramètres 112	
		4.2.3.2	Estimation des paramètres du modèle de formation de suies 114	
		4.2.3.3	Estimation des paramètres du modèle de formation de pyrocarbone115	
		4.2.3.4	Performances du modèle	
4.3	Expér	iences réa	lisées au sein d'un four industriel	
	4.3.1	Résultat	ts expérimentaux	
		4.3.1.1	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	

		4.3.1.2	Pièces métalliques	26
	4.3.2	Estimat	on des paramètres cinétiques 12	28
		4.3.2.1	Modèle M2A	29
		4.3.2.2	Modèle M2B	36
4.4	Conclu	usions		37

Chapit	re 5 (Optimisation dynamique des fours de cémentation gazeuse bass	е
pressio	n		139
5.1	Introduction		
5.2	Synthèse bibliographique		
	5.2.1	Classification des problèmes d'optimisation	141
	5.2.2	Formulation de problèmes d'optimisation dynamique	142
	5.2.3	Méthodes de résolution de problèmes d'optimisation dynamique	143
	5.2.4	Optimisation quadratique successive	144
		5.2.4.1 Formulation du sous-problème quadratique	145
		5.2.4.2 Calcul du gradient du critère d'optimisation et des contraintes .	146
		5.2.4.3 Approximation de la matrice hessienne	146
		5.2.4.4 Fonction mérite et <i>line search</i>	146
5.3	Formu	lation du problème d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse	
	pressio	on	147
	5.3.1	Modèle	147
	5.3.2	Critère d'optimisation	147
	5.3.3	Contraintes	147
	5.3.4	Variables de décision	149
5.4	Applio gazeus	cation de l'algorithme d'optimisation à un cas industriel de cémentation se basse pression	150

BIBLIOGRAPHIE

	5.4.1	Étude de cas	150
	5.4.2	Implémentation de l'algorithme de résolution sous MATLAB	152
	5.4.3	Résultats	154
		5.4.3.1 Expériences réalisées avec une recette optimisée	158
		5.4.3.2 Modèles de réaction de surface	160
		5.4.3.3 Production des HAP	162
5.5	Conclu	lsions	163
Conclu	isions g	générales et perspectives	165
Bibliog	graphie		169
Annex	e A M	écanisme simplifié de pyrolyse d'acétylène	183
Annex et simj	e B Co plifié	omparaisons des résultats des simulations des mécanismes d'origine	e 195
Annex	e C Ét	alonnage des dispositifs d'analyse	199
C.1	Étalor	nage du chromatographe en phase gazeuse en ligne	199
C.2	Étalor	mage des dispositifs en différé	201
	C.2.1	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	201
	C.2.2	Hydrocarbures condensables	201
Annex	e D Pı	rotocoles opératoires	203
D.1	Camp	agnes expérimentales menées sur le pilote HAPPY-END	203
	D.1.1	Protocole opératoire des analyses en ligne	203
	D.1.2	Protocole opératoire des analyses en différé	206
	D.1.3	Protocole opératoire de la quantification de pyrocarbone	207
	D.1.4	Nettoyage du banc	207

Table des figures

0.1	Types de cémentations	1
0.2	Diagramme de phases fer-cémentite (Leroux, 2011)	2
0.3	Étapes du procédé de cémentation gazeuse basse pression	3
0.4	Exemple de HAP, le benzo $[a]$ pyrène (C ₂₀ H ₁₂), solide à la pression atmosphérique et à la température ambiante	4
0.5	(a) Four de cémentation gazeuse basse pression de l'Institut de Recherche Techno- logique Matériaux, Métallurgie et Procédés de Metz, (b) opération de nettoyage d'un four de cémentation gazeuse basse pression – photo INRS ©	4
1.1	Réactions et transfert en cémentation gazeuse basse pression, adapté de Matamoros Marin et al. (2021)	8
1.2	Exemples de HAP : (a) le napthalène, HAP à deux cycles condensés et (b) le benzo[a]pyrène, HAP à cinq cycles condensés	9
1.3	Images obtenues par microscopie électronique en transmission des suies générées lors des pyrolyses réalisées dans cette étude : (a) agrégat jeune constitué de nom- breuses particules primaires, (b) particules primaires	13
1.4	Formation des HAP et des suies lors de la pyrolyse d'acétylène, adapté de Bockhorn (1994)	14
1.5	Modèles de suies	16
1.6	Morphologie du pyrocarbone : (a) échantillon prélevé sur les parois d'un réacteur en silice suite à une expérience de pyrolyse d'acétylène réalisée dans cette étude et (b) images en microscopie électronique en transmission de l'échantillon de gauche	18
1.7	Compétition entre réactions homogènes et hétérogènes dans la formation du py- rocarbone (Benzinger et al., 1996)	19
1.8	Types de sites de surface (Ziegler-Devin et al., 2013)	20

1.9	Plans (100), (110) et (111) dans un cristal cubique (Mustafa, 2011) \ldots	22
1.10	Étapes de la réaction à la surface de l'acier (Ryzhov et al., 2004)	22
1.11	Exemples de diffusion : (a) de substitution et (b) interstitielle	23
2.1	Méthodes squelettiques de simplification de mécanismes	36
2.2	Exemple de chemin réactionnel	37
2.2	Transfert de matière de l'acétylène au sein de la couche limite et diffusion du carbone au sein du métal - * désigne une espèce adsorbée à la surface	54
2.3	Adsorption et réaction de surface : (a) l'acétylène atteint la surface, (b) adsorp- tion de l'acétylène, (c) dissociation de l'acétylène, les atomes de carbone formés occupent des sites actifs, (d) le carbone libère les sites actifs et intègre la maille du fer.	55
2.4	Discrétisation du domaine en volumes de contrôle pour un problème en une di- mension (Patankar, 1980)	58
2.5	Distances associées à l'interface e (Patankar, 1980)	59
2.6	Demi-volume de contrôle (Patankar, 1980)	60
2.7	Schéma du réacteur parfaitement agité où a lieu la cémentation gazeuse basse pression	61
2.8	Schéma d'un réacteur piston	63
2.9	Illustration des temps de transition	66
3.1	Schéma de l'installation HAPPY-END	71
3.2	Réacteur piston placé au sein du four	73
3.3	Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse d'acé- tylène de Bensabath (2017) en supposant une cascade de 29 RPA et un écoulement piston - simulations réalisées avec le logiciel Chemkin-Pro, à 900 °C et 8 kPa \therefore	76
3.4	Réacteur auto-agité par jets gazeux : sphère centrale	76
3.5	Profils thermiques dans le réacteur tubulaire pour une pression de 8 kPa, une température de consigne de 900 °C et pour deux débits d'azote étudiés	77
3.6	Plage de fonctionnement de la vanne solénoide VR1	79
3.7	Raccord Swagelok : (a) écrou, (b) ferrule cylindrique, (c) ferrule conique et (d) corps du raccord	79
3.8	Raccords Pneurop : (a) acier-acier, (b) et acier-silice	80
3.9	Système de collecte des composés gazeux : (a) piège démontable en silice (b) et vase Dewar	80

3.10	Schéma de fonctionnement du CPG en mode prélèvement	81
3.11	Droite d'étalonnage de l'acétylène pour une pression de 41 mbar dans les boucles d'échantillonnage	83
3.12	Méthodes de quantification des espèces produites lors de la cémentation gazeuse basse pression	86
3.13	Exemple de chromatogramme obtenu par CPG : (a) hydrocarbures légers (CPG- FID) et (b) hydrogène (CPG-TCD) - réacteur tubulaire, 900 °C et 8 kPa, temps de passage de 0,5 s et acétylène pur en entrée	87
3.14	Exemple de chromatogramme obtenu par GC-MS : chromatogramme complet (a) et chromatogramme sur la plage de temps de rétention de 38,5 à 59,6 s (b) \ldots	88
3.15	Filtre utilisé pour la collecte des suies	89
3.16	Four industriel de la société ECM technologies - cellule de cémentation	91
3.17	Montage expérimental - four industriel	91
3.18	Pignon de boîte de vitesse de la socité Stellantis (Peugeot)	92
4.1	Proportion des HAP obtenus à 8 kPa, avec de l'acétylène pur en entrée - réacteur tubulaire	103
4.2	Mesures expérimentales - réacteur tubulaire, 8 kPa et avec de l'acétylène pur en entrée	105
4.3	Mesures expérimentales - réacteur sphérique, 900 °C, 8 kPa et avec de l'acétylène pur en entrée	106
4.4	Mesures expérimentales menées sur le réacteur sphérique, pour un temps de pas- sage de 1,5 s et une pression de 8 kPa	107
4.5	Mesures expérimentales de ce travail (900 °C, 8 kPa et réacteur tubulaire) et de la littérature (Bensabath (2017) et Norinaga et Deutschmann (2007))	108
4.6	Mesures expérimentales de cette étude et résultats des simulations du modèle M1A et M1D avec les données du tableau 4.3 - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène	
	pur en entree	111
4.7	Algorithme d'orthogonalisation	113
4.8	Mesures expérimentales de Sánchez et al. (2013), à pression atmosphérique, pour une concentration d'acétylène en entrée de 30000 ppm et un temps de passage 1706/T(K) et résultats de simulations avec le modèle M1A (mécanisme cinétique de Bensabath (2017))	114
4.9	Mesures expérimentales de cette étude et résultats des simulations du modèle M1A et M1B avec les paramètres de la littérature - réacteur tubulaire, 8 kPa et	
	acétylène pur en entrée	116

Table des figures

4.10	Résultats expérimentaux de cette étude et résultats des simulations du modèle M1C avec les paramètres estimés - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée	118
4.11	Résultats expérimentaux de cette étude et résultats des simulations du modèle M1D avec les paramètres estimés - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée	119
4.12	Mesures expérimentales de Bensabath (2017) et résultats des simulations des modèles M1A et M1D - réacteur sphérique, 900 °C et 8 kPa, acétylène pur en entrée	121
4.13	Profil d'alimentation - recette classique	122
4.14	Valeurs minimales et maximales acceptables pour le profil de carbone des pièces cémentées avec la recette classique	123
4.15	Mesures expérimentales sur les HAP - recette classique	124
4.16	Comparaison des prédictions du mécanisme détaillé et du mécanisme simplifié à 800 Pa et 880 °C, pour un débit d'acétylène de 1000 NL/h	125
4.17	Analyses de micro-dureté des (a) éprouvettes de contrôle et (b) coupes de pignon	126
4.18	Profil de carbone attendu par cémentation des pièces en 23MnCrMo5 avec la recette classique	127
4.19	Analyse SDL réalisée sur une éprouvette cémentée avec la recette classique	127
4.20	Profils de carbone prédits par le modèle M2A lorsque le paramètre K_2 est estimé par résolution du problème d'optimisation avec contrainte à la surface $\ldots \ldots$	134
4.21	Profils de carbone prédits par le modèle M2A lorsque le paramètre K_2 est estimé par résolution du problème d'optimisation sans contrainte à la surface $\ldots \ldots$	135
4.22	Profils de carbone prédits avec le modèle M2B	136
4.23	Profils de carbone prédits par les modèles M2A et M2B	137
5.1	Approximation de la variable de décision continue	144
5.2	Discrétisation de la variable de décision continue par l'approche CVP	150
5.3	Algorithme de résolution	154
5.4	Résultats des optimisations en fonction du nombre de cycles	155
5.5	Profil spatio-temporel de carbone prédit pour le cas à 5 cycles	156
5.6	Profil de carbone prédit pour le cas à 6 cycles	156
5.7	Profils d'alimentation de la recette classique industrielle (5 cycles) et de la recette optimisée (7 cycles)	158
5.8	Profil de carbone prédit par le modèle avec la recette optimisée	159

5.9	Profils de micro-dureté : (a) pignon cémenté avec la recette classique, (b) pignon cémenté avec la recette optimisée et (c) micro-dureté des éprouvettes de suivi cé- mentées avec les recettes classique et optimisée. Les contraintes sont représentées par les flèches rouges.	160
5.10	Analyse SDL réalisée sur une éprouvette cémentée avec la recette optimisée	161
5.11	Profils de carbone obtenus par simulation du modèle M2A et M2B - recette optimisée	161
5.12	Masses des HAP prélevés lors des cémentations avec la recette classique et opti- misée	162
B.1	Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse détaillé et simplifié - réacteur parfaitement agité et conditions opératoires du tableau B.1	197
B.2	Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse détaillé et simplifié - réacteur piston et conditions opératoires du tableau B.1	198
C.1	Droites d'étalonnage des composés légers	200
C.2	Droites d'étalonnage des condensables	202
D.1	Schéma de fonctionnement du CPG en mode analyse	205
D.2	Évolution de la température du four du CPG en ligne	206
D.3	Évolution de la température dans les fours des CPG lors des analyses (a) des HAP et (b) des condensables	207
D.4	Pièces métalliques : (a) pignon et (b) chargement des pignons dans le four	208

Liste des tableaux

1.1	Classifications des HAP	10
1.2	Réactions menant à la formation des premiers cycles aromatiques	11
1.3	Mécanismes cinétiques de pyrolyse d'acétylène	12
1.4	Réactions de croissance de surface des particules de suies en pyrolyse, constante cinétique de la forme $k=AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$	15
1.5	Réactions de dépôt et paramètres cinétiques	20
1.6	Classification des défauts cristallins	23
1.7	Coefficients de diffusion de la littérature	25
2.1	Espèces cibles	40
2.2	Conditions opératoires utilisées pour la simplification du mécanisme cinétique	41
2.3	Séquence de simplification du mécanisme cinétique	41
2.4	Expression du terme F selon les formalismes de Lindemann, Troe ou SRI $\ .\ .\ .$	45
3.1	Géométries des réacteurs en silice	72
3.2	Écart à l'idéalité en fonction du nombre de dispersion (Levenspiel, 1962)	74
3.3	Étude de la dispersion axiale du réacteur tubulaire - P = 8 kPa $\ldots \ldots \ldots$	75
3.4	Température dans le réacteur sphérique en fonction du débit d'azote pour une pression de 8 kPa et une température de consigne de 900 °C	78
3.5	Colonnes utilisées pour la séparation des composés gazeux par chromatographie en phase gazeuse	82
3.6	Détecteurs et spécifications des gaz vecteurs utilisés	82

3.7	Nombre d'atomes de carbone effectif et coefficients d'étalonnage des espèces pour une pression de 41 mbar dans les boucles d'échantillonnage	84
4.1	Expériences menées dans le cadre de cette étude et valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures	102
4.2	Fractions massiques expérimentales	109
4.3	Réactions de formation de pyrocarbone et de croissance des particules de suies en pyrolyse, constantes cinétiques de la forme $k=AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (tirées de Ziegler-Devin et al. (2007) et Appel et al. (2000))	110
4.4	Analyse d'estimabilité des paramètres de la réaction de pyrocarbone	116
4.5	Valeurs des paramètres cinétiques de la réaction de dépôt de pyrocarbone	117
4.6	Valeurs des RMSE des modèles M1A et M1D en fonction des conditions opéra- toires - réacteur tubulaire	120
4.7	Valeurs des RMSE des modèles M1A et M1D en fonction des conditions opéra- toires - réacteur sphérique	121
4.8	Composition en pourcentage massique de l'acier 23MnCrMo5	122
4.9	Valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures	123
4.10	Prise de masse des éprouvettes de contrôle avec la recette classique	126
4.11	Domaines de variation des paramètres de la réaction de surface	131
4.12	Conditions opératoires utilisées pour la simulation	131
4.13	Résultats de la méthode de Morris	132
4.14	Analyse d'estimabilité des paramètres des phénomènes de surface	133
4.15	Estimation du paramètre K_2 du modèle M2A par optimisation du problème d'op- timisation avec contrainte à la surface de la pièce	134
4.16	Estimation du paramètre K_2 du modèle M2A par optimisation du problème d'op- timisation sans contrainte à la surface de la pièce	135
4.17	Valeur du paramètre cinétiques de la réaction de surface du modèle M2B	136
5.1	Données utilisées pour l'optimisation	152
5.2	Prise de masse des éprouvettes de contrôle - recette classique et optimisée	159
5.3	Valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures $\ldots \ldots \ldots$	162
B.1	Conditions opératoires des simulations	196

C.1	Solutions étalons pour les anlayses en ligne	199
C.2	Composition de la solution étalon pour l'analyse des HAP	201
D.1	Position des vannes du CPG lors d'une analyse	205

Nomenclature

Dans ce manuscrit, les variables utilisés ont les unités indiquées dans les tableaux ci-dessous, sauf mention contraire dans le texte. Les variables en caractères gras font référence à des vecteurs.

Symboles latins

a_k	durée de l'étape d'enrichissement du cycle k	S
A_i	facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	mol, cm^3 , s
b_k	durée de l'étape de diffusion du cycle k	S
d_t	diamètre du réacteur	cm
D_A	dispersion axiale	$\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$
D_m	diffusion moléculaire	$\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$
D_C	coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite	$\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$
E_i	énergie d'activation de la réaction i	$J.mol^{-1}$
F_i	facteur de Lindemann, Troe ou SRI de la réaction i	-
G_r	terme source de coagulation d'ordre r	dépend de r
H_k^o	enthalpie molaire standard de l'espèce k	J
ΔH_i^o	enthalpie molaire standard de la réaction i	J
II	nombre total de réactions homogènes dans la phase gazeuse	-
K_1	constante d'équilibre de la relation 2.99	$m^3.mol^{-1}$
K_2	constante d'équilibre de la relation 2.101	$m^3.mol^{-1}$
k _{app}	constante cinétique apparente de la relation 2.100	$mol.m^3.s^{-1}$
k _{app,2}	constante cinétique de la relation 4.10	s^{-1}
$k_{\infty,i}$	constante cinétique dans le cas limite des hautes pressions	mol, cm^3 , s
$k_{0,i}$	constante cinétique dans le cas limite des basses pressions	mol, cm^3 , s
$k_{b,i}$	constante cinétique de la réaction dans le sens inverse	mol, cm^3 , s
$k_{f,i}$	constante cinétique dans le sens direct	mol, cm^3 , s
k_B	constante de Boltzman	${\rm cm}^2.{\rm g.K}^{-1}.{\rm s}^{-2}$
K_n	nombre de Knudsen	-
KK	nombre total d'espèces dans la phase gazeuse	-
L	longueur du réacteur	cm
m	masse	g
\dot{m}	débit massique	$ m g.s^{-1}$
M_r	moment d'ordre r de la FDTP des particules de suies	dépend de r

Nomenclature

$[M_i]$	concentration molaire total du mélange	$mol.cm^{-3}$
n_i	exposant de la température dans la loi d'Arrhenius	-
Navo	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_k	densité des particules de classe k	$particules.cm^{-3}$
P_{atm}	pression atmosphérique	Pa
$P_{r,i}$	pression réduite de la réaction i dépendante de la pression	-
$Q^{"}$	débit volumique	$\mathrm{cm}^3.\mathrm{s}^{-1}$
q_i	vitesse de la réaction i	$\mathrm{mol. cm^{-3}. s^{-1}}$
\overline{R}	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_r	terme source de nucleation d'ordre r	dépend de r
S_k^o	entropie molaire standard de l'espèce k	$J.K^{-1}$
ΔS_i^o	entropie molaire standard de la réaction i	$J.K^{-1}$
T	température	Κ
$t_{diff}^{(k)}$	temps de transition de l'étape de diffusion du cycle k	s
$t_{enr}^{(k)}$	temps de transition de l'étape d'enrichissement du cycle k	S
t_{f}	temps final	S
u	vitesse du fluide	$\mathrm{cm.s}^{-1}$
V	volume	cm^3
W_r	terme source de croissance de surface d'ordre r	dépend de r
\bar{W}	masse molaire moyenne du mélange de gaz	$\mathrm{g.mol}^{-1}$
$x_{i,j}$	fraction molaire du composé i lors de l'expérience j	-
$y_{i,j}$	rapport entre la masse du composé i et la masse d'acétylène injectée	-
	lors de l'expérience j	
Y_k	prédiction de la fraction massique du composé k	-
N_c	nombre de cycles	-

Symboles grecs

β^{coag}	facteur de coalescence des particules	$cm^{-3}.part^{-1}.s^{-1}$
η_g	viscosité du mélange de gaz	$\mathrm{g.cm^{-1}.s^{-1}}$
$ ho_g$	masse volumique du gaz	$\rm g.cm^{-3}$
$ ho_{CCL}$	coefficient de corrélation de Lin	-
$ ho_C$	masse volumique du carbone	$\rm g.cm^{-3}$
$\gamma_{i,k}^f$	coefficient stoechiométrique de l'espèce k dans la réaction directe i	-
$\gamma_{i,k}^{b}$	coefficient stoechiométrique de l'espèce k dans la réaction inverse à	-
.,	i	
$\gamma_{i,k}$	coefficient stoechiométrique net de l'espèce k dans la réaction i	-
χ_k	symbole chimique de l'espèce k	-
$[\chi_k]$	concentration molaire de l'espèce k	$ m mol.cm^{-3}$
$\alpha_{i,k}$	facteur d'efficacité de l'espèce k en tant que troisième corps dans la	-
	réaction i	
$\mu_{i,j}$	masse réduite des espèces i et j	g
ω_C	teneur massique du carbone dans la pièce	%

Notations générales

α pas

d_k	direction de descente
${\cal G}$	fonctionnelle correspondant au terme terminal du critère d'optimi-
	sation
${\mathcal J}$	critère d'optimisation
\mathcal{L}	fonctionnelle correspondant au terme intégral du critère d'optimi-
	sation
p	vecteur des paramètres indépendants du temps
\boldsymbol{u}	variables de décision continues
R_{AB}	R-value de l'espèce B sur l'espèce A
s_A	incertitude de type A
s_B	incertitude de type B
S_T	incertitude totale sur une mesure
s_{ind}	incertitude sur une mesure indirecte
$s_{i,j}$	sensibilité de la prédiction \hat{y}_i du modèle par rapport au paramètre
	p
Ζ	matrice de sensibilité

Abrévations

BaP CCL CDSM CFD CIRC CLP CPG CVD CVI	Benzo[a]pyrène Coefficient de Concordance de Lin Chemical Discrete Sectional Model Mécanique des fluides numériques (<i>Computational Fluid Dynamics</i>) Centre International de Recherche sur le Cancer <i>Classification, Labelling, Packaging</i> (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CCL CDSM CFD CIRC CLP CPG CVD CVI	Coefficient de Concordance de Lin Chemical Discrete Sectional Model Mécanique des fluides numériques (<i>Computational Fluid Dynamics</i>) Centre International de Recherche sur le Cancer <i>Classification, Labelling, Packaging</i> (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CDSM CFD CIRC CLP CPG CVD CVI	Chemical Discrete Sectional Model Mécanique des fluides numériques (<i>Computational Fluid Dynamics</i>) Centre International de Recherche sur le Cancer <i>Classification, Labelling, Packaging</i> (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CFD CIRC CLP CPG CVD CVI	Mécanique des fluides numériques (<i>Computational Fluid Dynamics</i>) Centre International de Recherche sur le Cancer <i>Classification, Labelling, Packaging</i> (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CIRC CLP CPG CVD CVI	Centre International de Recherche sur le Cancer Classification, Labelling, Packaging (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition)
CLP CPG CVD CVI	Classification, Labelling, Packaging (label de l'Union Européenne) Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition)
CPG CVD CVI	Chromatographe en Phase Gazeuse Dépôt chimique en phase gazeuse (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CVD CVI	Dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition)
CVI	
	Infiltration chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Infiltration)
CVP	Control Vector Parameterization
DCM	Dichlorométhane
DIC	Coefficient d'influence directe (Direct Influence Coefficient)
DN	Diamètre Nominal
DRG	Directed Relation Graph
DRGEP	Directed Relation Graph Analysis with Error Propagation
DRGPFA	Directed Relation Graph with Path Flux Analysis
ECN	Nombre effectif d'atomes de carbone (<i>Effective Carbon Number</i>)
EDP	Équations Différentielles Partielles
FDTP	Fonction de distribution de la taille des particules de suies
FDTPP	fonction de distribution des tailles des particules primaires de suies
FET	Facteur équivalent de toxicité
FID	Détecteur à ionisation de flamme (Flame ionization detector)
HACA	Hydrogen abstraction, C_2H_2 addition
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HAPPY-END	Hap Anthropiques Produits en PYrolyse – Élimination des Nocifs
	et des Dangereux
	Institut National de Recherche et de Sécurité
DRGEP DRGPFA ECN EDP FDTP FDTPP FET FID HACA HAP HAPPY-END	Directed Relation Graph Analysis with Error Propagation Directed Relation Graph with Path Flux Analysis Nombre effectif d'atomes de carbone (<i>Effective Carbon Number</i>) Équations Différentielles Partielles Fonction de distribution de la taille des particules de suies fonction de distribution des tailles des particules primaires de suie Facteur équivalent de toxicité Détecteur à ionisation de flamme (<i>Flame ionization detector</i>) <i>Hydrogen abstraction</i> , C_2H_2 addition Hydrocarbure aromatique polycyclique Hap Anthropiques Produits en PYrolyse – Élimination des Noci et des Dangereux Institut National de Recherche et de Sécurité

Nomenclature

IRT M2P	Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Pro-		
	cédés		
MOM	Méthode des moments		
MS	Spectromètre de masse (Mass Spectrometer)		
NLP	Non Linear Programming		
ODE	Équations Différentielles Ordinaires		
RMSE	Fonction d'erreur quadratique moyenne (Root Mean Square error)		
RPA	Réacteur parfaitement agité		
SDL	Spectrométrie de Décharge Luminescente		
SQP	Sequential Quadratic Programming		
TCD	Détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detec-		
	tor)		
EPA	Agence de protection de l'Environnement (Environmental Protec-		
	tion Agency)		
VM	Vanne manuelle		

Indices et exposants

in	fait référence à l'entrée du le réacteur
out	fait référence à la sortie du réacteur
nuc	nucléation des suies
coag	coagulation des suies
croiss	croissance de surface des suies
enr	étapes d'enrichissement
diff	étapes de diffusion
sat	saturation de la pièce
surf	surface de la pièce métallique
g	phase gazeuse
fe	phase solide

Introduction générale

Contexte général

La cémentation est un procédé thermochimique qui a pour but d'enrichir en carbone les couches superficielles de pièces métalliques afin d'augmenter leur dureté de surface et les rendre plus résistantes à l'usure et à la fatigue. Elle est apparue en Europe au XVIII^e siècle, avec la cémentation solide ou cémentation en caisse qui consistait à chauffer du charbon de bois en présence d'acier (Yada et Watanabe, 2013). Depuis, différentes cémentations ont été développées et elles se différencient principalement par la nature de l'agent de cémentation et les conditions de température et de pression. Il existe ainsi la cémentation solide, la cémentation liquide, la cémentation plasma et la cémentation gazeuse, qui peut être atmosphérique ou à basse pression (Khan, 2008) (figure 0.1).



FIGURE 0.1 – Types de cémentations

La cémentation gazeuse atmosphérique a été développée au début du XX^e siècle. Le procédé consiste à utiliser un mélange d'air et d'hydrocarbures comme le propane et le butane pour générer du monoxyde de carbone qui réagit à la surface des pièces et libère des atomes de carbone. En 1968, la cémentation gazeuse dite basse pression voit le jour et se présente comme une alternative intéressante à la cémentation atmosphérique (Westeren, 1972). Elle s'effectue à partir d'un hydrocarbure tel que le propane ou l'acétylène à des pressions comprises entre 2 et 20 mbar en absence d'oxygène. Cela permet, d'une part, de réduire la consommation d'hydrocarbure (Khan, 2008) et, d'autre part, d'éviter l'oxydation inter-granulaire de l'acier et la production de dioxyde de carbone dans l'atmosphère gazeuse (Yada et Watanabe, 2013). Il s'agit d'un des

rares procédés considérés comme « zéro émission gazeuse à effet de serre ».

La cémentation gazeuse basse pression permet d'obtenir des pièces homogènes en teneur de carbone et est utilisée notamment dans le secteur de l'automobile et l'aéronautique. Généralement, l'épaisseur cémentée est comprise entre 0,1 et 0,6 mm, pour des teneurs surfaciques en carbone pouvant dépasser les 1 % (Bensabath, 2017). La cémentation gazeuse basse pression s'applique principalement à des aciers doux, c'est-à-dire des aciers ayant une teneur massique en carbone inférieure à 0,2 % (Khan, 2008). Cela permet d'obtenir des pièces ayant une surface durcie et un noyau ductile.

Le principe de la cémentation gazeuse basse pression consiste à mettre en contact l'hydrocarbure et la pièce à cémenter à des températures élevées afin de créer des conditions propices au transfert de carbone. En effet, les hautes températures entraînent un changement structurel du fer qui adopte la forme austénitique, aussi connue comme phase γ (figure 0.2), forme cubique à faces centrées qui favorise l'insertion des atomes de carbone dans les interstices du fer (Dossett et Boyer, 2006).



FIGURE 0.2 – Diagramme de phases fer-cémentite (Leroux, 2011)

Les étapes de la cémentation gazeuse basse pression sont présentées sur la figure 0.3. Dans un premier temps, les pièces à cémenter sont introduites dans un four qui a été préalablement amené à des températures d'austénisation, généralement comprises entre 850 et 1050 °C (Khan, 2008). Ensuite, une approche cyclique d'alimentation en agent de cémentation est adoptée. Des étapes d'enrichissement, où l'hydrocarbure est introduit dans le four de cémentation, sont alternées avec des étapes de diffusion, où un gaz inerte circule à sa place. Lors de la phase d'enrichissement, l'hydrocarbure s'adsorbe et réagit à la surface de l'acier où il libère des atomes de carbone qui diffusent dans la pièce. La diffusion étant plus lente que la vitesse de décomposition de l'hydrocarbure adsorbé, du carbone s'accumule à la surface et cette dernière atteint alors la saturation (courbe Ac_m du diagramme de phases). L'alimentation en hydrocarbure est alors arrêtée, la pièce ne pouvant plus intégrer de carbone à sa surface. Afin d'éviter des variations de pression au sein du four, un gaz inerte est injecté en continu le temps que la surface métallique



FIGURE 0.3 – Étapes du procédé de cémentation gazeuse basse pression

puisse accueillir à nouveau du carbone (Goldsteinas et Pelissier, 2002). C'est l'étape de diffusion, pendant laquelle le carbone présent à la surface s'introduit au sein de la structure métallique. Cette alimentation séquencée en agent de cémentation est adoptée non seulement dans le but de limiter le gaspillage de l'hydrocarbure mais aussi afin d'éviter la présence de dépôts carbonés sur la surface de la pièce, lesquels peuvent nuire à la qualité industrielle demandée. Ces dépôts se forment lorsqu'il continue à y avoir apport de carbone alors que la surface de la pièce est saturée (Ryzhov et al., 2004).

Lorsque l'épaisseur cémentée souhaitée est obtenue, le métal est refroidi très rapidement avec de l'huile ou du gaz; c'est l'étape de trempe. Le refroidissement rapide conduit à une transformation sans diffusion des atomes dans le maillage, ce qui fait que la composition chimique de la pièce reste inchangée. En revanche, la trempe conduit à la formation de la martensite, phase métastable de l'acier qui est caractérisée par une forte dureté.

Voilà quelques décennies que le procédé de cémentation gazeuse basse pression est apprécié par les industriels. Pour autant, il se révèle être une source importante d'exposition professionnelle à deux types de composés toxiques : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les suies. Les HAP sont des espèces organiques constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène qui forment des cycles aromatiques condensés ; les suies sont des composés carbonés particulaires. Ces espèces sont formées lors de la décomposition thermique de l'hydrocarbure utilisé en cémentation gazeuse basse pression. En effet, bien que les hautes températures favorisent l'insertion du carbone dans le fer, elles entraînent aussi la pyrolyse de l'hydrocarbure, ce qui conduit à la formation de milliers d'espèces, dont les HAP et les suies. Ces composés sont toxiques pour l'Homme et certains HAP sont même classés comme cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (Centre International de Recherche sur le Cancer, 2022), tel le benzo[a]pyrène (figure 0.4).

Lors de la maintenance des fours de cémentation (figure 0.5), les opérateurs sont exposés à ces composés toxiques à des valeurs qui dépassent parfois le seuil conseillé par la Caisse



FIGURE 0.4 – Exemple de HAP, le benzo[a]pyrène (C₂₀H₁₂), solide à la pression atmosphérique et à la température ambiante

Nationale d'Assurance Maladie de 150 ng.m⁻³ d'air sur une durée de huit heures de travail (Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés, 1984; Champmartin et al., 2015). Les niveaux d'exposition des salariés au benzo[a]pyrène peuvent ainsi atteindre jusqu'à 100 fois cette recommandation (Champmartin et al., 2017). C'est dans ce contexte que l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) s'intéresse à l'étude du procédé de cémentation gazeuse basse pression au sein de cette thèse.





FIGURE 0.5 - (a) Four de cémentation gazeuse basse pression de l'Institut de Recherche Technologique Matériaux, Métallurgie et Procédés de Metz, (b) opération de nettoyage d'un four de cémentation gazeuse basse pression – photo INRS \bigcirc

En industrie, les conditions opératoires telles que les durées des cycles, le débit d'alimentation en hydrocarbure, etc., sont généralement déterminées par des méthodes expérimentales d'essaierreur dans lesquelles le principal critère à respecter est la dureté souhaitée de l'acier. Des « recettes » sont ainsi établies pour chaque four, nature d'acier et type de pièce métallique. En raison de leur nature empirique, ces « recettes » peuvent difficilement être considérées comme une solution optimale. Une modélisation fine des processus de transfert et de transformation de la matière couplée à une optimisation du procédé doit permettre de réduire (i) la génération de HAP et de suies, (ii) la consommation d'hydrocarbure, et (iii) le nombre d'opérations de nettoyage et de maintenance.

Dans le cadre de cette thèse, la cémentation gazeuse basse pression des aciers doux par une alimentation séquencée en acétylène est étudiée. Seules les étapes d'enrichissement et de diffusion sont considérées; il est supposé que la trempe n'a aucun impact sur la composition de la pièce métallique et qu'elle ne génère aucune espèce toxique. Une modélisation phénoménologique du procédé est ainsi réalisée et des travaux expérimentaux sont effectués afin de valider le modèle proposé. Une optimisation dynamique est ensuite mise en œuvre afin de déterminer les conditions opératoires optimales du procédé de cémentation.

Objectifs de la thèse

Cette étude s'inscrit dans la suite d'une première thèse menée par l'INRS et le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), dont le but a été de développer un mécanisme cinétique modélisant la formation de HAP lors de la pyrolyse de l'acétylène (Bensabath, 2017). Le présent travail s'intéresse au procédé complet de cémentation gazeuse basse pression et l'objectif principal est de développer une méthodologie d'optimisation de ce dernier. Le but est de minimiser la production de HAP et de suies en garantissant la teneur en carbone souhaitée dans le fer. Pour cela, les objectifs suivants sont définis :

- (i) proposer un modèle phénoménologique du procédé de cémentation gazeuse basse pression dans son ensemble, pour cela le point de départ est le mécanisme cinétique de pyrolyse en phase gazeuse qui a été élaboré par l'INRS et le LRGP (Bensabath, 2017; Bensabath et al., 2016)
- (ii) conduire une étude expérimentale du procédé,
- (iii) estimer les paramètres inconnus du modèle grâce aux données expérimentales obtenues,
- (iv) utiliser le modèle développé pour formuler et résoudre le problème d'optimisation visant à minimiser la génération de suies et de HAP tout en respectant les contraintes sur la qualité des pièces,
- (v) mettre en œuvre la solution optimale sur un procédé industriel de cémentation gazeuse basse pression.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est une synthèse de l'état de l'art concernant, d'une part, les phénomènes ayant lieu lors du procédé de cémentation gazeuse basse pression, et d'autre part, les travaux de modélisation et d'optimisation sur le sujet.

Le deuxième chapitre détaille les hypothèses et les équations mathématiques qui décrivent le modèle qui est développé. Ce dernier comporte des équations aux dérivées partielles qui sont discrétisées à l'aide de la méthode des volumes finis afin les implémenter et les résoudre sous le logiciel MATLAB.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation du pilote de laboratoire et du pilote industriel, ainsi qu'aux méthodes d'analyse utilisées pour les campagnes expérimentales.

Le quatrième chapitre du manuscrit est consacré à l'exploitation des résultats expérimentaux et à l'identification des paramètres inconnus du modèle.

Le cinquième chapitre se divise en deux parties. La première partie expose les différentes méthodes d'optimisation dynamique. La deuxième partie présente la formulation du problème d'optimisation dynamique du procédé de cémentation gazeuse basse pression et sa résolution.

Enfin, les conclusions générales de cette étude sont présentées ainsi que des perspectives pour des études futures.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1	Intro	oduction		8	
1.2	Réac	tions et	transfert en cémentation gazeuse basse pression	8	
	1.2.1	Pyrolyse	de l'acétylène en phase gazeuse	8	
		1.2.1.1	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	9	
		1.2.1.2	Mécanismes de formation des HAP par pyrolyse d'acétylène	11	
		1.2.1.3	Mécanismes cinétiques détaillés de la littérature	12	
	1.2.2 Formation des suies			13	
		1.2.2.1	Phénomènes de formation et de croissance des suies	14	
		1.2.2.2	Modèles	16	
	1.2.3	Formatio	n de carbone pyrolytique	18	
		1.2.3.1	Approche pseudo-homogène	19	
		1.2.3.2	Approche hétérogène	20	
	1.2.4	Interactions entre l'atmosphère gazeuse et l'acier 2			
	1.2.5	Diffusion dans les métaux			
		1.2.5.1	Aspects théoriques	23	
		1.2.5.2	Lois de Fick	24	
1.3 Modélisation et optimisation de la cémentation gazeuse basse pression 27				27	
	1.3.1	Modélisa	tion de la cémentation gazeuse basse pression	27	
	1.3.2	Optimisa	tion de la cémentation gazeuse basse pression	28	
1.4 Influence des conditions opératoires sur les produits de la pyrolyse					
	et la	qualité	des pièces cémentées	29	
	1.4.1	Condition	ns opératoires et formation des suies et des HAP	29	
	1.4.2	Condition	ns opératoires et cémentation des pièces	30	
1.5	1.5 Conclusions				

1.1 Introduction

La cémentation gazeuse basse pression est un traitement de surface qui consiste à augmenter le contenu en carbone des pièces métalliques. Il s'agit d'un procédé qui fait intervenir trois grandes étapes illustrées sur la figure 1.1 : (1) le transfert externe de l'hydrocarbure donneur de carbone jusqu'à la surface de l'acier, (2) une adsorption suivie d'une réaction hétérogène de surface qui libère des atomes de carbone et (3) la diffusion de ces derniers au sein d'une pièce métallique (Dulcy et Gantois, 2007; Khan, 2008). En parallèle de ces étapes, des réactions homogènes et hétérogènes de décomposition thermique de l'agent de cémentation ont lieu dans l'atmosphère gazeuse. Elles conduisent, entre autres, à la génération de sous-produits toxiques et nocifs pour l'Homme tels que les suies et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).



FIGURE 1.1 – Réactions et transfert en cémentation gazeuse basse pression, adapté de Matamoros Marin et al. (2021)

Dans un premier temps, ce chapitre fait l'état de l'art des phénomènes mentionnés ci-dessus. D'abord, l'accent est mis sur la décomposition thermique de l'acétylène en absence d'oxygène, phénomène connu sous le nom de pyrolyse, afin de mieux comprendre les processus menant à la production de HAP dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression. Les modèles de formation des suies et du carbone pyrolytique présents dans la littérature sont ensuite exposés. Puis, les interactions entre l'atmosphère gazeuse et le fer sont étudiées, ainsi que la diffusion des atomes de carbone au sein du solide. La deuxième partie du chapitre présente les résultats des travaux de modélisation et d'optimisation du procédé de cémentation gazeuse basse pression proposés dans la littérature. Enfin, la dernière partie présente les paramètres opératoires les plus influents dans le cadre de la présente étude.

1.2 Réactions et transfert en cémentation gazeuse basse pression

1.2.1 Pyrolyse de l'acétylène en phase gazeuse

La cémentation gazeuse basse pression s'effectue à des températures comprises entre 850 et 1050 °C, à partir d'hydrocarbures comme le propane et l'acétylène qui réagissent à la surface de la pièce métallique (Khan, 2008). Les hautes températures sont nécessaires pour amener le fer dans sa phase austénitique et favoriser l'insertion de carbone, mais elles entraînent aussi
la pyrolyse de l'hydrocarbure utilisé. Cette dernière conduit, à travers de multiple réactions radicalaires, à des milliers de sous-produits allant des espèces gazeuses comme le dihydrogène, les hydrocarbures légers et HAP, aux particules et dépôts solides comme les suies et le carbone pyrolytique (Bensabath et al., 2016; Frenklach et al., 1985; Norinaga et Deutschmann, 2007). Cette section présente la pyrolyse de l'acétylène en phase gazeuse; cet hydrocarbure est choisi puisqu'il est très utilisé en cémentation gazeuse basse pression. L'accent est mis sur la formation des espèces toxiques, les HAP.

1.2.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont des espèces organiques constituées d'au moins deux cycles aromatiques condensés, certains des atomes de carbone étant communs à plusieurs cycles (Dufresne, 2000). Ils sont très divers et plus d'une centaine sont recensés à ce jour (Bour, 2005). Ils peuvent ainsi être ramifiés et exister sous un grand nombre de structures et selon leur complexité, sous un grand nombre d'isomères (Boström et al., 2002). La structure condensée la plus simple, ayant seulement deux cycles aromatiques condensés, est le naphtalène (figure 1.2 (a)). Les HAP sont généralement lipophiles, donc peu solubles dans l'eau, mais solubles dans de nombreux solvants organiques (Harvey, 1991). Ils sont solides à température et pression ambiantes et ils sont souvent présents dans les goudrons ou les suies.



FIGURE 1.2 – Exemples de HAP : (a) le napthalène, HAP à deux cycles condensés et (b) le benzo[a]pyrène, HAP à cinq cycles condensés

La mise en évidence des effets toxiques des HAP a fait l'objet d'un long siècle de recherches. En 1915, Yamagiwa et Ichikawa ont montré pour la première fois qu'une exposition répétée aux goudrons induit le cancer chez les animaux (Yamagiwa et Ichikawa, 1915). Dans les années suivantes, divers auteurs ont cherché à identifier la substance responsable ; les travaux de Dreifuss et Bloch (1922) et Kennaway (1930) ont permis de conclure qu'il s'agissait d'un hydrocarbure neutre à haut point d'ébullition. C'est quelques années plus tard, en 1933, que la cancérogéncité des HAP est mise en évidence pour la première fois : le benzo[a]pyrène (BaP), montré sur la figure 1.2(b), est identifié comme l'espèce responsable des tumeurs cutanées apparues chez des animaux de laboratoire peints à plusieurs reprises avec du goudron de houille (Cook et al., 1933). Ces études ont permis ainsi de conclure, *a posteriori*, que le BaP était le composé responsable des cancers de la peau fréquents constatés chez les travailleurs de l'industrie du combustible au XIX^e siècle.

Des études plus récentes ont permis de montrer qu'après ingestion ou inhalation, les HAP subissent une conversion métabolique en époxydes diols au sein de l'organisme où ils se lient et altèrent la structure de l'ADN, menant parfois au cancer (Jameson, 2019). Les HAP sont ainsi impliqués dans différents types de cancers humains, principalement le cancer du sein, du poumon et du colon (Martorell et al., 2010). En plus de l'effet cancérogène, des effets mutagènes et génotoxiques ont été répertoriés (Boström et al., 2002; Jiang et al., 2018; Schneider et al., 2002).

Naturellement, les HAP sont rarement isolés. Ils font souvent partie de mélanges complexes de produits de nature et d'état différents. Leur séparation est difficile à mettre en œuvre, ce qui rend leur analyse individuelle compliquée. Des groupes d'une dizaine de HAP sont alors souvent utilisés dans la littérature pour représenter l'ensemble des HAP (Alexander et al., 2008; Organisation Mondiale de la Santé, 2003). L'agence de protection pour l'environnement des États-Unis (US EPA) a classé 16 HAP comme polluants prioritaires (US Environmental Protection Agency, 2002); c'est ce groupe qui est souvent utilisé comme groupe représentatif des HAP. Le tableau 1.1 montre la classification de différents HAP sur des listes établies par divers organismes : le Centre International de Recherche sur le Cancer (Centre International de Recherche sur le Cancer, 2022), le règlement *Classification, Labelling, Packaging* (CLP) de l'Union Européenne (Parlement Européen, 2008) et l'US EPA (Chu et Chen, 1985). Une attention particulière a été portée au BaP qui est cancérogène avéré par le CIRC.

TABLEAU 1.1 – Classifications des HAP

НАР	Formule brute	Nombre de cycles	CIRC	UE CLP	US EPA
Naphthalène	$\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_8$	2	2B	-	С
Acénaphthylène	$C_{12}H_8$	3	-	-	D
Acénaphthène	$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{10}$	3	3	-	-
Fluorène	$\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}$	3	3	-	D
Phenanthrène	$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$	3	3	-	D
Anthracène	$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$	3	3	-	Ε
Fluoranthène	$\mathrm{C_{16}H_{10}}$	4	3	-	D
Pyrène	$\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{10}$	4	3	-	D
Benzo[a]anthracène	$C_{18}H_{12}$	4	2B	$1\mathrm{B}$	B2
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	4	2B	$1\mathrm{B}$	С
Benzo[b]fluoranthène	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}$	5	2B	$1\mathrm{B}$	B2
Benzo[k]fluoranthène	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}$	5	2B	$1\mathrm{B}$	B2
Benzo[a]pyrène	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}$	5	1	$1\mathrm{B}$	B2
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	$\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{12}$	6	2B	-	B2
Benzo[ghi]perylène	$\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{12}$	6	3	-	D
Dibenzo[a,h]anthracène	$\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{14}$	7	2A	$1\mathrm{B}$	B2

Classification du CIRC :

• groupe 1 : substances cancérogènes

• groupe 2 : substances probablement cancérogènes (2A) et possiblement cancérogènes (2B)

- groupe 3 : substances inclassables quant à leur cancérogénicité
- groupe 4 : substances probablement non cancérogènes

Classification de l'Union Européenne (selon CLP)

• groupe 1 : substances dont le potentiel cancérogène est avéré (1A) et supposé (1B)

• groupe 2 : substances suspectées d'être cancérogènes

Classification US EPA

classe A : substances cancérogènes

• classe B : substances probablement cancérogènes, preuves limitées (B1) et insuffisantes (B2)

- classe C : substances possiblement cancérogènes
- classe D : substances non classifiables quant à leur cancérogénicité
- classe E : substances pour lesquelles il n'existe pas de preuves de cancérogénicité

1.2.1.2 Mécanismes de formation des HAP par pyrolyse d'acétylène

La pyrolyse d'hydrocarbures légers a fait l'objet de nombreuses études expérimentales en réacteurs batch (Cullis et Franklin, 1964; Silcocks, 1957), réacteurs à écoulement continu (Dimitrijevic et al., 2000; Norinaga et al., 2006), tubes à ondes de choc (Ogura, 1977) et réacteurs tubulaires (Ruiz et al., 2007; Sánchez et al., 2012). Les résultats expérimentaux ont permis d'alimenter les connaissances des divers mécanismes mis en jeu sur des larges gammes de température. Plus particulièrement, pour des températures comprises entre 830 et 1530 °C, des mécanismes de polymérisation moléculaire sont supposés se produire (Kiefer et al., 1990).

L'objectif ici n'est pas de donner une explication exhaustive des divers mécanismes cinétiques impliqués, mais de présenter les grandes voies et d'identifier les principaux précurseurs des HAP. Des explications bien plus détaillées peuvent être retrouvées dans les références citées ci-dessous.

Formation des premiers cycles aromatiques. La formation des premiers cycles aromatiques est considérée par de nombreux auteurs comme l'étape limitante dans la formation de composés aromatiques plus lourds (Frenklach, 2002b). Norinaga et Deutschmann (2007) ont mis en évidence, à travers une étude de sensibilité, que la production de vinylacétylène par la réaction 1.1 correspond à la consommation primaire d'acétylène. Les réactions de consommation du vinylacétylène conduisent ensuite, entre autres, à la formation des premiers cycles aromatiques. En particulier, la réaction 1.2 serait responsable de la formation de la majorité de benzène présent à 900 °C (Bensabath, 2017; Norinaga et Deutschmann, 2007).

$$C_2H_2 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_4 \tag{1.1}$$

$$C_4H_4 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 \tag{1.2}$$

D'autres mécanismes proposés dans la littérature supposent l'addition des radicaux $n - C_4H_3 \bullet$ et $n - C_4H_5 \bullet$ sur l'acétylène, ainsi que des réactions faisant intervenir des radicaux propargyles $C_3H_3 \bullet$ (tableau 1.2).

Référence	Réaction	N° d'équation
Frenklach et al. (1985)	$\begin{array}{c} C_4H_3 \bullet + C_2H_2 \to C_6H_5 \bullet \\ C_4H_5 + C_2H_2 \to C_6H_6 \bullet + H \bullet \end{array}$	(1.3) (1.4)
Miller et al. (1990)	$C_{3}H_{3} \bullet + C_{3}H_{3} \bullet \to C_{6}H_{6} \text{ ou } C_{6}H_{5} \bullet + H \bullet$ $C_{3}H_{3} \bullet + C_{2}H_{2} \to C_{5}H_{5} \bullet$	(1.5) (1.6)

TABLEAU 1.2 – Réactions menant à la formation des premiers cycles aromatiques

Formation des hydrocarbures aromatiques polycyliques. Une fois formés, les composés aromatiques continuent à croître en masse. Le consensus dans la littérature est que les composés à cinq ou six atomes de carbone sont à l'origine de la formation des HAP (Richter et Howard, 2002). Le mécanisme HACA (hydrogen abstraction, C_2H_2 addition), qui a été proposé pour la première fois par Frenklach et al. (1985), est aujourd'hui le mécanisme le plus utilisé pour décrire la formation et la croissance des HAP. Il consiste en la soustraction d'un atome d'hydrogène à une espèce aromatique A_i , ce qui crée le radical $A_i \bullet$, puis à l'addition de ce dernier sur des molécules d'acétylène (réactions 1.7 - 1.9). Une espèce aromatique A_{i+1} ayant un plus grand nombre de cycles que l'espèce de départ est ainsi formée.

$$A_i + H \bullet \rightleftharpoons A_i \bullet + H_2 \tag{1.7}$$

$$A_i \bullet + C_2 H_2 \rightleftharpoons A_i C_2 H_2 \bullet \tag{1.8}$$

$$A_i C_2 H_2 \bullet + C_2 H_2 \to A_{i+1} + H \bullet \tag{1.9}$$

Bien entendu, des espèces autres que l'acétylène interviennent dans des réactions de croissance des cycles aromatiques; c'est le cas du méthyle, du propargyle et des cyclopentadiènes (Bensabath, 2017; Frenklach, 2002b).

1.2.1.3 Mécanismes cinétiques détaillés de la littérature

La pyrolyse d'hydrocarbures légers est un phénomène intervenant dans de nombreux procédés thermochimiques et c'est pourquoi divers auteurs se sont intéressés à la modélisation des mécanismes mis en jeu. Le tableau 1.3 regroupe quelques mécanismes cinétiques de la littérature permettant de prédire la réactivité de l'acétylène et la formation des HAP.

Référence	Nombre d'espèces	Nombre de réactions	Plages de température
Ziegler et al. (2005)	608	172	900 - 1025 °C
Norinaga et al. (2009)	241	902	800 - 1100 °C
Saggese et al. (2014)	350	16 700	627 - 2227 °C
Bensabath (2017)	363	1255	800 - 1100 °C
Slavinskaya et al. (2019)	112	939	25 - 2327 °C

TABLEAU 1.3 – Mécanismes cinétiques de pyrolyse d'acétylène

Ziegler et al. (2005) se sont intéressés au dépôt de pyrocarbone dans la production de composites carbone-carbone, processus obtenu par la pyrolyse d'hydrocarbures légers. Les auteurs ont développé un mécanisme homogène de décomposition thermique de propane à basse pression (2.7 kPa) et haute température (900 - 1025 °C). Il permet de modéliser la formation des HAP jusqu'à quatre cycles aromatiques. Des expériences menées en réacteur parfaitement agité ont permis de montrer une bonne concordance entre simulations et expériences.

Norinaga et al. (2009) ont développé un mécanisme cinétique de pyrolyse d'hydrocarbures légers comportant 241 espèces et 902 réactions. Ils tiennent compte de la formation de HAP jusqu'à sept cycles aromatiques. Le modèle a été comparé aux résultats expérimentaux de pyrolyses réalisées dans un réacteur tubulaire. Les résultats sont corrects dans le cas de la pyrolyse du propylène, mais des écarts importants demeurent pour la pyrolyse de l'acétylène.

Saggese et al. (2014) ont proposé un mécanisme de pyrolyse d'acétylène couplé à un modèle sectionnel de formation de suies. Des expériences réalisées dans des larges gammes de conditions opératoires leur permettent d'obtenir une bonne concordance entre les expériences et les simulations. Le nombre important de réactions fait de ce modèle une option très coûteuse en temps de calcul; cependant, c'est le mécanisme le plus complet de la littérature.

Bensabath (2017) a développé un mécanisme permettant de décrire la formation des 16 HAP de l'US EPA lors de la pyrolyse d'acétylène dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression. Les résultats des simulations à divers temps de passage ont été comparées à des expériences réalisées sur deux types de réacteurs, un réacteur sphérique auto-agité par jets gazeux et des réacteurs tubulaires. Les simulations reproduisent les tendances et donnent des ordres de grandeur acceptables des hydrocarbures légers et des HAP dits légers. Quant aux HAP les plus lourds, des écarts persistent entre le modèle et les expériences sur le réacteur auto-agité. L'auteure attribue ces écarts à l'absence de modèle de formation et de croissance de suies.

Slavinskaya et al. (2019) ont développé un mécanisme de pyrolyse et d'oxydation d'acétylène à 112 espèces et 939 réactions. Des données expérimentales de délai d'allumage, de vitesses de flammes laminaires et des profils de concentration dans des tubes à ondes de choc ont été utilisés pour améliorer les coefficients cinétiques du mécanisme de pyrolyse d'acétylène établi par Chernov et al. (2014). Des données expérimentales de la littérature sur des réacteurs tubulaires et des réacteurs auto-agités ont été utilisés pour la validation du modèle. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations présentent des écarts importants pour certains HAP mais de manière globale il y a un accord bon ou satisfaisant pour la plupart des espèces.

1.2.2 Formation des suies

Les suies correspondent à du carbone organique particulaire formé lors de la pyrolyse ou la combustion incomplète de composés organiques. Tout comme les HAP, les suies se forment dans les conditions de la cémentation gazeuse basse pression. Elles sont constituées de particules primaires de carbone quasi sphériques de taille nanométrique qui s'agglomèrent pour former des agrégats (Constantine et Richard, 1989; Sadezky et al., 2005), comme illustré sur la figure 1.3. Des études expérimentales ont montré que le diamètre moyen des particules primaires et l'écarttype des distributions présentent des faibles variations d'un échantillon d'une même population à un autre (Decoster, 2017; Ouf et al., 2008). Ces particules primaires sont constituées d'un noyau qui est lui même composé de particules plus fines et d'une couche externe dans laquelle le carbone forme des structures de type graphitique (Decoster, 2017).



FIGURE 1.3 – Images obtenues par microscopie électronique en transmission des suies générées lors des pyrolyses réalisées dans cette étude : (a) agrégat jeune constitué de nombreuses particules primaires, (b) particules primaires

Le caractère cancérogène des suies a été démontré par de nombreuses études (Centre international de Recherche sur le Cancer, 1974). Par ailleurs, lors de leur formation, des HAP s'y adsorbent et s'y condensent, ce qui rend l'ensemble suies-HAP davantage toxique. En plus du caractère toxique, les suies sont un produit indésirable parce qu'elles peuvent endommager le four et ses annexes (pompe, chariot, chaîne, isolant thermique etc).

La formation des suies a fait l'objet d'études approfondies, en particulier par Frenklach de l'université de Berkeley en Californie dont de multiples références sont citées ci-dessous, mais de nombreux détails restent inconnus à ce jour. Les différents phénomènes menant à la formation et la croissance des suies (figure 1.4), ainsi que les modèles utilisés pour les décrire sont présentés ci-après.



FIGURE 1.4 – Formation des HAP et des suies lors de la pyrolyse d'acétylène, adapté de Bockhorn (1994)

1.2.2.1 Phénomènes de formation et de croissance des suies

Nucléation

Le processus de nucléation des particules de suies correspond à l'étape qui permet de passer des espèces gazeuses à des particules solides. Malgré les nombreuses études qui ont été effectuées, les phénomènes ayant lieu ne sont pas encore bien définis. Différents précurseurs, dont l'acétylène, les polyacétylènes, les allènes et les HAP ont été proposés au cours de ces 40 dernières années (Frenklach et Mebel, 2020). L'hypothèse la plus répandue aujourd'hui est celle qui soutient que la nucléation des suies est due aux HAP (D'Anna et al., 2010; Frenklach, 2002b; Haynes et Wagner, 1981; Pejpichestakul et al., 2018).

Dans le premier modèle proposé par Frenklach et al. (1985), les suies sont définies simplement comme l'ensemble des espèces qui ont une masse molaire supérieure à celle du coronène, de formule chimique $C_{24}H_{12}$ et de masse molaire 300 g.mol⁻¹. La nucléation était ainsi supposée être un phénomène purement chimique (Frenklach, 2002b). Cette hypothèse n'a cependant pas permis de prédire correctement la taille des particules. Plus tard, les mêmes auteurs ont proposé une nouvelle hypothèse qui soutient qu'à partir d'une certaine taille, les HAP commencent à se coller les uns aux autres lors de collisions pour former des dimères de HAP qui marqueraient l'émergence des premières particules de suies (Frenklach et Wang, 1991a). Par opposition au premier modèle proposé, ce nouveau modèle suppose que les particules de suies peuvent continuer à grandir à travers des collisions entre elles. C'est l'une des hypothèses les plus utilisées aujourd'hui dans la littérature, même si des débats persistent toujours sur les types de phénomènes impliqués (Frenklach et Mebel, 2020).

Croissance de surface

Une fois formée, la particule de suie peut accroître sa masse en réagissant avec la phase gazeuse par un mécanisme analogue au mécanisme HACA de croissance des HAP. Les particules de suies, notées C_{soot} -H, sont supposées être couvertes de liaisons C-H qui agissent comme des sites actifs. L'arrachement des atomes d'hydrogène vient activer les sites en formant des radicaux C_{soot} • qui réagissent avec la phase gazeuse, notamment l'acétylène (Appel et al., 2000; Frenklach et Wang, 1994). L'abondance de la molécule d'acétylène et la réactivité de sa liaison multiple font de cette molécule une des espèces les plus importantes dans les réactions de croissance des suies (Frenklach et Mebel, 2020).

Les réactions mises en jeu proposées par Frenklach et Wang (1994) avec les paramètres cinétiques de Appel et al. (2000) sont présentées dans le tableau 1.4. Les réactions d'oxydation ont été omises puisque la cémentation gazeuse basse pression se fait dans des conditions de pyrolyse et non de combustion; ainsi l'oxydation des suies ne fait pas partie du présent travail.

TABLEAU 1.4 – Réactions de croissance de surface des particules de suies en pyrolyse, constante cinétique de la forme $k=AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

N° équation	Réaction	A (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	n	E (kcal.mol ⁻¹)
(S1)	C_{soot} -H + H • $\rightarrow C_{soot}$ • + H ₂	$4, 2.10^{13}$	0	13
(S-1)	$C_{soot} \bullet + H_2 \rightarrow C_{soot} - H + H \bullet$	$3, 9.10^{12}$	0	9,32
(S2)	$C_{soot} \bullet + H \bullet \rightarrow C_{soot} - H$	2.10^{13}	0	0
(S3)	$C_{soot} \bullet + C_2H_2 \rightarrow C_{soot}-H + H \bullet$	8.10^{7}	$1,\!56$	$3,\!8$

Coagulation et agrégation

Les particules de suie peuvent également croître en entrant en collision entre elles. Ces collisions conduisent à des particules plus grandes qui adoptent des formes sphériques ou fractales. Le phénomène menant à des particules sphériques qui ont complètement fusionnées est nommé coagulation, alors que celui menant à des fractales prend le nom d'agrégation. Diverses hypothèses sont proposées pour essayer d'expliquer les deux géométries obtenues.

Une des hypothèses soutient que la formation des particules sphériques par le phénomène de coagulation précède la formation d'agrégats (Haynes et Wagner, 1981). Ainsi, les particules de faible taille auraient le temps nécessaire pour fusionner complètement alors qu'en grandissant ce ne serait plus le cas. Une autre hypothèse suggère que la forme adoptée par les particules de suies dépend de la présence ou non de réactions de croissance de surface; en absence de ces dernières, les particules adopteraient des structures en chaîne (Cooke et Dennis, 1983). Mitchell et Frenklach (2003) ont conduit des études qui ont permis d'identifier deux facteurs affectant le niveau de sphéricité des particules : la vitesse des réactions de surface et la taille de particules entrant en collision. En effet, les réactions avec des molécules de la phase gazeuse permettraient de « lisser » la surface des particules de suies, ce qui conduirait à des particules sphériques. Ainsi, des vitesses rapides de croissance de surface et des collisions entre particules de petite taille auraient tendance à produire des particules sphériques. Il a été démontré qu'il n'y pas de découplage temporel entre l'agrégation, la nucléation et la croissance de surface, ces phénomènes ayant lieu simultanément (Mitchell et Frenklach, 2003).

1.2.2.2 Modèles

Les différents modèles de suies existant dans la littérature peuvent être classés en trois grandes catégories, comme illustré sur la figure 1.5 : les modèles empiriques, semi-empiriques et détaillés (Kennedy, 1997).



FIGURE 1.5 – Modèles de suies

- Les modèles empiriques sont basés entièrement sur des données expérimentales et consistent à établir des corrélations à partir de ces dernières. Ils dépendent ainsi des conditions opératoires dans lesquelles ils ont été établis et sont valables uniquement sur une plage limitée de conditions de fonctionnement.
- Les modèles semi-empiriques considèrent en plus des résultats expérimentaux quelques phénomènes physiques et chimiques (Mehta, 2008). Ils incorporent des réactions simplifiées menant à la formation des précurseurs de suies et aux particules de suies elles-mêmes. Les vitesses de ces réactions sont déterminées à partir d'expériences menées dans des conditions opératoires spécifiques et c'est pourquoi ces modèles présentent les mêmes limitations que les modèles empiriques.
- Les modèles détaillés quant à eux sont fondés sur des phénomènes physiques et chimiques. Ils se basent sur l'établissement de bilans de population afin de déterminer la fonction de distribution de la taille des particules de suies (FDTP). Les méthodes de résolution des modèles détaillés existants peuvent être divisées en deux groupes : celles qui résolvent une forme approximative de la FDTP, à savoir la méthode sectionnelle et la méthode stochastique, et la méthode des moments qui résout des propriétés moyennes de la FDTP.

La plupart des méthodes numériques de la littérature suppose des particules de suies sphériques et se limite à la résolution de la FDTP (Mueller et al., 2009). En réalité, le phénomène d'agrégation peut conduire à des structures bien plus complexes et une caractérisation plus poussée des particules primaires qui les composent peut alors devenir nécessaire pour mieux caractériser les particules (Bodor et al., 2019). Ainsi, une variable supplémentaire, telle la taille ou le nombre de particules primaires par agrégat, peut être suivie en parallèle afin de déterminer la fonction de distribution des tailles des particules primaires (FDTPP). Lorsque la FDTP et la FDTPP sont étudiées, la fonction de distribution est qualifiée de bidimensionnelle.

Méthode des moments

L'utilisation de la méthode des moments (MOM) pour la résolution des bilans de population des particules de suies a été proposée pour la première fois par Frenklach et Harris (1987). Elle se base sur la détermination des moments entiers de la FDTP. En théorie, il faut déterminer tous les moments entiers afin de connaître la FDTP dans son intégralité mais en général seuls les premiers moments sont résolus. En effet, les premiers moments entiers sont les seuls à avoir une interprétation physique. Ainsi, en considérant la distribution du nombre de particules en fonction de la masse par exemple, le moment d'ordre zéro fournit le nombre total de particules de suie, le moment d'ordre un la masse totale de suies, le moment centré d'ordre 2 l'écart-type, le moment centré d'ordre 3 la dissymétrie et le moment centré d'ordre 4 l'aplatissement de la FDTP. La MOM se limite ainsi à la détermination de grandeurs moyennes de la distribution, ce qui fait de cette méthode une méthode relativement peu coûteuse en temps de calcul.

Un particularité de la MOM est que la résolution des moments entiers nécessite la connaissance de moments non entiers afin de fermer le système d'équations à résoudre (cf. chapitre 2). Les différentes variantes disponibles dans la littérature se différencient alors principalement par la façon dont sont déterminés ces moments non entiers. Il existe ainsi la méthode MOMIC (Method of Moments with Interpolative Closure) développée par Frenklach (2002a), DQMOM (Direct Quadrature Method of Moments) de Marchisio et Fox (2005), EQMOM et Ln-EQMOM (Extended Quadrature Method of Moments) de Madadi-Kandjani et Passalacqua (2015), entre autres.

Des modèles à fonction de distribution bidimensionnelle ont été développés afin de mieux caractériser les particules (Mueller et al., 2009; Yuan et al., 2012). Ces méthodes se révèlent être plus coûteuses en temps de calcul que la MOM classique, sans pour autant permettre d'accéder directement à la FDTPP (Bodor et al., 2019).

Méthodes sectionnelles

Malgré l'avantage que présente la MOM classique en rapidité de temps de calcul, elle ne permet pas d'approximer la FDTP dans son intégralité. Or, la connaissance de cette dernière permet de faire une caractérisation plus complète des particules formées, ce qui est parfois nécessaire. Les méthodes sectionnelles se présentent alors comme une alternative intéressante.

Deux types de méthodes sectionnelles sont généralement adoptées pour approximer la FDTP (Bodor et al., 2019) : ADSM (Aerosol Discrete Sectional Model) et CDSM (Chemical Discrete Sectional Model). Toutes les deux consistent à discrétiser la FDTP en un nombre fini de classes, ces dernières étant caractérisées par une grandeur comme la masse de particules, et à établir des bilans de population sur chaque classe. Cela fait de cette méthode une des plus coûteuses en temps de calcul, puisqu'il y a une équation différentielle à résoudre par classe. Dans la méthode CDSM, les suies sont considérées comme des composés en phase gazeuse ayant une masse molaire supérieure au plus grand composé aromatique en phase gazeuse (Sirignano et al., 2013). Chaque classe de particules fait alors partie du système d'équations de la phase gazeuse (Colman, 2021). En revanche, le modèle ADSM considère les suies comme des particules solides dont l'évolution temporelle est régie par les équations de Smoluchowski (Bodor et al., 2019). De manière générale,

ces méthodes sont trop coûteuses en temps de calcul pour considérer une fonction de distribution bidimensionnelle des particules de suie.

Méthodes stochastiques

Ces dernières décennies ont vu l'apparition des méthodes probabilistes pour la résolution de la FDTP afin de combler certaines limitations des méthodes présentées ci-dessus, en particulier le caractère monodimensionnel de la distribution étudiée. Les méthodes stochastiques se présentent ainsi comme des méthodes performantes qui permettent de déterminer une distribution bidimensionnelle des suies (Balthasar et Kraft, 2003). Le principe de ces méthodes consiste à traiter les phénomènes de formation des suies de manière probabiliste en utilisant des techniques de Monte-Carlo. Le coût en temps de calcul de cette méthode fait que son utilisation se limite à des réacteurs unidimensionnels ou de dimension zéro (Bodor et al., 2019) et le couplage explicite à une cinétique en phase gazeuse n'est pas possible (Frenklach, 2002a).

1.2.3 Formation de carbone pyrolytique

Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone est un dépôt constitué d'un empilements anisotrope de plans de graphène qui se forme sur une paroi suite à un craquage thermique d'hydrocarbures en phase gazeuse. En industrie, il est principalement utilisé dans le domaine de composites de carbone/carbone employés dans les disques de freinage en carbone, dans le domaine médical avec les prothèses et valves du cœur, et dans l'enrobage du combustible nucléaire dans des réacteurs à haute température (Bourrat et al., 2006).

Le dépôt chimique en phase gazeuse, couramment appelé CVD pour chemical vapor deposition et l'infiltration chimique en phase gazeuse ou CVI pour chemical vapour infiltration, sont les deux procédés industriels de formation de pyrocarbone les plus répandus. Ils sont réalisés à des températures allant de 900 à 1300 °C sur des larges gammes de pression à partir de mélanges de méthane, propane, éthane, acétylène, etc. (Thrower, 1984).

Dans le cadre de la cémentation gazeuse basse pression, le pyrocarbone est un sous-produit qui se dépose sur les parois des isolants thermiques des fours. En pilotes de laboratoire, il se forme directement sur les parois des réacteurs en silice (figure 1.6(a)) en quantité non négligeable (Mendiara et al., 2005). Il est ainsi nécessaire de tenir compte de sa formation dans les bilans de matière afin de réaliser une modélisation correcte de la cémentation gazeuse basse pression.





FIGURE 1.6 – Morphologie du pyrocarbone : (a) échantillon prélevé sur les parois d'un réacteur en silice suite à une expérience de pyrolyse d'acétylène réalisée dans cette étude et (b) images en microscopie électronique en transmission de l'échantillon de gauche

Benzinger et al. (1996) sont les premiers à démontrer que les réactions de dépôt de pyrocarbone correspondent à des réactions hétérogènes qui sont en compétition avec des réactions homogènes. Cette compétition est schématisée par :



FIGURE 1.7 – Compétition entre réactions homogènes et hétérogènes dans la formation du pyrocarbone (Benzinger et al., 1996)

Sur la figure 1.7, C_{Pc} est du carbone pyrolytique, A est un hydrocarbure gazeux qui ne participe pas directement à sa formation et B et C deux hydrocarbures gazeux qui y participent directement. L'hydrocarbure B est le réactif de deux réactions parallèles, celle qui produit l'hydrocarbure C et celle qui produit du pyrocarbone.

Bokros (1965, 1969) a défini quatre types de pyrocarbone en fonction de leur degré d'anisotropie et de graphitation : le pyrocarbone laminaire lisse, le laminaire rugueux, le laminaire sombre et l'isotropique. Reznik et Hüttinger (2002) ont proposé une autre classification qui se base sur les angles d'extinction et d'orientation observés par microscopie optique. La pertinence des classifications n'a pas d'importance particulière pour cette étude et c'est pourquoi une explication plus exhaustive des différences entre les classifications n'est pas fournie. Le point important à souligner est qu'il a été démontré que les conditions opératoires déterminent le type de pyrocarbone formé. En particulier, la température, le temps de passage et le rapport entre la surface de solide disponible pour le dépôt et le volume de gaz jouent un rôle important sur les réactions en phase gazeuse et donc sur la vitesse et la chime du dépôt (Becker et Hüttinger, 1998; Ziegler, 2004).

Deux approches de modélisation de la formation de pyrocarbone et de détermination des vitesses de dépôt sont présentées ci-dessous.

1.2.3.1 Approche pseudo-homogène

Ziegler (2004) a étudié le dépôt de pyrocarbone par CVD à haute température (de 900 °C à 1025 °C) et basse pression (2,7 kPa) sur des préformes fibreuses. L'auteure a fait l'hypothèse d'un modèle pseudo-homogène où le dépôt de carbone est supposé gazeux et occupant tout le volume du réacteur, ce qui lui a permis de s'affranchir des problèmes de description de la surface. Trois précurseurs sont supposés : l'acétylène, l'anthracène et le propyne; les réactions ne sont pas supposées simultanées, un seul précurseur est supposé à chaque fois. Les réactions de dépôt sont présentées dans le tableau 4.5. En admettant que la vitesse de réaction suit une loi d'Arrhénius d'ordre un par rapport à chaque précurseur, les vitesses massiques de dépôt ont pu être déterminées expérimentalement.

Ziegler a couplé les cinétiques de dépôt à un mécanisme homogène de pyrolyse de propane et a conduit des simulations en supposant un réacteur parfaitement agité. Les comparaisons entre simulations et expériences lui ont permis de conclure que le dépôt de pyrocarbone formé dans

Référence	Réaction	N° d'équation	Facteur pré-exponentiel	Énergie d'activation
Ziegler (2004)	$C_2H_2 \xrightarrow{k_1} 2C_{Pc} + H_2$	(1.10)	$2.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	167 kJ.mol^{-1}
	$ C_{14}H_{10} \longrightarrow 14C_{Pc} + 5H_2 $ $ p - C_3H_4 \xrightarrow{\mathbf{k}_3} 3C_{Pc} + 2H_2 $	(1.11) (1.12)	$3.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $1.98 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$	198 kJ.mol $360,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	$C_2H_2 \xrightarrow{\mathbf{k}_4} 2C_{Pc} + H_2$	(1.13)	$7{,}7\cdot10^{10}~{\rm s}^{-1}$	281 kJ.mol^{-1}
Ziegler-Devin et al. (2007)	$C_2H_4 \xrightarrow{\kappa_5} 2C_{Pc} + 2H_2$	(1.14)	$4,1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	281 kJ.mol^{-1}

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

TABLEAU 1.5 – Réactions de dépôt et paramètres cinétiques

ses travaux, le pyrocarbone laminaire lisse, ne pouvait être expliqué par des espèces aromatiques comme l'anthracène mais était dû à des petites espèces en C_2 ou C_3 . L'auteure a conclu qu'aucun des précurseurs à lui tout seul ne pouvait expliquer le dépôt ; il semblerait que ce dernier soit dû à des réactions simultanées impliquant divers précurseurs. Dans des travaux postérieurs, Ziegler-Devin et al. (2007) ont étudié la possibilité d'un dépôt simultané par plusieurs hydrocarbures légers. Des hypothèses simplificatrices leur ont permis de réduire à deux le nombre de précurseurs auxquelles ils s'intéressent : l'acétylène et l'éthylène. Les paramètres cinétiques sont présentés dans le tableau 4.5. Les résultats des simulations montrent une très bonne concordance avec les résultats expérimentaux, aussi bien pour la masse de pyrocarbone que pour les espèces aliphatiques et aromatiques.

1.2.3.2 Approche hétérogène

Une modélisation plus correcte et complète de formation du pyrocarbone nécessite de considérer des réactions élémentaires hétérogènes de surface. Becker et Hüttinger (1998) ont été les premiers à prendre en compte des réactions sur des sites actifs de surface modélisées par des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. Ces réactions ont été couplées à des réactions de décomposition thermique en phase gazeuse.

En général, deux types de sites de surface sont considérés pour modéliser le dépôt de pyrocarbone : les sites « bateaux » et les sites « zig-zag » (figure 1.8). La formation de pyrocarbone correspond à la formation d'un nouveau cycle à six atomes de carbone au niveau de ces configurations (Ziegler-Devin et al., 2013).



FIGURE 1.8 – Types de sites de surface (Ziegler-Devin et al., 2013)

Lacroix (2009) a supposé deux types de composés pouvant contribuer à la croissance de pyrocarbone : les HAP et les petites espèces radicalaires. Les HAP se lient au pyrocarbone par des interactions de type Van der Walls alors que l'ajout de petites espèces est similaire aux réactions gazeuses de croissance de composés aromatiques. Dans sa thèse, l'auteur s'est intéressé uniquement à la croissance par les petites espèces gazeuses. Les paramètres cinétiques ont alors été déterminés en utilisant l'approche proposée par Frenklach et Wang (1991b). Il s'agit d'une méthodologie qui permet de déterminer des paramètres cinétiques de réactions hétérogènes par

analogie avec les réactions en phase gazeuse. Cette approche repose sur le fait que la réactivité chimique des matériaux carbonés solides est localisée sur les sites carbonés de manière similaire à celle des espèces gazeuses correspondantes. Une réaction homogène type est alors choisie pour chaque réaction hétérogène. Par exemple, une réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un site de surface est équivalente à une réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une molécule de benzène par un radical (Ziegler-Devin et al., 2013).

Lacroix et al. (2010) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé de surface comportant 275 étapes élémentaires et 66 sites de surface. Le modèle a été couplé à un mécanisme homogène de pyrolyse de méthane. Des expériences ont été réalisées en réacteur parfaitement agité à basse pression et sur une plage de température allant de 900 à 1050 °C, avec des temps de passage de l'ordre de quelques secondes. Les comparaisons entre les simulations et les expériences montrent un bon accord.

Les mécanismes décrits jusqu'ici, la pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse, la production de suies et le dépôt de pyrocarbone, sont des phénomènes qui ont lieu avec et sans pièce métallique. Les paragraphes suivants décrivent les phénomènes qui ont lieu lorsque l'atmosphère gazeuse entre en contact avec la pièce à cémenter en acier.

1.2.4 Interactions entre l'atmosphère gazeuse et l'acier

Les interactions entre les hydrocarbures légers comme l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et le fer ont fait l'objet de diverses études. Les résultats concernant l'acétylène sont présentés ici.

Borgmann et al. (1986) ont montré qu'à pression réduite ($P < 10^{-1}$) et à 77 K, il y a chimisorption de l'acétylène en monocouche à hauteur de $2,1.10^{15}$ molecules.cm⁻². Une fois la monocouche remplie, l'acétylène continue à s'adsorber par physisorption en formant des couches supplémentaires, desquelles il peut se désorber. Pour des températures supérieures à 150 K, l'acétylène se décompose partiellement à la surface du fer et forme du méthane, de l'éthane et du dihydrogène (Alter et al., 1994; Yoshida et Somorjai, 1978). La présence de ces composés met en évidence la rupture de la liaison C-H et de la liaison C-C de l'acétylène. De nombreux auteurs ont identifié CH et CH₂ comme espèces intermédiaires de la dissociation d'acétylène à la surface du fer, CH étant le produit le plus abondant (Bhattacharya et Chesters, 1987; Seip et al., 1984). Seip et al. (1984) ont montré qu'une fois formées et exposées à une montée en température, ces espèces se décomposent et libèrent des molécules de H_2 dans la phase gazeuse (pics de désorption détectés à 490 K et 580 K), laissant deux atomes de carbone à la surface de l'acier. Des analyses menées par Grabke et al. (1977) ont permis de conclure que les atomes de carbone sont chimisorbés au niveau des sites quasi-interstitiels du plan Fe(100) (figure 1.9), ils sont encastrés entre quatre atomes de fer. Par ailleurs, ils ont démontré que bien que certains additifs de surface aient des effets marqués sur l'activité catalytique et la sélectivité, les atomes de carbone n'ont essentiellement qu'un effet de blocage de site. En d'autres termes, ils n'ont pas d'effet thermique ou vibrationnel sur l'adsorption de l'acétylène. En cas d'augmentation de la température, une diminution de la concentration superficielle en carbone est observée, elle s'explique par la diffusion du carbone au sein du métal (Arabczyk et al., 1993).

Remarque : Un cristal peut être coupé selon plusieurs plans qui, du fait de son anisotropie, vont présenter des propriétés différentes (Mustafa, 2011). Ces plans sont spécifiés en utilisant un ensemble de trois indices (a,b,c), nommés indices de Miller. Quelques exemples de plans sont illustrés sur la figure 1.9.



FIGURE 1.9 – Plans (100), (110) et (111) dans un cristal cubique (Mustafa, 2011)

Ryzhov et al. (2004) ont schématisé les phénomènes ayant lieu à la surface du fer dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression par le mécanisme présenté sur la figure 1.10. En accord avec le paragraphe précédent, les auteurs expliquent qu'il y a adsorption des molécules d'acétylène, puis dissociation de ces dernières pour donner des radicaux CH•. Cette dissociation serait due à la rupture de la liaison triple de l'acétylène qui s'explique par la présence de ses liaisons π faibles et par la formation des liaisons avec la surface du fer. Ces dernières sont favorisées par la présence des orbitales d non remplies des atomes de fer. Ensuite, les atomes d'hydrogène forment du dihydrogène et repartent dans la phase gazeuse.

$$C_{2}H_{2(gaz)} \rightarrow C_{2}H_{2(ads)} \xrightarrow{\text{catalyse}} CH + CH \xrightarrow{\text{catalyse}} C + C + H + H \longrightarrow H_{2(gaz)}$$

FIGURE 1.10 – Étapes de la réaction à la surface de l'acier (Ryzhov et al., 2004)

Malgré les nombreuses tentatives d'explication des phénomènes qui ont lieu, il n'existe pas de mécanisme détaillé de la réaction de surface. Très souvent, les auteurs déterminent des coefficients de transfert globaux entre l'atmosphère gazeuse et la surface de la pièce (cf. section 1.2.5.2). Une autre approche consiste à supposer des cinétiques globales de dissociation d'ordre un par rapport à l'acétylène pour déterminer des vitesses globales de réaction.

1.2.5 Diffusion dans les métaux

Une fois formé, le carbone diffuse au sein de la structure métallique qui est principalement constituée d'atomes de fer. Cette diffusion est d'une importance capitale pour le procédé de cémentation gazeuse basse pression puisque c'est l'étape qui va permettre à l'acier d'intégrer le carbone dans ses interstices; c'est cela qui va lui conférer la plupart de ses propriétés mécaniques. Quelques aspects théoriques sur la diffusion du carbone dans l'acier sont présentés ci-après.

1.2.5.1 Aspects théoriques

Les métaux se caractérisent par des structures cristallines denses. De ce fait, la diffusion au sein de tels réseaux, nommée diffusion réticulaire ou *lattice diffusion* en anglais, peut avoir lieu uniquement grâce à la présence de défauts cristallins (Balogh et Schmitz, 2014). Ces derniers correspondent à des interruptions de la périodicité du cristal et peuvent se classer en quatre types : les défauts ponctuels, linéaires, planaires et volumiques. Le tableau 1.6 présente quelques exemples tirés de Girao (2018).

Défauts ponctuels	Défauts linéaires	Défauts planaires	Défauts volumiques
Lacunes Défauts interstitiels Défaut de Frenkel Défauts substitutifs	Dislocations de type « coin » Dislocations de type « vis »	Joints de grains Défauts d'empilement Plan d'antiphase	Précipités Pores

TABLEAU 1.6 – Classification des défauts cristallins

Parmi ces différents défauts, la diffusion réticulaire est souvent due à la présence de défauts ponctuels interstitiels ou substitutifs, lesquels sont illustrés sur la figure 1.11 (Heitjans et Kärger, 2006). Lors de la diffusion substitutive, les atomes qui diffusent viennent occuper la place des atomes du réseau dans lequel ils diffusent. Quant à la diffusion interstitielle, elle a lieu lorsque les atomes diffusent à travers les interstices du réseau cristallin par des sauts successifs. C'est le cas de la diffusion des atomes de carbone dans le fer.



FIGURE 1.11 – Exemples de diffusion : (a) de substitution et (b) interstitielle

Les sauts successifs et l'occupation des sites interstitiels entraînent la déformation du réseau cristallin. Plus l'atome qui diffuse est gros et plus l'énergie nécessaire pour surmonter cette déformation est importante. C'est pourquoi seuls les atomes de petite taille, tel l'atome de carbone, dont la taille est trente fois plus petite que l'atome de fer, peuvent effectuer ces sauts et cela uniquement sous l'effet de l'agitation thermique.

Des relations permettant de calculer la cinétique des sauts ont été établies en adoptant la théorie de l'état de transition par le biais d'un certain nombre d'hypothèses détaillées par Vineyard (1957). Le détail du modèle physique adopté pour modéliser l'échelle atomique n'a pas d'intérêt particulier pour cette étude. En revanche, les relations mathématiques décrivant la cinétique de diffusion à l'échelle macroscopique sont explicitées ci-après.

1.2.5.2 Lois de Fick

En 1855, Fick établit les célèbres lois qui permettent de décrire la diffusion à échelle macroscopique (Fick, 1855). La première loi de Fick permet d'exprimer le flux d'atomes qui diffuse en présence d'un gradient de concentration :

$$J_i = -DC\nabla x_i \tag{1.15}$$

avec J_i le flux de l'espèce *i* qui diffuse, *D* le coefficient de diffusion de l'espèce *i*, *C* la concentration totale du mélange, x_i la fraction molaire de l'espèce *i* dans le mélange et ∇ l'opérateur gradient. Le signe négatif illustre le fait que le flux d'atomes va des zones les plus concentrées vers les moins concentrées, donc dans le sens inverse du gradient de concentration. À pression constante, la première loi de Fick peut être exprimée par l'expression :

$$J_i = -D\nabla C_i \tag{1.16}$$

où C_i est la concentration de l'agent qui diffuse.

La deuxième loi de Fick exprime l'accumulation temporelle de l'espèce qui diffuse à partir d'un bilan de matière et des équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i = \nabla \cdot (D\nabla C_i) \tag{1.17}$$

où t correspond au temps et ∇ · désigne la divergence de la concentration.

Dans les lois de Fick, le coefficient de diffusion D permet de relier le flux de diffusion au gradient de concentration afin de quantifier la diffusion à l'échelle macroscopique. Le lien entre le coefficient de diffusion et le déplacement chaotique des particules a été expliqué au début du xx^{e} siècle par Einstein et Smoluchowski (Einstein, 1905; Smoluchowski, 1906).

Coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite

Le coefficient de diffusion est un paramètre qui dépend de la température et qui est généralement exprimé par une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{1.18}$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Dans le cas de la cémentation gazeuse basse pression, le coefficient de diffusion correspond au coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite (allotrope du fer stable aux températures de cémentation gazeuse basse pression) et il est noté D_C dans la suite de ce manuscrit. De nombreuses expressions obtenues à partir d'observations expérimentales sont disponibles dans la littérature. Le tableau 1.7 regroupe certaines expressions permettant d'illustrer la variété des relations existantes. Certains auteurs considèrent que le coefficient de diffusion est fonction uniquement de la température, alors que d'autres auteurs proposent des expressions qui dépendent également de la concentration en carbone (Asimow, 1964; Wells et al., 1950). En outre, il n'y a pas encore d'unanimité sur le type de dépendance ; certaines expressions considèrent une dépendance linéaire alors que d'autres une dépendance exponentielle.

N° d'équation	Coefficient de diffusion	Référence
(1.19)	$D_C(T) = 0.668 \exp\left(-\frac{157000}{R_1 T}\right)$	Smith (1964)
(1.20)	$D_C(T,\omega_C) = 1,43 \exp\left(-\frac{-19900}{T}\right) (1 - 23,2\omega_C) \exp\left(0,242\omega_C \exp\left(\frac{-6790}{T}\right)\right)$	$\begin{array}{c} \text{Collin et al.} \\ (1972) \end{array}$
(1.21)	$D_C(T,\omega_C) = (0.07 + 0.06\omega_C) \exp\left(-\frac{32000}{R_2T}\right)$	Goldstein et Moren (1978)
(1.22)	$D_C(T,\omega_C) = 0.47 \exp(-1.6\omega_C) \exp\left(-\frac{37000 - 6600\omega_C}{R_2 T}\right)$	$\begin{array}{c} \text{Tibbetts} \\ (1980) \end{array}$
(1.23)	$D_C(T) = 2.5.10^{-1} \exp\left(-\frac{140000}{R_1 T}\right)$	$\begin{array}{c} \text{Tao et al.} \\ (2017) \end{array}$

TABLEAU 1.7 – Coefficients de diffusion de la littérature

où D_C est le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite (cm².s⁻¹), ω_C est la teneur massique en carbone, T est la température (K), R_1 est la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹ et R_2 est la constante des gaz parfaits en cal.mol⁻¹.K⁻¹

Dans le cadre de cette thèse, seule la cémentation des aciers carbonés ou faiblement alliés, c'est-à-dire des aciers composés principalement de fer et de carbone, est étudiée. Ainsi, l'influence des éléments d'alliage sur la diffusion du carbone ne fait pas partie de ce travail, même si les éléments d'alliage présents dans l'acier ont un impact non négligeable sur la diffusion du carbone (Karabelchtchikova, 2007). En effet, ces différents composants interagissent avec le carbone; si ces interactions sont positives, le coefficient de diffusion diminue, alors que si elles sont négatives, elles vont favoriser la diffusion. Ces interactions doivent donc être prises en compte et modélisées dans le cas de la cémentation des aciers fortement alliés.

Conditions initiale et aux limites

La 2^{ème} loi de Fick est une équation aux dérivées partielles (EDP) qui nécessite de définir des conditions initiales et aux limites pour sa résolution. La condition initiale correspond à la concentration en carbone dans le métal à l'instant $t = t_0$. Les conditions aux limites sont des équations qui ne sont valables que sur les bords du domaine spatial considéré. Pour des EDP d'ordre deux, telle la 2^{ème} loi de Fick, ces équations peuvent être de trois types : des conditions de Neumann, de Dirichlet ou de Robin. Les conditions de Dirichlet consistent à fixer la valeur de la variable dépendante le long de la frontière du domaine alors que les conditions de Neumann y spécifient le flux (dérivée spatiale de la variable dépendante). Les conditions de Robin imposent une relation linéaire entre la variable dépendante et sa dérivée; il s'agit d'une combinaison pondérée d'une condition aux limites de Dirichlet et d'une condition aux limites de Neumann.

La qualité du modèle de diffusion dépend principalement de la condition à la frontière entre le gaz et le solide (Semenov et al., 2013). Les conditions aux limites les plus rencontrées dans la littérature sont présentées ci-dessous.

Puisque les phénomènes qui se produisent à l'interface ne sont pas entièrement élucidés (section 1.2.4), certains auteurs contournent la nécessité d'une cinétique détaillée de surface au moyen d'une condition de Neumann définie à partir d'un coefficient paramétrique global β (Smirnov et al., 2017) :

$$-D_C \frac{\partial C(0,t)}{\partial y} = \beta [C_{atm} - C(0,t)]$$
(1.24)

où y est la direction de la diffusion du carbone, C(0,t) est la concentration en carbone à la surface de la pièce au temps t, et C_{atm} est le potentiel de carbone.

Le coefficient β est un coefficient global qui permet de décrire la vitesse de transfert en regroupant un ensemble de phénomènes comme le transfert externe et la réaction de surface. Il s'agit d'un paramètre qui doit être déterminé expérimentalement et qui dépend de la composition de l'atmosphère, de la température et du potentiel carbone, entre autres (Smirnov et al., 2017).

Le potentiel carbone correspond à la concentration en carbone à la surface de la pièce métallique lorsqu'elle est en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse (Zajusz et al., 2014). Généralement, ce paramètre est utilisé en cémentation gazeuse atmosphérique. Le procédé est alors contrôlé par le potentiel carbone (Khan, 2008) à travers l'équilibre chimique de la réaction de Boudouard (équation 1.25). Cet équilibre dépend naturellement de l'activité du carbone, qui elle même peut être liée au potentiel carbone (Bensabath, 2017).

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \tag{1.25}$$

D'après Semenov et al. (2013) et Smirnov et al. (2017), en cémentation gazeuse basse pression, la saturation de la pièce est très rapide et une fine couche de dépôt carboné se forme à sa surface. La dissociation de cette couche, qui serait en équilibre avec la pièce métallique et dont la composition dépend du type d'acier et des éléments qui le composent, fournirait le carbone à l'acier. Ainsi, d'après les auteurs, le potentiel carbone peut être défini par rapport à cette couche et sa valeur dépend uniquement de la composition de la pièce et est proche de la solubilité maximale du carbone dans l'austénite. Ainsi, la relation 1.24 traduit le fait que c'est la différence entre le potentiel carbone de la couche carbonée et la concentration à la surface de la pièce qui serait la force motrice du transfert de carbone. Plus la concentration à la surface se rapproche de C_{atm} , plus le transfert est lent et lorsque $C(0,t) = C_{atm}$, le transfert est nul.

Kula et al. (2014) proposent une condition aux limites de Dirichlet (équation 1.26). Tout comme Smirnov et al. (2017), les auteurs supposent que la saturation de la pièce est instantanée et qu'une fine couche de dépôt carboné se forme à la surface. Cette dernière fonctionnerait alors comme un réservoir de carbone et la concentration à la surface de la pièce serait constante et égale à C_{max} , limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température de travail, jusqu'à ce que le réservoir soit consommé.

$$C(0,t) = C_{max} \tag{1.26}$$

D'autres auteurs soutiennent que l'équilibre à la surface de la pièce n'est jamais atteint en cémentation gazeuse basse pression (Khan, 2008; Wei et al., 2013). La relation 1.27 peut alors

être utilisée :

$$-D\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = J \tag{1.27}$$

où J correspond au flux de carbone qui arrive par unité de surface de la pièce. Il est difficile de déterminer J à chaque instant et c'est pourquoi ce dernier est souvent supposé constant. Il est alors considéré égal au flux moyen sur l'ensemble du procédé (Wei et al., 2013) :

$$J = \frac{\int_{0}^{z_{f}} f(z)}{At_{b}} dz$$
 (1.28)

avec f(z) la concentration en carbone en fonction de la profondeur z, z_f la profondeur à laquelle la concentration finale en carbone est égale à la concentration initiale de carbone dans la pièce, A la surface du métal et t_b le temps total d'enrichissement.

1.3 Modélisation et optimisation de la cémentation gazeuse basse pression

Après avoir présenté les phénomènes individuellement, le but est d'illustrer leur couplage dans le procédé de cémentation et de présenter les approches adoptées par les différents auteurs. Cette partie est ainsi consacrée à la présentation des travaux de modélisation et d'optimisation du procédé de cémentation gazeuse basse pression de la littérature.

1.3.1 Modélisation de la cémentation gazeuse basse pression

Peu d'auteurs se sont intéressés à la modélisation de la cémentation gazeuse basse pression dans son intégralité. En effet, lorsque le procédé est étudié, la plupart d'entre eux se focalise sur la phase solide et la diffusion du carbone au sein de la pièce métallique. Ainsi, l'étude de la phase gazeuse est souvent omise ou réduite à la présence de l'hydrocarbure donneur de carbone.

Wei et al. (2013) ont modélisé la cémentation gazeuse basse pression en considérant uniquement l'acier et la diffusion du carbone au sein de ce dernier. Les aciers étudiés sont des aciers alliés contenant du nickel, du chrome, du molybdène et du carbone dans des proportions variées (aciers type 93xx, 86xx, 51xx, 43xx et 10xx dans la norme AISI). Les auteurs ont réalisé des simulations à l'aide du logiciel CarbTool[©] qui modélise la diffusion dans la pièce à l'aide de la $2^{\text{ème}}$ loi de Fick. La condition à la limite supérieure est le flux de carbone arrivant à la surface et elle est fixée par l'utilisateur. Les auteurs ont considéré ici un flux constant lors de chaque phase d'enrichissement. Ce flux moyen a été déterminé expérimentalement par la relation 1.28. La solubilité maximale du carbone dans l'acier est déterminée par le logiciel ThermoCalc afin de s'assurer que sa valeur ne soit pas dépassée. En effet, CarbTool[©] ne modélise pas la formation de dépôts carbonés, lesquels se forment si la saturation est atteinte à la surface, mais qu'il continue à y avoir apport de carbone. Les résultats montrent quelques écarts entre les simulations et les expériences. Ceci est dû au fait qu'en réalité le flux n'est pas constant d'un cycle à un autre. Les auteurs ont conclu que l'approche adoptée peut être utilisée comme référence mais les résultats ne seront pas précis.

Zajusz et al. (2014) ont modélisé la cémentation gazeuse basse pression des aciers doux. Ils ne considèrent aucune réaction en phase gazeuse et utilisent le modèle de Darken pour la diffusion (Darken, 1948). Ce dernier consiste à adopter une approche plus générale que celle de Fick et considérer les gradients de potentiels chimiques comme force motrice de la diffusion. La condition à la limite entre la pièce et l'atmosphère gazeuse utilisée est la relation 1.24, avec un coefficient β constant entre les différents cycles. Leur modèle a été implémenté sous le logiciel MATLAB et les simulations montrent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux de Kula et al. (2005).

Yada et Watanabe (2013) ont considéré une phase gazeuse et une phase solide en accordant une attention particulière à leur interaction. La phase gazeuse est réduite aux seules espèces intervenant dans les phénomènes de surface (réactions 1.29 et 1.30), c'est-à-dire l'acétylène et l'hydrogène. Aucune réaction homogène n'est considérée en phase gazeuse. Les auteurs utilisent un modèle CFD (*Computational Fluid Dynamic*) afin de décrire l'hydrodynamique de la phase gazeuse et la diffusion du carbone dans le solide. Cette dernière est modélisé à l'aide de la 2^{ème} loi de Fick. La seule réaction supposée dans le modèle est la réaction de surface, qui est supposée d'ordre un par rapport à l'acétylène.

$$C_2H_{2,(g)} + Fe_{(s)} \to Fe_{(s)} + 2C * + H_{2,(g)}$$
 (1.29)

$$Fe_{(s)} + 2C * \to Fe_{(s)} + 2C_{(fe)} \tag{1.30}$$

Ici (g) désigne un gaz, (s) une espèce solide, (fe) une espèce qui a intégré l'acier et * une espèce adsorbée. La constante cinétique de la réaction est déterminée à partir de données expérimentales sur la concentration en dihydrogène, lequel est supposé être produit uniquement par la réaction de surface. Cette dernière est utilisée dans les conditions aux limites à l'interface fluide-solide. Le modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux (concentration de la phase gazeuse et profil de carbone dans l'acier) pour une température de 930° C, des pressions de 250 et 1333 Pa, et une fraction molaire d'entrée d'acétylène de 20 %.

Buchholz et al. (2010) ont été les premiers à modéliser et simuler une phase gazeuse réactive couplée à une cinétique de réaction de surface et de diffusion. Le mécanisme en phase gazeuse est un mécanisme réduit qui comprend dix espèces et 14 réactions. Il ne tient pas compte de la formation individuelle des HAP mais regroupe tous les hydrocarbures plus lourds que le benzène dans la catégorie des suies. Un tel mécanisme a été développé afin de pouvoir effectuer des calculs de CFD. Les paramètres cinétiques ont été obtenus à partir d'expériences réalisées en réacteur parfaitement agité à des températures comprises entre 600 et 1100 °C et des pressions allant de 0,5 à 1 kPa. Les paramètres cinétiques de la réaction de surface proviennent des travaux de Sauerborn (2008). Le modèle permet de prédire la teneur en carbone de l'acier et les rendements des principaux composants de la phase gazeuse dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression.

1.3.2 Optimisation de la cémentation gazeuse basse pression

Très peu d'auteurs se sont intéressés à l'optimisation mathématique du procédé de cémentation gazeuse basse pression. Derevyanov et al. (2017) sont les premiers à proposer un algorithme de résolution du problème d'optimisation. Leur modèle considère uniquement la phase solide et se base sur la résolution de la 2^{ème} loi de Fick en considérant comme condition aux limites la relation 1.24. Le coefficient de transfert de matière et du potentiel carbone sont déterminés à partir de résultats expérimentaux. Les auteurs s'intéressent dans un premier temps au problème de minimisation du temps total de cémentation, puis au problème de précision maximale, c'està-dire le problème qui cherche à minimiser l'écart entre le profil de carbone souhaité et celui obtenu dans la pièce. Les variables de décision correspondent aux durées des phases d'enrichissement et de diffusion et l'algorithme de résolution est basé sur la méthode AOM (*alternance optimization method* (Rapoport, 2000)). Les résultats montrent que le temps total du procédé peut être réduit significativement.

1.4 Influence des conditions opératoires sur les produits de la pyrolyse et la qualité des pièces cémentées

Cette section présente les résultats de différentes études théoriques et expérimentales sur la pyrolyse d'acétylène et le procédé de cémentation gazeuse basse pression. Le but est de mettre en évidence les paramètres opératoires les plus influents sur la production de suies et HAP et la qualité des pièces métalliques.

1.4.1 Conditions opératoires et formation des suies et des HAP

Sanchez a étudié l'effet de la température, du temps de passage et de la concentration de l'acétylène sur la production des HAP et des suies en réacteur tubulaire (Sánchez et al., 2013, 2012). Les auteurs travaillent à pression atmosphérique, en milieu dilué. Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration d'acétylène en entrée s'accompagne d'une augmentation du rendement en suies et HAP. Par ailleurs, des expériences menées entre 800 et 950 °C et des temps de passage compris entre 1,28 et 3,88 s ont montré que l'influence du temps de passage sur la formation de HAP est dépendante de la température. Pour des températures de 850 et 900 °C, une augmentation du temps de passage entraîne une augmentation de la production de HAP. À plus basse température, de l'ordre de 800 °C, la production de HAP présente un maximum en fonction du temps de passage. Les auteurs supposent qu'à des temps de passage élevés, les HAP légers se transforment en suies ou en HAP plus lourds qu'ils n'ont pas quantifiés. Pour une température de 950 °C, la quantité des HAP est plus faible alors que la quantité de suies produites est importante. Les auteurs expliquent cela par le fait que des températures élevées favorisent la transformation des HAP en suies. Les auteurs ont aussi mis en évidence que les HAP se trouvent davantage adsorbés sur les suies plutôt que sur les parois du réacteur ou présents en phase gazeuse. Par ailleurs, ils soulignent l'importance de considérer la toxicité globale et non pas seulement la quantité des HAP produite, car les deux n'évoluent pas nécessairement dans le même sens. En effet, certains HAP sont plus toxiques que d'autres et présentent un facteur équivalent de toxicité (FET) plus élevé. Le FET est un paramètre qui permet de définir la toxicité realtive des HAP; le BaP qui est cancérogène avéré se fait attribuer un FET de un alors que les HAP non cancérogènes se font attribuer un FET nul (Nisbet et Lagoy, 1992).

Ruiz et al. (2007) ont étudié l'influence de la température, du temps de passage et de la concentration de l'acétylène sur la formation de suies. La plage de température étudiée s'étale entre 1000 et 1200 °C, pour des temps de passage allant de 1,3 à 3 s et des concentrations en acétylène de 1,5 % et 5 %. Les expériences ont été menées sur des réacteurs tubulaires en silice. Les résultats montrent qu'une augmentation de la température, du temps de passage et de la

concentration initiale d'acétylène s'accompagnent d'une augmentation de la formation des suies.

1.4.2 Conditions opératoires et cémentation des pièces

Plusieurs auteurs ont observé la formation d'une couche de carbures (dépôt de composés carbonés et métalliques) et de pyrocarbone à la surface des aciers alliés et doux respectivement, après les étapes d'enrichissement (Kula et al., 2005; Ryzhov et al., 2004; Smirnov et al., 2017). Ryzhov et al. (2004) et Smirnov et al. (2017) soutiennent que si elle se forme, c'est la concentration en carbone de la couche de carbures qui joue un rôle décisif sur la cinétique du procédé et non pas la teneur en carbone de l'atmosphère gazeuse. Autrement dit, ce serait la dissociation des carbures qui fixerait la vitesse du transfert de matière. Kula et al. (2005) ont conduit des cémentations sur des aciers doux (C20) et alliés (20CrMnTi5-4-1) et ils ont comparé les résultats expérimentaux à des simulations effectuées à partir d'un modèle qui néglige la formation des couches carbonées. Les simulations ont permis de tirer des conclusions différentes en fonction de l'acier étudié : pour les aciers doux, le fait de négliger la couche de pyrocarbone n'entraîne pas des écarts importants entre simulations et expériences, alors que pour des aciers fortement alliés, la non modélisation de la couche de carbures conduit à des écarts significatifs. Cela illustre le fait que des phénomènes de nature et de cinétique différentes ont lieu en fonction du degré d'alliage des aciers. Les auteurs soulignent le danger potentiel de la formation de carbures puisqu'elle empêche le renouvellement du carbone à la surface, ce qui empêche le contrôle du procédé de cémentation. Les auteurs mettent en avant l'importance d'un choix judicieux des durées des phases d'enrichissement afin de ne pas continuer l'apport de carbone alors que la solubilité dans l'austénite est atteinte.

Antes (2005) a déterminé une relation permettant de calculer le débit d'alimentation de l'hydrocarbure pendant les phases d'enrichissement à partir d'un coefficient de dissociation calculé expérimentalement. Le débit théorique Fr_T nécessaire est d'abord calculé d'après la formule :

$$Fr_T = \frac{A_A e_c \bar{\omega}_C \rho_A V_M}{100 t_b m_C} \tag{1.31}$$

où A_A est la surface de la pièce, e_c est l'épaisseur de cémentation, $\bar{\omega}_C$ est la teneur moyenne (%) de carbone dans l'acier, calculée en supposant un gradient linéaire de carbone, ρ_A est la masse volumique de l'acier, V_M est le volume molaire des gaz dans les conditions standard, t_b est la durée d'enrichissement et m_C la masse de carbone disponible par mole d'agent de cémentation. Ce débit théorique suppose que tout l'hydrocarbure se dissocie à la surface de la pièce. Pourtant, en réalité, la dissociation n'est pas totale. Le coefficient de dissociation c_{diss} est alors déterminé expérimentalement en comparant la pression partielle d'hydrocarbure lorsqu'il n'y a pas réaction de surface et en présence de la pièce métallique. Le flux conseillé d'hydrocarbure Fr_A est alors donné par l'équation :

$$Fr_A = \frac{Fr_T}{c_{diss}} \tag{1.32}$$

Wołowiec-Korecka et al. (2019) soulignent l'importance du bon choix du débit d'alimentation de l'hydrocarbure pendant les phases d'enrichissement. En effet, un débit trop faible d'hydrocarbure conduit à une couche cémentée non uniforme et un débit trop important conduit à la formation de dépôts carbonés dans le four, ce qui augmente le nombre d'opérations de maintenance (Herring, 2012). Une nouvelle approche consistant à adapter le débit en hydrocarbure lors de chaque phase d'enrichissement au lieu de travailler à débit constant a été proposée. Le débit de chaque phase est calculé d'après la méthode de Antes (2005), mais au lieu de considérer la quantité totale de carbone nécessaire pour l'ensemble du procédé, les auteurs tiennent compte de la quantité de carbone adsorbée lors de chaque étape d'enrichissement. Il a été démontré que cette approche permet d'obtenir des pièces de même qualité que l'approche classique, tout en réduisant la consommation d'hydrocarbure.

Zajusz et al. (2014) ont réalisé une étude paramétrique à partir de résultats de simulations du modèle présenté en 1.3.1. Les paramètres qu'ils ont étudiés sont la durée des phases d'enrichissement et de diffusion ainsi que la pression partielle en acétylène. Les sorties de leur modèle correspondent à la durée totale d'enrichissement, la durée totale du procédé et le profil de carbone dans la pièce. Quelques conclusions qualitatives peuvent être tirées de leur étude :

- fixer des phases d'enrichissement de durée plus courte conduit à une durée totale d'enrichissement plus courte, mais à un plus grand nombre de cycles et une durée totale de procédé plus longue,
- pour des durées de phase d'enrichissement égales, plus la concentration à la surface après chaque phase de diffusion est importante et plus le nombre de cycles nécessaires afin d'atteindre le contenu de carbone désiré est important,
- pour des procédés à un seul cycle, des faibles pressions partielles en réactif conduisent à un temps total d'enrichissement et des durées totales plus importantes,
- des cémentations réalisées avec un nombre de cycles et des durées de phase d'enrichissement et diffusion différents peuvent conduire à des profils de carbone pratiquement identiques.

1.5 Conclusions

Ce premier chapitre est consacré à la synthèse de l'état de l'art sur la cémentation gazeuse basse pression, sur la modélisation des différents phénomènes mis en jeu, et sur l'optimisation du procédé. Il a permis de mettre en évidence la complexité du procédé qui fait intervenir des réactions homogènes et hétérogènes, le transfert des espèces en phase gazeuse à la surface de l'acier et la diffusion des espèces dans la matrice solide. Les mécanismes ayant lieu en phase gazeuse et en phase solide ont fait l'objet de plusieurs études et sont bien documentés, cependant, le couplage entre les deux qui se fait par le biais de mécanismes hétérogènes n'est pas clair. Pour contourner le problème, certains auteurs définissent des coefficients globaux permettant de quantifier le transfert de carbone entre les phases gazeuse et solide. D'autres auteurs déterminent plutôt des vitesses globales de la réaction de surface en supposant une forme simplifiée de celle-ci.

Le rôle de différents paramètres opératoires comme la température, la pression et le temps de passage sur la phase gazeuse a été présenté, ainsi que l'importance du débit d'alimentation en hydrocarbure et des durées d'enrichissement et diffusion sur la qualité et le profil final de carbone dans les pièces cémentées. Les considérations exposées ici ont été prises en compte dans l'établissement du modèle complet de la cémentation gazeuse basse pression (chapitre 2) et dans la formulation du problème d'optimisation (chapitre 5).

Chapitre 2

Modélisation des fours de cémentation gazeuse basse pression

Sommaire

2.1	Intro	oduction	1	35
2.2	Méc	anisme	cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse	35
	2.2.1	Simplifi	cation du mécanisme de pyrolyse d'acétylène	35
		2.2.1.1	Méthodes de simplification	36
		2.2.1.2	Application des méthodes de simplification au mécanisme de pyrolyse d'acétylène	39
	2.2.2	Cinétiqu	ue des réactions homogènes en phase gazeuse	41
		2.2.2.1	Réactions simples	42
		2.2.2.2	Réactions à trois corps	43
		2.2.2.3	Réactions dépendantes de la pression	43
2.3	Mod	lélisatio	n des suies	45
	2.3.1	Nucléat	ion	46
		2.3.1.1	Vitesse de nucléation	46
		2.3.1.2	Terme source de nucléation	47
	2.3.2	Coagula	tion	47
		2.3.2.1	Régime moléculaire libre	49
		2.3.2.2	Régime continu	50
		2.3.2.3	Régime de transition	51
	2.3.3	Croissa	nce de surface par réactions avec la phase gazeuse	51
		2.3.3.1	Vitesses des réactions de croissance de surface	52
		2.3.3.2	Terme source de croissance de surface	53
2.4	Mod	lélisatio	n du pyrocarbone	53
2.5	Inte	ractions	fluide-solide	53
	2.5.1	Bilan m	assique dans la couche limite fluide-solide	53
	2.5.2	Adsorpt	ion et réaction de surface	55
2.6	Diff	usion du	carbone dans l'acier	56
2.7	Disc	rétisatio	on des équations aux dérivées partielles	57

Chapitre 2. Modélisation des fours de cémentation gazeuse basse pression

2.8	Moo	lèles des réacteurs	60
	2.8.1	Réacteur parfaitement agité	61
	2.8.2	Réacteur piston	63
2.9	Moo	lèle hybride de la cémentation gazeuse basse pression	64
	2.9.1	Conditions et temps de transition	65
	2.9.2	Fonctions de transition	66
2.1	0 Con	clusions	67

2.1 Introduction

Le présent chapitre a pour but de détailler la formulation des relations mathématiques utilisées pour modéliser le procédé de cémentation gazeuse basse pression dans son ensemble. Le point de départ est un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse qui est complété par un modèle de formation de suies, par une réaction de formation de carbone pyrolytique (ou pyrocarbone), par des phénomènes hétérogènes ayant lieu à la surface des pièces à cémenter et par la diffusion du carbone dans la pièce métallique.

Dans un premier temps, les expressions décrivant la cinétique des réactions homogènes de pyrolyse d'acétylène sont présentées et une méthodologie de simplification de mécanismes cinétiques est exposée (section 2.2). En effet, le mécanisme sélectionné pour modéliser la pyrolyse d'acétylène est un mécanisme détaillé ayant des centaines d'espèces et de réactions. La résolution du système différentiel correspondant est alors coûteuse en temps de calcul, surtout lorsque le modèle établi est intégré dans un algorithme d'optimisation, ce qui est un des objectifs de ce travail. En vue de cela, le nombre d'espèces gazeuses dans le système est réduit.

Les modèles mathématiques permettant de prédire la formation des suies et du pyrocarbone sont ensuite exposés (sections 2.3 et 2.4 respectivement), suivis des relations décrivant les interactions entre la phase gazeuse et la phase solide (section 2.5), ainsi que la diffusion du carbone dans l'actier (section 2.6).

Le système différentiel qui en résulte comporte des équations différentielles partielles (EDP) et leur résolution est réalisée à l'aide de la méthode des lignes, qui est exposée en section 2.7.

La section 2.8 présente une description des modèles de réacteurs utilisés et les bilans de matière qui sont établis.

Enfin, le modèle complet de cémentation gazeuse basse pression est présenté dans la section 2.9 en tenant compte du caractère hybride du procédé, c'est-à-dire en considérant les étapes d'enrichissement et les étapes de diffusion ainsi que le passage d'un mode du système à l'autre.

2.2 Mécanisme cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse

2.2.1 Simplification du mécanisme de pyrolyse d'acétylène

Le mécanisme cinétique utilisé pour la modélisation de la pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse est le mécanisme détaillé de 1255 réactions et 363 espèces proposé par Bensabath (2017). Il permet de prédire les ordres de grandeur et les tendances des 16 HAP de l'US EPA, espèces clés de cette étude. Cependant, sa taille impose des temps de calcul importants associés à la résolution du système différentiel, en particulier lorsqu'il est intégré dans un algorithme d'optimisation. En vue de cela, une étape préliminaire visant à diminuer la taille du mécanisme cinétique est réalisée.

Deux termes sont souvent utilisés indistinctement dans la littérature pour parler des méthodes visant à diminuer le temps de calcul des mécanismes : simplifications et réductions. Cependant, une différence est à faire (Coles, 2011; Silva, 2017). En effet, les simplifications, souvent qualifiées de squelettiques de par le nom des mécanismes obtenus, sont appliquées à des mécanismes détaillés et visent à identifier et éliminer les espèces et les réactions redondantes. Les réductions, quant à elles, souvent appliquées à des mécanismes déjà simplifiés, consistent à diminuer la raideur du système d'équations différentielles par des approximations d'équilibre et des équations de recombinaison.

2.2.1.1 Méthodes de simplification

Les méthodes de simplification se divisent en deux types en fonction de l'objectif recherché (figure 2.1) : élimination des espèces ou élimination des réactions redondantes.



FIGURE 2.1 – Méthodes squelettiques de simplification de mécanismes

Dans cette étude, la séquence de simplification suivante a été employée : d'abord application de la méthode *Directed Relation Graph Analysis with Error Propagation* (DRGEP) suivie de la méthode *Directed Relation Graph with Path Flux Analysis* (DRGPFA) et finalement application d'une analyse de sensibilité. Il s'agit de méthodes locales et par conséquent la validité des mécanismes simplifiés obtenus n'est garantie que dans des conditions opératoires spécifiques. Les fondements théoriques des diverses méthodes utilisées sont présentés ci-dessous.

Méthode DRG

Les méthodes DRGEP et DRGPFA sont des variantes de la méthode *Directed Relation Graph Analysis* (DRG). Ainsi, il semble pertinent de commencer par expliquer le principe de cette dernière.

La méthode DRG a été développée par Lu et Law (2005) suite aux travaux de visualisation de Bendtsen et al. (2001). Elle représente les mécanismes cinétiques à l'aide de graphiques, où les espèces sont des nœuds et les arêtes dirigées des graphiques représentent les dépendances. Un exemple est présenté sur la figure 2.2. Les flèches indiquent la direction de la dépendance d'une espèce par rapport à une autre; sur l'exemple ci-contre, l'espèce A dépend de l'espèce B, l'espèce C dépend de l'espèce B et les espèces B et D dépendent l'une de l'autre.

La méthode DRG est basée sur une estimation des couplages directs entre les différentes espèces afin de déterminer celles qui peuvent être retirées avec un impact minimal sur les espèces



FIGURE 2.2 – Exemple de chemin réactionnel

d'intérêt, nommées espèces cibles. En d'autres termes, l'importance d'une espèce est déterminée par l'impact de son élimination sur les espèces cibles. Le mécanisme squelettique est alors obtenu en éliminant les espèces d'impact négligeable et les réactions dans lesquelles elles interviennent. La quantification de l'impact d'une espèce non cible sur une espèce cible se fait grâce au coefficient DIC (*direct influence coefficient*).

Soit A une espèce cible et B une espèce non cible ayant un lien direct avec A, c'est-à-dire qu'elles apparaissent toutes les deux simultanément dans la même réaction. Le coefficient DIC de l'espèce B par rapport à l'espèce A est calculé par l'expression suivante :

$$\operatorname{DIC}_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{II} |\gamma_{i,A} q_i \delta_{i,B}|}{\sum_{i=1}^{II} |\gamma_{i,A} q_i|}$$
(2.1)

$$\delta_{i,B} = \begin{cases} 1 \text{ si la i}^{\grave{e}me} \text{ réaction fait intervenir l'espèce B} \\ 0 \text{ sinon} \end{cases}$$
(2.2)

où $\gamma_{i,A}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la réaction *i* et q_i est la vitesse de la réaction *i*. Le coefficient DIC_{AB} est ainsi le rapport entre la vitesse absolue de production de l'espèce A par les réactions faisant intervenir l'espèce B et la vitesse absolue globale de production de l'espèce A.

De manière concrète, pour une espèce non cible B, le DIC sur les espèces cibles avec lesquelles B a un lien direct est calculé et la valeur maximale de ces DIC est déterminée. Si cette valeur est supérieure à un seuil noté ε , alors l'influence de l'espèce B sur la vitesse de production des espèces cibles est non négligeable. Si la valeur est inférieure au seuil ε , alors l'espèce B a un impact négligeable sur les espèces cibles. Dans le cas où l'espèce B est gardée dans le mécanisme, elle devient une pseudo espèce cible. Les DIC des espèces non cibles en lien direct avec B sont alors calculés et comparés au seuil. Les espèces sont gardées si la valeur maximale de leur DIC est supérieure au seuil établi et sinon elles sont éliminées. La valeur du seuil est adaptée en fonction de la précision souhaitée.

Méthode DRGEP

La méthode DRGEP diffère de la méthode DRG dans la mesure où elle utilise les liens directs entre les espèces cibles et non cibles afin de quantifier des liens indirects entre les espèces. L'impact de toute espèce B non cible menant à l'espèce cible A est évalué à travers le *R-value* (Pepiot-Desjardins et Pitsch, 2008) de B sur A :

$$R_{value_{AB}} = max_S\{r_{AB,i}\}\tag{2.3}$$

où S est l'ensemble de trajectoires possibles qui relient A et B et $r_{AB,i}$ est le produit des DIC entre les espèces rencontrées sur la trajectoire i, où $i \subset S$. La méthode DRGEP est ainsi une version améliorée de la méthode DRG et représente mieux la dépendance indirecte des espèces le long des voies du graphique.

En appliquant la méthode DRGEP au schéma réactionnel de la figure 2.2 où l'espèce A serait une espèce cible, le R-value de l'espèce B sur l'espèce A est d'abord calculé. Cela revient au calcul du DIC de l'espèce B sur l'espèce A puisque ces espèces ont un lien direct. Ensuite, si l'espèce B est gardée, étant donné qu'elle dépend de l'espèce D, le R-value de l'espèce D sur l'espèce A est calculé par l'expression suivante :

$$R_{value_{AD}} = max_{S}\{r_{AD,i}\} = \text{DIC}_{AB} \times \text{DIC}_{BD}$$
(2.4)

Si le produit $\text{DIC}_{AB} \times \text{DIC}_{BD}$ est supérieur au seuil, l'espèce D est gardée. L'espèce C est éliminée puisqu'elle n'a d'influence ni sur l'espèce cible A ni sur l'espèce B qui est gardée dans le mécanisme.

Méthode DRGPFA

La méthode DRGPFA a été développée par Sun et al. (2010) dans le but de combler certaines lacunes des méthodes DRG et DRGEP. En effet, dans le calcul des coefficients d'interaction, la méthode DRG considère les vitesses absolues des réactions et la méthode DRGEP définit un R-value qui ne permet pas d'identifier la relation entre les espèces qui ont à la fois un taux de production et de consommation rapide, comme les espèces ayant un effet catalytique. Par ailleurs, ces deux méthodes sont basées sur l'analyse des interactions directes entre les espèces, interactions dites de première génération. La méthode DRGPFA se présente alors comme une alternative qui :

- identifie les voies réactionnelles importantes en considérant les flux de production et de consommation des espèces et non pas les vitesses absolues de production,
- tient compte de la première génération (réactions où les espèces intéragissent directement) et de la deuxième génération (réactions où les espèces interagissent indirectement par l'intermédiaire d'une autre espèce), ou encore des générations supérieures.

Les flux de production P_A et de consommation C_A d'une espèce A sont donnés par :

$$P_A = \sum_{i=1}^{II} \max(\gamma_{i,A} q_i, 0)$$
(2.5)

$$C_A = \sum_{i=1}^{II} \max(-\gamma_{i,A} q_i, 0)$$
(2.6)

Le flux de production P_{AB} et le flux de consommation C_{AB} de l'espèce cible A dus à l'existence de l'espèce non cible B sont calculés par :

$$P_{AB} = \sum_{i=1}^{II} \max(\gamma_{i,A} q_i \delta_{B,i}, 0)$$
(2.7)

2.2. Mécanisme cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse

$$C_{AB} = \sum_{i=1}^{II} \max(-\gamma_{i,A} q_i \delta_{B,i}, 0)$$
(2.8)

Les coefficients d'interaction au niveau de la 1ère et la 2ème génération (qui fait intervenir une espèce intermédiaire M_i) sont alors donnés par :

$$r_{AB}^{\text{pro-1ère}} = \frac{P_{AB}}{\max\left(P_A, C_A\right)} \tag{2.9}$$

$$r_{AB}^{\text{con-lère}} = \frac{C_{AB}}{\max\left(P_A, C_A\right)} \tag{2.10}$$

$$r_{AB}^{\text{pro-2ème}} = \sum_{M_i \neq A,B} \left(r_{AM_i}^{\text{pro-1ère}} r_{M_iB}^{\text{pro-1ère}} \right)$$
(2.11)

$$r_{AB}^{\text{con-2ème}} = \sum_{M_i \neq A,B} \left(r_{AM_i}^{\text{con-1ère}} r_{M_iB}^{\text{con-1ère}} \right)$$
(2.12)

Les sommes dans les équations 2.11 et 2.12 tiennent compte de tous les chemins de réactions possibles entre les espèces A et B.

L'erreur globale est ensuite calculée par la relation suivante :

$$r_{AB}^{PFA} = r_{AB}^{\text{pro-1st}} + r_{AB}^{\text{con-lst}} + r_{AB}^{\text{pro-2nd}} + r_{AB}^{\text{con-2nd}}$$
(2.13)

La valeur de r_{AB}^{PFA} est alors comparée au seuil ϵ afin de déterminer l'influence de l'espèce B sur l'espèce cible A.

Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité consiste à évaluer l'influence des paramètres d'entrée sur les sorties d'un modèle. La sensibilité d'une espèce cible A par rapport à une espèce non cible B est évaluée en faisant la somme des sensibilités de A par rapport aux réactions faisant intervenir l'espèce B, pondérées par les coefficients stœchiométriques de B (Delaroque, 2018).

L'analyse de sensibilité est une méthode très coûteuse en temps de calcul et n'est pas adaptée à des mécanismes de taille importante. Il est donc recommandé de l'utiliser comme dernier recours de simplification. Elle peut servir de support après l'application de la méthode DRGPFA pour finaliser la simplification du modèle.

2.2.1.2 Application des méthodes de simplification au mécanisme de pyrolyse d'acétylène

La simplification du mécanisme cinétique de Bensabath (2017) a été réalisée avec l'extension *Reaction Workbench* du logiciel Ansys Chemkin-Pro. Ce logiciel propose diverses méthodes de simplification de mécanismes cinétiques, dont les méthodes décrites ci-dessus. Les paramètres contrôlés par l'utilisateur sont :

- les espèces cibles,
- les éventuelles espèces non cibles que l'utilisateur désire garder dans le mécanisme,

- la tolérance relative R et la tolérance absolue A admises sur les résultats,
- les grandeurs issues des simulations du modèle détaillé et squelettique à comparer (par exemple fractions molaires, vitesses de flamme, etc.)
- les conditions opératoires de validité du mécanisme squelettique et le modèle de réacteur utilisé pour la simplification.

Le seuil ϵ utilisé pour déterminer si une espèce est éliminée ou non est interne à Chemkin et malheureusement sa valeur n'est ni connue ni modifiable par l'utilisateur.

Les espèces cibles sont les espèces qui servent de référence pour quantifier l'écart entre le mécanisme d'origine et le mécanisme simplifié. Ici, il s'agit principalement des 16 HAP de l'US EPA et des espèces plus légères qui sont quantifiées expérimentalement (tableau 2.1).

Naphtalène	Acétylène
Acénaphtylène	Dihydrogène
Acénaphtène	Méthane
Fluorène	Ethylène
Phénanthrène	1,3-butadiène
Anthracène	Propyne
Fluoranthène	Vinylacétylène
Pyrène	Benzène
Benzo[a]anthracène	Toluène
Chrysène	Styrène
Benzo[b]fluoranthène	Indène
Benzo[k]fluoranthène	Indane
Benzo[a]pyrène	
Indéno[1,2,3cd]pyrène]	
Benzo[ghi]pérylène	
Dibenzo[a,h]anthracène	

TABLEAU 2.1 – Espèces cibles

Pour chaque espèce cible, Chemkin permet de définir deux types de tolérances :

- une tolérance absolue A qui permet, pour chaque espèce, de spécifier la valeur en-dessous de laquelle les résultats ne sont pas significatifs; autrement dit, les valeurs en dessous desquelles il n'est pas important que le mécanisme simplifié reproduise avec précision les résultats du mécanisme d'origine.
- une tolérance relative R qui donne une idée de l'erreur relative admise entre les résultats du mécanisme d'origine et le mécanisme simplifié.

Les tolérances relatives et absolues sont utilisées pour calculer l'erreur E sur chaque espèce cible par la relation suivante :

$$E = \frac{|\hat{y}_{\text{complet}} - \hat{y}_{\text{simplifie}}|}{R|\hat{y}_{\text{complet}}| + A}$$
(2.14)

Où \hat{y}_{complet} est la valeur de la grandeur d'intérêt prédite par le mécanisme complet et $\hat{y}_{\text{simplifié}}$ est celle prédite par le mécanisme simplifié.

Lorsque l'erreur E est inférieure à 1, toutes les tolérances sont satisfaites. La simplification s'arrête lorsque aucune autre espèce ne peut être éliminée sans conduire à une erreur supérieure à 1.

Les grandeurs d'intérêt choisies pour la comparaison entre le mécanisme d'origine et simplifié dans le calcul de l'erreur E sont les fractions molaires des espèces cibles en régime permanent dans les conditions opératoires du tableau 2.2. Elles correspondent aux conditions opératoires expérimentales du banc de laboratoire utilisé dans cette étude. Les tolérances relatives pour chaque espèce ont été fixées à 10% et les tolérances absolues à 1.10^{-4} .

Dans les premiers essais, la valeur de la tolérance absolue a été fixée en fonction des ordres de grandeur des fractions molaires obtenues pour chaque espèce. Cependant, cela a conduit à l'élimination d'un faible nombre d'espèces dans le mécanisme. Un compromis a ainsi été fait entre la précision des résultats et le nombre d'espèces éliminées. Cette valeur de 1.10^{-4} a été choisie après de nombreux essais de simplifications.

TABLEAU 2.2 – Conditions opératoires utilisées pour la simplification du mécanisme cinétique

Réacteur	Température	Temps de passage	Pression
-	°C	S	Pa
RPA	850 - 1100	0,5 - 3	300 - 8000

Les séquences de simplification et la taille des mécanismes obtenus après chaque étape sont présentées dans le tableau ci-dessous. Le mécanisme final obtenu comporte 140 espèces et 444 réactions; il est présenté dans l'annexe B.

TABLEAU 2.3 – Séquence de simplification du mécanisme cinétique

Mécanisme de départ	Méthode de simplification	Mécanisme obtenu
363 espèces et 1255 réactions 226 espèces et 819 réactions	DRGEP DRGPFA	226 espèces et 819 réactions 200 espèces et 698 réactions
200 espèces et 698 réactions	Analyse de sensibilité	140 espèces et 444 réactions

Des simulations ont été conduites à l'aide du logiciel MATLAB après implémentation des relations présentées dans la suite de ce chapitre afin de comparer les résultats obtenus avec le mécanisme simplifié final et le mécanisme de Bensabath (2017). Les comparaisons des résultats des simulations en réacteur piston et en réacteur parfaitement agité sont présentées dans l'annexe B. Les résultats des simulations avec les deux mécanismes présentent un bon accord.

La fonction *timeit* de MATLAB a été utilisé afin de comparer les temps de calcul nécessaires aux simulations. En moyenne, les simulations réalisées avec le mécanisme simplifié sont sept fois plus rapides que celles réalisées avec le mécanisme d'origine.

2.2.2 Cinétique des réactions homogènes en phase gazeuse

Dans cette section, les relations décrivant la cinétique des réactions homogènes en phase gazeuse ayant lieu lors de la cémentation gazeuse basse pression sont exposées. Soit le mécanisme cinétique suivant :

$$\sum_{k=1}^{\mathrm{KK}} \gamma_{i,k}^{f} \chi_{k} \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{\mathrm{KK}} \gamma_{i,k}^{b} \chi_{k} \quad (i = 1, 2, \dots \mathrm{II})$$

$$(2.15)$$

où KK est le nombre total d'espèces dans le mécanisme, $\gamma_{i,k}^{f}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce χ_k de la réaction dans le sens direct, $\gamma_{i,k}^{b}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce χ_k de la réaction dans le sens inverse et II est le nombre total de réactions dans le mécanisme.

La vitesse de production r_k d'une espèce χ_k est donnée par :

$$r_k = \sum_{i=1}^{\mathrm{II}} \gamma_{i,k} q_i \tag{2.16}$$

où

$$\gamma_{i,k} = \gamma_{i,k}^b - \gamma_{i,k}^f \tag{2.17}$$

et q_i est la vitesse de la réaction *i*. Son expression varie en fonction du type de réaction : réaction simple, réaction à trois corps et réaction dépendante de la pression.

2.2.2.1 Réactions simples

Ici, le terme « simple » est utilisé pour distinguer les réactions exposées dans la présente section des réactions faisant intervenir un troisième corps ou des réactions qui sont dépendantes de la pression.

Pour une réaction « simple » réversible ou irréversible, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$q_{i} = k_{fi} \prod_{k=1}^{KK} [\chi_{k}]^{\gamma_{i,k}^{f}} - k_{bi} \prod_{k=1}^{KK} [\chi_{k}]^{\gamma_{i,k}^{b}}$$
(2.18)

où q_i est la vitesse de la réaction i, k_{fi} est la constante cinétique de la réaction dans le sens direct, k_{bi} est la constante cinétique de la réaction dans le sens inverse et $[\chi_k]$ est la concentration molaire de l'espèce χ_k .

La constante cinétique dans le sens direct, k_{fi} , est calculée d'après la loi d'Arrhenius :

$$k_{fi} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \tag{2.19}$$

où A_i est le facteur pré-exponentiel, n_i est un exposant, T est la température, E_i est l'énergie d'activation de la réaction et R est la constante des gaz parfaits. La constante cinétique de la réaction dans le sens inverse, k_{bi} , est calculée d'après l'équilibre thermodynamique en appliquant la loi d'action de masse (Kee et al., 1996) :

$$k_{bi} = \frac{k_{fi}}{K_{Ci}} \tag{2.20}$$

où

$$K_{Ci} = K_{Pi} \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^{KK} \gamma_{i,k}}$$
(2.21)

$$K_{Pi} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_i^{\circ}}{RT}\right)$$
(2.22)

$$\frac{\Delta S_i^{\circ}}{R} = \sum_{k=1}^{KK} \gamma_{i,k} \frac{S_k^{\circ}}{R}$$
(2.23)

$$\frac{\Delta H_i^{\circ}}{RT} = \sum_{k=1}^{KK} \gamma_{i,k} \frac{H_k^{\circ}}{RT}$$
(2.24)

Ici, P_{atm} est la pression atmosphérique standard (en Pa), H_k° et S_k° sont respectivement l'enthalpie molaire standard (en J.mol⁻¹) et l'entropie molaire standard (en J.mol⁻¹.K⁻¹) du composé $k, \Delta H_i^{\circ}$ et ΔS_i° sont respectivement l'enthalpie molaire standard et l'entropie molaire standard de la réaction i et R est la constante des gaz parfaits (en J.mol⁻¹.K⁻¹).

Les termes H_k°/RT et S_k°/R sont calculés pour chaque espèce d'après les équations 2.25 et 2.26 qui font intervenir les coefficients des polynômes NASA (Gordon et McBride, 1976). Deux plages de température et sept coefficients par plage sont définis, les coefficients correspondants sont utilisés en fonction de la température de travail.

$$\frac{H_k^{\circ}}{RT} = a_{1,k} + \frac{a_{2,k}}{2}T^+ \frac{a_{3,k}}{3}T^2 + \frac{a_{4,k}}{4}T^3 + \frac{a_{5,k}}{5}T^4 + \frac{a_{6,k}}{T}$$
(2.25)

$$\frac{S_k^{\circ}}{R} = a_{1,k} \ln T + a_{2,k}T + \frac{a_{3,k}}{2}T^2 + \frac{a_{4,k}}{3}T^3 + \frac{a_{5,k}}{4}T^4 + a_{7,k}$$
(2.26)

2.2.2.2 Réactions à trois corps

Certaines réactions nécessitent la présence d'un troisième corps, c'est-à-dire une espèce auxiliaire qui permet de surmonter la barrière énergétique et favoriser la réaction. Lors d'une collision, l'espèce auxiliaire peut prendre l'excès d'énergie, ce qui permet de stabiliser les produits et favoriser la réaction dans le sens direct; elle peut aussi apporter l'énergie nécessaire pour casser les liaisons des produits et favoriser la réaction dans le sens inverse. Le facteur d'efficacité $\alpha_{i,k}$ pour l'espèce k dans la réaction i est alors défini. La vitesse de la réaction devient :

$$q_{i} = [M_{i}] \left(k_{fi} \prod_{k=1}^{KK} [\chi_{k}]^{\gamma_{i,k}^{f}} - k_{bi} \prod_{k=1}^{KK} [\chi_{k}]^{\gamma_{i,k}^{b}} \right)$$
(2.27)

où

$$[M_i] = \sum_{k=1}^{KK} \alpha_{i,k}[\chi_k]$$
 (2.28)

2.2.2.3 Réactions dépendantes de la pression

Certaines réactions voient leurs constantes cinétiques de vitesse modifiées en fonction de la pression. Il s'agit des réactions unimoléculaires ou de recombinaison et des réactions bimoléculaires chimiquement activées. Afin de décrire ces réactions, deux régimes limites sont définis : un régime limite des basses pressions et un régime limite des hautes pressions.

Les constantes cinétiques aux cas limites sont calculées par la loi d'Arrhenius en fonction des constantes cinétiques définies dans chaque cas limite :

• dans le cas limite des basses pressions

$$k_0 = A_0 T^{n_0} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{2.29}$$

• dans le cas limite des hautes pressions

$$k_{\infty} = A_{\infty} T^{n_{\infty}} \exp\left(-\frac{E_{\infty}}{RT}\right)$$
(2.30)

Réactions unimoléculaires

Une réaction unimoléculaire ou de recombinaison est une réaction qui :

- se comporte comme une réaction élémentaire d'ordre zéro en $[M_i]$ dans le cas limite des hautes pressions (relation 2.18),
- se comporte comme une réaction à trois corps avec une vitesse de réaction proportionnelle à $[M_i]$ dans le cas limite des basses pressions (relation 2.27)
- a une constante cinétique dépendante des constantes cinétiques des deux cas limites dans le domaine intermédiaire, dit domaine « *fall-off* » en anglais.

La constante cinétique de la réaction unimoléculaire/de recombinaison i est calculée par :

$$k_i = k_{\infty,i} \left(\frac{P_{r,i}}{1 + P_{r,i}}\right) F_i \tag{2.31}$$

où la pression réduite, $P_{r,i}$, est définie par :

$$P_{r,i} = \frac{k_{0,i}[M_i]}{k_{\infty,i}}$$
(2.32)

où $[M_i]$ désigne en général la concentration définie par la relation 2.28, en tenant compte des facteurs d'efficacité des réactions à trois corps. Dans certains cas, $[M_i]$ peut correspondre à la concentration d'une seule espèce qui joue un rôle prépondérant en tant que troisième corps.

L'expression du terme F_i dans l'équation 2.31 dépend du type de formalisme adopté : Lindemann (Lindemann et al., 1922), TROE (Gilbert et al., 1983) ou SRI (Stewart et al., 1989). Son expression est donnée dans le tableau 2.4.

Réactions bimoléculaires

Les réactions bimoléculaires chimiquement activées sont des réactions de la forme $CH_3 + CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_5 + H(+M)$ qui sont en compétition avec des réactions à trois corps (Reaction Design, 2015). La réaction ci-dessus est ainsi en compétition avec la réaction $CH_3 + CH_3 + M \leftrightarrow C_2H_6 + M$; elles passent toutes les deux par le même produit C_2H_6 . Sur cet exemple, à pression élevée, il y a stabilisation de l'intermédiaire de réaction par collision, ce qui empêche sa dissociation et fait diminuer la constante cinétique de la réaction bimoléculaire.

Remarque : la notation +M désigne une réaction à trois corps et la notation (+M) illustre le fait qu'il s'agit d'une réaction dépendante de la pression et non pas d'une réaction classique à trois corps.
La constante cinétique d'une réaction bimoléculaire chimiquement activée i est donnée par :

$$k_i = k_{0,i} \left(\frac{P_{r,i}}{1 + P_{r,i}}\right) F_i \tag{2.33}$$

Le terme F_i est calculé par les relations présentées dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Expression du terme F selon les formalismes de Lindemann, Troe ou SRI

LINDEMANN	TROE	SRI
F=1	$\log F = \frac{\log F cent}{1 + \left(\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)}\right)}$	$F = d \left[a \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right]^X T^e$
	$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{T}{T_3}\right) + \alpha \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right)$	$X = \frac{1}{1 + (\log P_r)^2}$
	$+\exp\left(-\frac{T_2}{T}\right)$	$d{=}0.14$
	$c = -0.4 - 0.67 \log F_{cent}$	
	$d = 0.14, n = 0.75 - 1.27 \log F_{cent}$	

Les paramètres α , T_1 , T_2 , T_3 , a, b, c et e doivent être fournis pour chaque réaction et chaque formalisme correspondant

2.3 Modélisation des suies

Parmi les différentes méthodes proposées dans la littérature, c'est la méthode des moments qui est choisie pour la résolution des équations sur les suies. Ce choix est basé sur le degré de connaissance de la fonction de distribution de la taille des particules (FDTP) proposé par les différentes méthodes, ainsi que leur temps de calcul. Dans le cadre de cette étude, la connaissance de grandeurs globales telles que la masse totale de suies générées suffisent et c'est pourquoi la méthode des moments, qui a l'avantage d'avoir un faible temps de calcul par rapport aux autres méthodes, est le choix le plus pertinent.

La méthode des moments est basée sur la détermination des moments de la FDTP. Le moment d'ordre r est défini par :

$$M_r = \int_0^\infty j^r n(j) dj \tag{2.34}$$

où n est définit comme le nombre de particules d'une grandeur caractéristique donnée j (e.g. masse ou volume) par unité de volume et par unité de grandeur caractéristique.

La fonction de distribution peut être approximée par une fonction discrète N en divisant les particules en classes, chaque classe étant représentée par une même grandeur caractéristique. En choisissant la masse comme grandeur représentative des classes (les particules ayant la même masse sont ainsi regroupées sous une même classe), le moment d'ordre r est alors défini par (Frenklach, 2002a) :

$$M_r = \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r N_k, \qquad (2.35)$$

où k est l'indice utilisé pour désigner les classes des particules, N_k est la densité de particules de classe k (nombre de particules par unité de volume) et m_k est la masse d'une particule de classe k.

L'étude est ici limitée à une approximation de la FDTP à travers ses moments. La distribution étudiée est donc unidimensionnelle. Les bilans de matière sont alors établis en considérant l'évolution temporelle des particules de suie due aux processus de nucléation, de coagulation et de croissance de surface individuellement. Ces vitesses sont ensuite exprimées en termes de moments et additionnées pour établir la relation suivante :

$$\frac{dM_0}{dt} = \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{nuc} + \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{coag} + \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{croiss}$$
(2.36)
= $R_r + G_r + W_r$

où R_r , G_r and W_r sont des termes sources caractérisant la nucléation, la coagulation et la croissance de surface respectivement. Les relations mathématiques décrivant ces différents termes sont détaillées ci-dessous.

2.3.1 Nucléation

La nucléation des particules des suies correspond au passage de la phase gazeuse à une phase solide. Elle est supposée avoir lieu par dimérisation de HAP :

$$HAP_1 + HAP_2 \rightarrow C_{soot} - H$$
 (2.37)

où HAP_1 et HAP_2 sont les deux HAP qui dimérisent et C_{soot} -H est une particule de suie ayant autant d'atomes de carbone que la somme des deux HAP.

2.3.1.1 Vitesse de nucléation

L'expression de la vitesse de nucléation r_{nuc} (en mol.cm⁻³.s⁻¹) de la réaction 2.37 est issue des expressions établies par Smoluchowski (1916) :

$$r_{nuc} = \beta \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{1,2}}} \left(\frac{d_{\text{HAP}_1}}{2} + \frac{d_{\text{HAP}_2}}{2}\right)^2 N_{avo}[\text{HAP}_1][\text{HAP}_2]$$
(2.38)

où β est un facteur de collision, k_B est la constante de Boltzman (en g.cm².K⁻¹.s⁻²), d_{HAP_i} est le diamètre du HAP i (en cm), T est la température (en K), N_{avo} est le nombre d'Avogadro (mol⁻¹), $\mu_{i,j}$ est la masse réduite des deux HAP (en g) et [HAP_i] est la concentration du HAP i (en mol.cm⁻³).

Le diamètre du HAP i est donné en Angstrom par (Frenklach et Wang, 1994) :

$$d_{HAP_i} = d_A \sqrt{\frac{2n_{C,i}}{3}}$$
(2.39)

où d_A est la taille d'un cycle aromatique, égale à $1.395\sqrt{3}$ Å, 1.395 Å étant la longueur d'une liaison aromatique C-C.

La masse réduite des deux HAP est donnée par :

$$\mu_{1,2} = \frac{m_{\text{HAP}_1} m_{\text{HAP}_2}}{m_{\text{HAP}_1} + m_{\text{HAP}_2}} \tag{2.40}$$

Dans la présente étude, la réaction de nucléation considérée est la dimérisation du pyrène, réaction largement utilisée dans les modèles de combustion pour décrire l'étape de formation des particules de suie (Appel et al., 2000; Frenklach et Wang, 1991a; Raj et al., 2010) :

pyrene + pyrene
$$\rightarrow C_{soot} - H$$
 (2.41)

2.3.1.2 Terme source de nucléation

Le terme source de nucléation d'ordre r est donné par l'expression suivante :

$$R_r = \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{nuc} \tag{2.42}$$

Ici, une seule réaction de nucléation est considérée (réaction 2.41); ainsi, la seule classe impactée par le phénomène de nucléation est la classe issue de la dimérisation du pyrène. Étant donné qu'il n'y a pas d'oxydation des particules, les particules ne peuvent pas perdre en masse. Ainsi, la classe créée par nucléation correspond à la plus petite classe des particules de suie possible dans le mécanisme, elle est donc désignée par l'indice 1. L'évolution temporelle des particules due au seul phénomène de nucléation est alors donnée par :

$$\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{nuc} = r_{nuc} N_{avo} \tag{2.43}$$

et pour $k \neq 1$:

$$\left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{nuc} = 0 \tag{2.44}$$

Le terme source de nucléation d'ordre r peut donc être calculé par :

$$R_r = m_1^r \left. \frac{dN_{nuc}}{dt} \right|_{nuc} = m_1^r r_{nuc} N_{avo} \tag{2.45}$$

2.3.2 Coagulation

Smoluchowski (1916) a établi des équations différentielles permettant de décrire l'évolution temporelle de la densité de particules soumises au phénomène de coagulation brownienne. Il s'agit du système d'équations différentielles de taille infinie suivant :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sum_{j=1}^{\infty} \beta^{coag}(1,j) N_1 N_j$$
(2.46)

pour $i = 2, \dots \infty$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta^{coag}(j, i-j) N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta^{coag}(i, j) N_i N_j$$
(2.47)

où β^{coag} correspond au facteur de coalescence des particules.

Les particules de taille i sont formées par collision de particules de taille inférieure (sauf pour la première classe de particules qui peut uniquement être générée par nucléation) et elles sont consommées lorsqu'elles entrent en collision avec d'autres particules pour donner des particules de taille supérieure. Le facteur de 1/2 est introduit puisque chaque collision est comptée deux fois.

Les hypothèses et calculs permettant de passer des équations 2.46 et 2.47 à l'évolution temporelle des moments puis aux termes sources de coagulation pour les différents ordres sont détaillés dans (Frenklach, 1985) et (Frenklach, 2002a). Les termes sources sont exprimés par les relations ci-dessous :

$$G_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \beta^{coag}(i,j) N_i N_j$$
(2.48)

$$G_1 = 0$$
 (2.49)

pour r=2,3,... ∞

$$G_{r} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} m_{i}^{k} m_{j}^{r-k} \beta^{coag}(i,j) N_{i} N_{j} \right)$$
(2.50)

Il peut être noté que le terme source de coagulation d'ordre un est nul. Cela vient du fait que le moment d'ordre un correspond à la masse totale des particules de suie par unité de volume, or, cette dernière ne varie pas avec la coagulation. En effet, la coagulation des particules a un impact sur la densité des particules de chaque classe mais ne modifie pas la masse totale de particules. Le signe négatif dans le terme d'ordre zéro met en évidence le fait que la coagulation fait diminuer la densité totale de particules (nombre de particules par unité de volume), ce qui correspond au moment d'ordre zéro.

Afin de déterminer l'expression du terme source de coagulation, il faut d'abord déterminer la valeur du facteur de coalescence β^{coag} . Or, son expression dépend du régime d'écoulement, continu ou moléculaire libre, qui peut être identifié par le nombre de Knudsen (Frenklach, 2002a). Ce dernier correspond au rapport entre le libre parcours moyen du gaz λ et le diamètre d des particules :

$$K_n = \frac{2\lambda}{d} \tag{2.51}$$

Le libre parcours moyen λ du gaz (en cm) est donné par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{\eta}{\rho_g} \left(\sqrt{\frac{\pi \bar{W}}{2k_B N_{avo} T}} \right) \tag{2.52}$$

avec η , ρ_g et \bar{W} la viscosité (g.cm⁻¹.s⁻¹), masse volumique (g.cm⁻³) et masse molaire moyenne (g.mol⁻¹) du gaz respectivement.

2.3.2.1 Régime moléculaire libre

Lorsque $K_n \gg 1$, l'écoulement est en régime moléculaire libre et le facteur de coalescence d'une particule de classe *i* avec une particule de classe *j* est donné par (Seinfeld et Pandis, 1998) :

$$\beta_{i,j}^{coag,libre} = \sqrt{\frac{6k_BT}{\rho_C}} \left(\frac{3}{4\pi\rho_C}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}} \left(m_i^{1/3} + m_j^{1/3}\right)^2 \tag{2.53}$$

En introduisant une fonction auxiliaire f et en remplaçant 2.53 dans 2.48 et 2.50, le terme source de coagulation dans le régime moléculaire peut s'exprimer par :

$$G_0^{libre} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_C}} \left(\frac{3}{4\pi\rho_C}\right)^{1/6} M_0^2 f_{1/2}^{0,0}$$
(2.54)

pour r= $2,3,...\infty$

$$G_r^{libre} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_C}} \left(\frac{3}{4\pi\rho_C}\right)^{1/6} M_0^2 \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} f_{1/2}^{(k,r-k)}$$
(2.55)

où ρ_C est la masse volumique du carbone et où la fonction f est définie, pour r entier, par :

$$f_r^{(x,y)} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (m_i + m_j)^r m_i^{x-1/2} m_j^{y-1/2} (m_i^{1/3} + m_j^{1/3})^2 \frac{N_i N_j}{M_0^2}$$
(2.56)

La somme qui apparaît dans l'expression ci-dessus peut être exprimée comme une somme finie en introduisant des moments non entiers.

$$f_r^{(x,y)} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (m_i + m_j)^r m_i^{x-1/2} m_j^{y-1/2} (m_i^{2/3} + 2m_i^{1/3} m_j^{1/3} + m_j^{2/3}) \frac{N_i N_j}{M_0^2}$$
(2.57)

$$=\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}(m_i+m_j)^r(m_i^{1/6+x}m_j^{y-1/2}+2m_i^{x-1/6}m_j^{y-1/6}+m_i^{x-1/2}m_j^{y-1/6})\frac{N_iN_j}{M_0^2} \quad (2.58)$$

Or, d'après la formule du binôme de Newton,

$$(m_i + m_j)^r = \sum_{k=0}^r \binom{r}{k} m_i^{r-k} m_j^k$$
(2.59)

Il vient,

$$f_r^{(x,y)} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{r} \binom{r}{k} (m_i^{r-k+1/6+x} m_j^{k+y-1/2} + 2m_i^{r-k+x-1/6} m_j^{k+y-1/6} + m_i^{r-k+x-1/2} m_j^{k+y-1/6}) \frac{N_i N_j}{M_0^2}$$

$$(2.60)$$

Ainsi, d'après la définition du moment (formule 2.35)

$$f_r^{(x,y)} = \sum_{k=0}^r \binom{r}{k} \mu_{r-k+x+1/6} \mu_{k+y-1/2} + 2\mu_{r-k+x-1/6} \mu_{k+y-1/6} + \mu_{r-k+x-1/2} \mu_{k+y+1/6}$$
(2.61)

Où

$$\mu_r = \frac{M_r}{M_0} \tag{2.62}$$

Le terme $f_{1/2}^{(x,y)}$ est déterminé par une double interpolation :

- $f_r^{(x,y)}$ est d'abord déterminé pour r entier, pour cela, les moments non entiers sont déterminés par les expressions proposées par Frenklach (2002a) :
 - les moments non entiers positifs sont obtenus par interpolation de Lagrange des cinq premiers moments

$$\log \mu_p = L_p(\log \mu_0, \log \mu_1, \log \mu_2, \log \mu_3, \log \mu_4, \log \mu_5) \quad p > 0$$
(2.63)

 les moments non entiers négatifs sont obtenus par extrapolation de Lagrange des trois premiers moments

$$\log \mu_p = L_p(\log \mu_0, \log \mu_1, \log \mu_2) \quad p < 0 \tag{2.64}$$

• $f_{1/2}^{(x,y)}$ est ensuite déterminé par interpolation de f_r . Frenklach (2002a) propose les interpolations suivantes :

$$-$$
 pour (x,y)=(0,0), (1,1), (1,2) et (2,2)

$$\log f_{1/2}^{(x,y)} = L_{1/2}(\log f_0^{(x,y)}, \log f_1^{(x,y)}, \log f_2^{(x,y)}, \log f_3^{(x,y)})$$
(2.65)

- pour (x,y)=(1,3), (2,1)

$$\log f_{1/2}^{(x,y)} = L_{1/2}(\log f_0^{(x,y)}, \log f_1^{(x,y)}, \log f_2^{(x,y)})$$
(2.66)

- pour (x,y)=(1,4)

$$\log f_{1/2}^{(1,4)} = L_{1/2}(\log f_0^{(1,4)}, \log f_1^{(1,4)})$$
(2.67)

Dans les équations 2.63 à 2.67, L_p correspond à l'opérateur d'interpolation de Lagrange, défini par :

$$L_p(\boldsymbol{y}) = \sum_{j=0}^n y_j \left(\prod_{i=0, i \neq j}^n \frac{p-i}{j-i}\right)$$
(2.68)

où $\boldsymbol{y} = [y_0, y_1, \dots, y_n]^T = [\log \mu_0, \log \mu_1, \log \mu_2 \dots \log \mu_n]^T$, n est l'ordre maximal des moments considérés pour l'interpolation et p est l'ordre du moment qui veut être déterminé par interpolation.

2.3.2.2 Régime continu

Lorsque $K_n \ll 1$, l'écoulement est en régime continu et le facteur de coalescence d'une particule de classe *i* avec une particule de classe *j* est donné par (Seinfeld et Pandis, 1998) :

$$\beta_{i,j}^{cont} = \left(\frac{2k_BT}{3\eta}\right) \left(\frac{C_i}{m_i^{1/3}} + \frac{C_j}{m_j^{1/3}}\right) \left(m_i^{1/3} + m_j^{1/3}\right)$$
(2.69)

où C est le facteur de correction de Cunningham (Pratsinis, 1988; Wang et Friedlander, 1967), exprimé par :

$$C_i = C_j = 1 + 1.257K_n \tag{2.70}$$

En remplaçant 2.69 dans les relations 2.48 et 2.50, le terme source de coagulation devient (Kazakov et Frenklach, 1998) :

$$G_0^{cont} = -\left(\frac{2k_BT}{3\eta}\right) M_0^2 \left[1 + \mu_{1/3}\mu_{-1/3} + 2.514\lambda \left(\frac{\pi\rho_C}{6}\right)^{1/3} (\mu_{-1/3} + \mu_{1/3}\mu_{-2/3})\right]$$
(2.71)

pour r=2,3,... ∞

$$G_{r}^{cont} = \frac{1}{2} \left(\frac{2k_{B}T}{3\eta} \right) M_{0}^{2} \left[\sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} 2\mu_{k}\mu_{r-k} + \mu_{k+1/3}\mu_{r-k-1/3} + \mu_{k-1/3}\mu_{r-k+1/3} + 2.514\lambda \left(\frac{\pi\rho_{C}}{6} \right)^{1/3} \left(\mu_{k-1/3}\mu_{r-k} + \mu_{k}\mu_{r-k-1/3} + \mu_{k+1/3}\mu_{r-k-2/3} + \mu_{k-2/3}\mu_{r-k+1/3} \right) \right]$$
(2.72)

Les moments non entiers sont déterminés à partir des moments entiers par les relations 2.63 et 2.64.

2.3.2.3 Régime de transition

Le régime de transition est le régime qui se situe entre les régimes continus et moléculaires. Dans ce régime, Seinfeld et Pandis (1998) proposent l'expression suivante pour le calcul du terme source de coagulation.

Pour r=0,2,3... :

$$G_r^{tran} = \frac{G_r^{libre} G_r^{cont}}{G_r^{libre} + G_r^{cont}}$$
(2.73)

2.3.3 Croissance de surface par réactions avec la phase gazeuse

Les réactions de croissance de surface et leurs constantes cinétiques sont celles proposées par Frenklach et Wang (1994) et Appel et al. (2000). Elles sont rappelées dans le tableau 1.4. Leurs paramètres cinétiques ont été obtenus par analogie avec des réactions en phase gazeuse d'espèces aromatiques à un seul cycle. Il a été supposé que les efficacités de collision par site sont identiques pour les réactions en phase gazeuse et les réactions hétérogènes gaz-solide.

TABLEAU 2.5 – Réactions de croissance de surface des particules de suie en pyrolyse, constante cinétique de la forme k= $AT^n exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (répétée de la page 15)

N° équation	Réaction	A (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	n	E (kcal.mol ^{-1})
(S1)	C_{soot} -H + H • $\rightarrow C_{soot}$ • + H ₂	$4, 2.10^{13}$	0	13
(S-1)	$C_{soot} \bullet + H_2 \rightarrow C_{soot} - H + H \bullet$	$3, 9.10^{12}$	0	9,32
(S2)	$C_{soot} \bullet + H \bullet \rightarrow C_{soot} - H$	2.10^{13}	0	0
(S3)	$C_{soot} \bullet + C_2H_2 \rightarrow C_{soot}-H + H \bullet$	8.10^{7}	$1,\!56$	3,8

Pour rappel, les particules de suie sont supposées être couvertes de sites ayant des liaisons C-H. L'arrachement des atomes d'hydrogène vient activer ces derniers en formant des radicaux $C_{soot} \bullet$.

2.3.3.1 Vitesses des réactions de croissance de surface

Les vitesses des réactions sont (Frenklach et Wang, 1991a) :

$$r_{S1} = \alpha_S k_{S1} [C_{soot} - H] [H \bullet]$$

$$(2.74)$$

$$r_{S-1} = \alpha_S k_{S-1} [C_{soot} \bullet] [H_2]$$
(2.75)

$$r_{S2} = \alpha_S k_{S2} [C_{soot} \bullet] [H \bullet]$$
(2.76)

$$r_{S3} = \alpha_S k_{S3} [C_{soot} \bullet] [C_2 H_2] \tag{2.77}$$

où α_S est un facteur qui représente la fraction de sites disponibles pour les réactions chimiques. Il a été introduit pour tenir compte de la différence entre la vitesse de croissance des particules à hautes et basses températures dans les réacteurs à flamme (Frenklach et Wang, 1991a). Ce paramètre tient compte de la probabilité qu'une espèce gazeuse entre en collision avec les plans prismatiques (réactifs) des particules. Il est exprimé par une relation paramétrique établie par Appel et al. (2000) :

$$\alpha_S = \tanh\left(\frac{a}{\log M_1 + b(T)}\right) \tag{2.78}$$

$$a = 12.65 - 0.00563T \tag{2.79}$$

$$b = -1.38 + 0.00068T \tag{2.80}$$

L'approximation des états quasi-stationnaires est considérée sur l'espèce $C_{\rm soot} \bullet\,$, sa concentration molaire est donc donnée par :

$$[C_{soot} \bullet] = \frac{k_1 [H \bullet]}{k_{-1} [H_2] + k_2 [H \bullet] + k_3 [C_2 H_2]} [C_{soot} - H]$$
(2.81)

Soit $\chi_{C_{soot}-H}$ le nombre de sites $C_{soot}-H$ par unité de surface de particules de suie, estimé à 2,3.10¹⁵ sites.cm⁻² (Frenklach et Wang, 1994) et A_s la densité de surface totale des particules de suie (cm²_{suies}.cm⁻³_{qaz}). Alors,

$$[C_{soot} - H] = \frac{A_s}{N_{avo}} \chi_{C_{soot} - H}$$
(2.82)

$$[C_{soot} \bullet] = \frac{k_1 [H \bullet]}{k_{-1} [H_2] + k_2 [H \bullet] + k_3 [C_2 H_2]} \frac{A_s}{N_{avo}} \chi_{C_{soot} - H}$$
(2.83)

La vitesse de croissance des particules de suie (mol.cm⁻³.s⁻¹) par réaction avec l'acétylène est donc :

$$r_{S_3} = \alpha k_3 [C_2 H_2] \frac{k_1 [H \bullet]}{k_{-1} [H_2] + k_2 [H \bullet] + k_3 [C_2 H_2]} \frac{A_s}{N_{avo}} \chi_{C_{soot} - H}$$
(2.84)

En supposant des particules sphériques de diamètre moyen \bar{d}_p et ayant un nombre moyen d'atomes de carbone \bar{j} :

$$A_s = M_0 \pi \bar{d_p}^2$$
 (2.85)

où

$$\bar{d}_p = \left(\frac{6m_0\bar{j}}{\pi\rho_C}\right)^{1/3} = d_0\bar{j}^{1/3}$$
(2.86)

et d_0 et m_0 sont le diamètre et la masse d'un atome de carbone respectivement.

Le nombre moyen d'atomes de carbone par particule de suies est approximé à partir des moments d'ordre zéro (le nombre total des particules de suie par unité de volume) et d'ordre un (la masse totale des particules des suies par unité de volume) :

$$\bar{j} = \frac{M_1}{m_0 M_0}$$
(2.87)

2.3.3.2 Terme source de croissance de surface

En supposant que les réactions impliquées dans la croissance de surface des suies sont celles du tableau 1.4 et que les particules de suies sont sphériques et que leur masse est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone les constituant (la masse des atomes d'hydrogène est négligée), Frenklach et Wang (1994) expriment le terme source de croissance de surface, pour $r \ge 1$, par :

$$W_r = \alpha k_3 [C_2 H_2] \chi_{C_{soot}} \pi \left(\frac{6m_0}{\pi\rho_C}\right)^{2/3} M_0 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} \mu_{l+2/3} 2^{r-l}$$
(2.88)

Le moment non entier qui apparaît dans l'équation ci-dessus est obtenu par interpolation des moments entiers.

2.4 Modélisation du pyrocarbone

Le pyrocarbone est modélisé par l'approche pseudo-homogène proposée par Ziegler et al. (2005). La réaction de dépôt supposée est :

$$C_2 H_2 \to 2C_{P_c} + H_2 \tag{2.89}$$

Pour rappel, l'approche pseudo-homogène consiste à adopter le formalisme d'une réaction homogène en phase gazeuse pour la réaction de formation de pyrocarbone. La vitesse de cette réaction est donnée par :

$$r = k_{P_C}[C_2 H_2] \tag{2.90}$$

et la vitesse volumique de production de pyrocarbone est exprimée par :

$$r_{P_C} = 2k_{P_C}[C_2H_2] \tag{2.91}$$

La constante cinétique de la réaction est calculée par la loi d'Arrhenius :

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2.92}$$

2.5 Interactions fluide-solide

2.5.1 Bilan massique dans la couche limite fluide-solide

Le transfert externe des espèces en phase gazeuse jusqu'à la surface de l'acier est présenté sur la figure 2.2. Le bilan de matière sur une espèce quelconque A traversant le film est donné



FIGURE 2.2 – Transfert de matière de l'acétylène au sein de la couche limite et diffusion du carbone au sein du métal - * désigne une espèce adsorbée à la surface

en une dimension par (Fogler, 1999) :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} + \frac{\partial F_A}{\partial z} = 0 \tag{2.93}$$

où t est le temps (s), z est la direction du flux (cm), [A] est la concentration de l'espèce A (mol.cm⁻³) et F_A est le flux de l'espèce A (mol.cm⁻².s⁻¹) qui traverse la couche limite. Ce dernier est égal au flux diffusif, lequel est dû à la présence d'un gradient de concentration de l'espèce.

Le flux diffusif est donné par la première loi de Fick. En une dimension, cela correspond à :

$$J_A = -D_A \frac{\partial[A]}{\partial z} \tag{2.94}$$

avec D_A le coefficient de diffusion (cm².s⁻¹) de l'espèce A dans le mélange.

Le transfert de l'acétylène peut ainsi être modélisé par

$$\frac{\partial [C_2 H_2]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{C_2 H_2} \frac{\partial [C_2 H_2]}{\partial z} \right) = 0$$
(2.95)

Les conditions aux limites sont établies en supposant qu'à la limite supérieure z = 0, les concentrations des espèces sont égales aux concentrations de l'atmosphère gazeuse et qu'à la limite inférieure $z = \delta$, le flux qui quitte la couche fluide est égal au flux produit par la réaction de surface. Les conditions initiales et aux limites sont alors définies pour l'acétylène comme suit :

$$[C_2H_2](z,t=0) = 0 (2.96)$$

$$[C_2H_2](z=0,t) = [C_2H_{2,R}(t)]$$
(2.97)

$$-D_{C_2H_2}\frac{\partial[C_2H_2]}{\partial z}\Big|_{z=\delta} = \frac{V_A}{A_A}r_{surf}$$
(2.98)

où r_{surf} est la vitesse de la réaction à la surface de la pièce (mol.cm⁻³.s⁻¹), $[C_2H_{2,R}(t)]$ est la concentration d'acétylène dans l'atmosphère gazeuse à l'interface (mol.cm⁻³) et V_A et A_A sont le volume (cm³) et la surface (cm²) de l'acier respectivement.

2.5.2 Adsorption et réaction de surface

Un schéma des étapes ayant lieu lorsque l'acétylène arrive à la surface du fer après avoir traversé la couche limite est présenté sur la figure 2.3.



FIGURE 2.3 – Adsorption et réaction de surface : (a) l'acétylène atteint la surface, (b) adsorption de l'acétylène, (c) dissociation de l'acétylène, les atomes de carbone formés occupent des sites actifs, (d) le carbone libère les sites actifs et intègre la maille du fer.

Les étapes de la figure 2.3 sont modélisées par le mécanisme suivant :

$$C_2 H_{2(g)} + * \overleftarrow{\underset{\longrightarrow}{K_1}} C_2 H_2 * \tag{2.99}$$

$$C_2H_2 * + * \xrightarrow{k_{surf}} 2C * + H_{2(g)} \tag{2.100}$$

$$C* \stackrel{K_2}{\longrightarrow} C_{(fe)} + * \tag{2.101}$$

où * est un site libre, et * placé derrière le nom d'une espèce se réfère aux espèces adsorbées, (g) désigne les espèces en phase gazeuse à la surface de l'acier et (fe) les espèces qui ont intégré le réseau cristallin. Il est supposé que l'acétylène est la seule espèce qui réagit à la surface du fer, et que le carbone et l'acétylène sont les seules espèces occupant des sites actifs à la surface du fer.

Par analogie avec les réactions catalytiques, un modèle de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson est adopté. Les réactions (2.99) et (2.100) sont ainsi supposées être en équilibre (avec des constantes d'équilibre K_1 et K_2) et la réaction (2.101) est supposé être l'étape limitant la vitesse des phénomènes de surface (avec une constante cinétique k_{surf}). La vitesse volumique globale est alors exprimée par :

$$r_{surf} = k_{app} K_1 \frac{[C_2 H_{2(g)}(z=\delta)]}{(1 + K_1 [C_2 H_{2(g)}(z=\delta)] + K_2 [C_{(fe)}(y=0)])^2}$$
(2.102)

avec

$$K_1 = \frac{[C_2 H_2 *]}{[C_2 H_2][*]} \tag{2.103}$$

$$K_2 = \frac{[C*]}{[C_{(fe)}][*]}$$
(2.104)

où $[C_2H_{2(g)}(z = \delta)]$ est la concentration d'acétylène en phase gazeuse à la surface de l'acier, $[C_{(fe)}(y = 0)]$ est la concentration du carbone dans l'acier, à la surface, et k_{app} est une constante de vitesse apparente qui tient compte de la constante k_{surf} et du nombre de sites actifs présents à la surface de l'acier.

La vitesse de production du carbone à la surface de l'acier est :

$$r_C = 2r_{surf} \tag{2.105}$$

2.6 Diffusion du carbone dans l'acier

Le carbone est la seule espèce supposée diffuser au sein du métal. Le bilan massique dans le fer est décrit par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial [C_C]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_C \frac{\partial [C_C]}{\partial y} \right) \tag{2.106}$$

où $[C_C]$ est la concentration molaire du carbone dans la pièce, y est la direction de la diffusion du carbone et D_C est le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite.

La teneur massique de carbone dans le fer (en %), ω_C , est définie par :

$$\omega_C = 100 \frac{m_C}{m_A + m_C} \tag{2.107}$$

où m_C et m_A sont la masse de carbone et la masse d'acier respectivement.

En supposant que la masse de carbone est négligeable devant la masse de l'acier et que le volume de l'acier reste constant, la teneur massique de carbone dans le fer peut s'écrire :

$$\omega_C = 100 \frac{[C_C]W_C}{\rho_A} \tag{2.108}$$

où W_C est la masse molaire du carbone et ρ_A est la densité de l'acier.

La loi de Fick peut ainsi s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{\partial \omega_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_C \frac{\partial \omega_C}{\partial y} \right) \tag{2.109}$$

Le flux de carbone diffusant à la surface de l'acier est supposé égal au flux de carbone produit par la réaction de surface. Un flux nul est supposé sur la frontière inférieure y_L . Les conditions initiales et aux limites sont définies comme suit :

$$\omega_C(y,t=0) = \omega_0 \tag{2.110}$$

$$-D_C \frac{\partial \omega_C}{\partial y}\Big|_{y=0} = r_C \frac{V_A}{A_A} \frac{100W_C}{\rho_A}$$
(2.111)

$$D_C \frac{\partial \omega_C}{\partial y}\Big|_{y=y_L} = 0 \tag{2.112}$$

où V_A et A_A sont le volume et la surface de l'acier respectivement.

2.7 Discrétisation des équations aux dérivées partielles

Le modèle établi dans ce travail comporte des équations aux dérivées ordinaires (EDO) ainsi que des équations aux dérivées partielles (EDP). En général, les EDP ne peuvent être résolues analytiquement et il faut recourir à des simplifications dans lesquelles la solution continue est approximée par une solution discrète. Dans le présent travail, la résolution des EDP se fait par application de la méthode des lignes, laquelle consiste à transformer une EDP en un système de EDO en discrétisant l'espace. Les EDO résultantes sont ensuite intégrées par rapport au temps.

Il existe trois grandes méthodes numériques de discrétisation des EDP : la méthode des différences finies (Boris et al., 1981), la méthode des éléments finis (Reddy, 2005) et la méthode des volumes finis (Patankar, 1980). Le principe de ces méthodes consiste à diviser le domaine d'étude en un nombre fini de mailles et à approximer les EDP dans chaque maille. Ces méthodes diffèrent par la manière dont sont approximées les EDP et par la forme forte ou faible de la formulation. Ainsi, la méthode des différences finies fait des approximations des dérivées alors que les méthodes des éléments finis et des volumes finis font des approximations d'intégrales. La différence entre la méthode des éléments finis et des volumes finis est la forme utilisée de l'équation à résoudre : la méthode des éléments finis se base sur une formulation faible (formulation variationnelle) et la méthode des volumes finis par une formulation forte.

Dans cette étude, c'est la méthode des volumes finis qui est adoptée pour faire la discrétisation des EDP du modèle.

Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis consiste à diviser l'espace d'étude en un nombre fini de volumes de contrôle (mailles) et à approximer les EDP sous forme intégrale dans chaque maille. Il s'agit d'une méthode conservative puisqu'elle assure la conservation locale des flux d'un volume de contrôle à un autre. L'application de cette méthode à l'équation générale de la diffusion est présentée ci-après.

Soit C la grandeur dépendante qui vérifie l'EDP suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot D\nabla C + S \tag{2.113}$$

où t est le temps, D est le coefficient de diffusion et S est un terme source.

La première étape consiste à définir des volumes de contrôle pour les différents nœuds du maillage (figure 2.4). Soit P un nœud du maillage et W et E ses voisins. Le volume de contrôle associé au nœud P est délimité par les frontières w et e et son volume est donné par $V_P = \Delta x$ pour un maillage en une dimension, une épaisseur unitaire étant supposée dans les directions y et z.

L'EDP 2.113 est réécrite sous sa forme intégrale à l'intérieur du volume de contrôle :

$$\int_{V_P} \frac{\partial C}{\partial t} dV = \int_{V_P} \nabla \cdot D\nabla C dV + \int_{V_P} S dV$$
(2.114)

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradski qui énonce que l'intégrale de la divergence d'un champ vectoriel est égale au flux de ce champ à travers la frontière du volume, cette



FIGURE 2.4 – Discrétisation du domaine en volumes de contrôle pour un problème en une dimension (Patankar, 1980)

expression devient :

$$\int_{V_P} \frac{\partial C}{\partial t} dV = \int_{A_P} D\nabla C \cdot \mathbf{n} dA + \int_{V_P} S dV \qquad (2.115)$$

où n désigne le vecteur normal unitaire dirigé vers l'extérieur de la frontière du volume et A_P correspond la surface du volume de contrôle.

L'intégrale $\int_{A_P} D\nabla C \cdot \mathbf{n} dA$ correspond au flux total à travers la frontière du volume; ici elle peut donc se réécrire de la manière suivante :

$$\int_{A_P} D\nabla C \cdot \boldsymbol{n} dA = \int_{A_w} D\nabla C \cdot \boldsymbol{n} dA + \int_{A_e} D\nabla C \cdot \boldsymbol{n} dA \qquad (2.116)$$

Soit :

$$\int_{A_P} D\nabla C \cdot \boldsymbol{n} dA = (D\nabla C)_e - (D\nabla C)_w$$
(2.117)

Le gradient ∇C est déterminé en approximant le profil de la concentration sur chaque maille par une fonction linéaire par morceaux, ce qui en une dimension donne :

$$(D\nabla C)_e = D_e \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} \tag{2.118}$$

$$(D\nabla C)_w = D_w \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \tag{2.119}$$

où D_e et D_w correspondent à la diffusion aux interfaces e et w respectivement.

Le terme de droite de l'expression 2.114 peut donc être réécrit comme suit :

$$\int_{V_P} \nabla \cdot D\nabla C dV + \int_{V_P} S dV = D_e \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} - D_w \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} + S\Delta x \tag{2.120}$$

Le terme de gauche peut être réécrit par :

$$\int_{V_P} \frac{\partial C}{\partial t} dV = \frac{dC}{dt} \Delta x \tag{2.121}$$

Finalement, pour un terme source nul comme dans le cas de ce travail :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \left(D_e \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} - D_w \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \right)$$
(2.122)

Diffusion aux interfaces Dans les équations 2.118 à 2.122, D_e et D_w désignent la valeur de la diffusion aux interfaces e et w respectivement. Dans le cas où la diffusion ne dépendrait pas de la concentration, alors, à température constante :

$$D_e = D_w = \text{constante} \tag{2.123}$$

Dans le cas où la diffusion dépendrait de la concentration, il est nécessaire d'exprimer D_e et D_w en fonction des valeurs de la diffusion aux nœuds. En effet, de par la discrétisation dans l'espace, la diffusion est connue uniquement aux nœuds. Pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion aux interfaces, la conservation du flux traversant ces dernières est formulé.



FIGURE 2.5 – Distances associées à l'interface e (Patankar, 1980)

La figure 2.5 considère l'interface e et présente les distances associées. Soit q_e^- le flux arrivant à l'interface e à partir du nœud P et q_e^+ le flux qui quitte l'interface et arrive au nœud E. En supposant que le coefficient de diffusion est uniforme sur chaque volume de contrôle autour d'un nœud donné, il en vient :

$$q_e^- = D_P \frac{C_P - C_e}{\delta x_e^-} \tag{2.124}$$

$$q_{e}^{+} = D_{E} \frac{C_{e} - C_{E}}{\delta x_{e}^{+}}$$
(2.125)

Où ${\cal C}_e$ est la valeur de la grandeur ${\cal C}$ à l'interface e. Ainsi,

$$D_e = \frac{\delta x_e D_P D_E}{D_E \delta x_e^- + D_P \delta x_e^+}$$
(2.126)

En posant,

$$d_e = \frac{\delta x_e^+}{\delta x_e} \tag{2.127}$$

le coefficient de diffusion peut être exprimé comme :

$$D_e = \left(\frac{1 - d_e}{D_P} + \frac{d_e}{D_E}\right)^{-1}$$
(2.128)

Un raisonnement analogue appliqué à la frontière w permet de retrouver l'expression du coefficient de diffusion D_w :

$$D_w = \left(\frac{1 - dw}{D_P} + \frac{d_w}{D_W}\right)^{-1}$$
(2.129)

Conditions aux limites

L'équation 2.122 est valable pour les nœuds internes du domaine d'étude, c'est-à-dire les nœuds qui ne se trouvent pas aux extrémités. Afin de déterminer la grandeur d'intérêt sur les nœuds au niveau des bords, il faut introduire les conditions aux limites. Deux types de conditions aux limites sont présentes dans le cadre de cette étude : des conditions aux limites de Neumann et de Dirichlet. Pour les conditions de Dirichlet, aucune reformulation n'est nécessaire, la concentration au nœud est donnée par la condition à la limite. Concernant les conditions de Neumann, un demi volume de contrôle est considéré aux nœuds sur les frontières. Un exemple est montré sur la figure 2.6 avec B le nœud à la frontière gauche.



FIGURE 2.6 – Demi-volume de contrôle (Patankar, 1980)

Soit q_B le flux arrivant sur cette frontière, égal à :

$$q_B = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_B \tag{2.130}$$

Si la valeur du flux q_B est connue, alors la discrétisation de l'EDP au nœud B donne :

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_B = \frac{1}{\Delta x_B} \left(D_e \frac{C_E - C_B}{\delta x_e} + q_B \right) \tag{2.131}$$

Le résultat est analogue à la frontière droite.

2.8 Modèles des réacteurs

Les modèles de réacteur adoptés dans le cadre de cette étude sont des réacteurs idéaux, c'està-dire des réacteurs où les conditions hydrodynamiques et physiques sont simplifiées et idéalisées. Il s'agit de modèles adaptés aux mécanismes cinétiques de taille relativement importante, comme c'est le cas du mécanisme cinétique en phase gazeuse utilisé dans ce travail.

Deux types de modèles de réacteurs sont adoptés : le réacteur parfaitement agité (RPA) et le réacteur piston. Le modèle de réacteur piston est adopté pour la modélisation de la pyrolyse de l'acétylène en phase gazeuse et la formation de suies et de pyrocarbone. Le modèle de RPA est utilisé pour modéliser l'ensemble du procédé de cémentation, en tenant compte de la présence de la pièce métallique et des interactions entre le gaz et le solide. Ce choix est lié aux dispositifs expérimentaux (cf. chapitre 3).

Les hypothèses admises pour les deux réacteurs sont :

1. La température et la pression sont supposées constantes dans toute la zone réactionnelle.

2. Le mélange gazeux obéit à la loi des gaz parfaits, qui est l'équation d'état adoptée.

Les hypothèses propres à chaque modèle de réacteur sont décrites dans les sections correspondantes.

2.8.1 Réacteur parfaitement agité

Le RPA continu se caractérise par l'uniformité des paramètres opératoires en tout point du réacteur. En effet, dès son entrée dans le réacteur, le fluide est supposé être instantanément et suffisamment mélangé pour pouvoir être caractérisé par des propriétés moyennes dans l'espace. Il s'agit d'une cinétique zéro-dimensionnelle, c'est-à-dire que le taux de conversion des réactifs est régi par les vitesses des réactions chimiques et non pas par les processus de mélange. Cela se traduit par des faibles exigences en matière de calcul du modèle mathématique.



FIGURE 2.7 – Schéma du réacteur parfaitement agité où a lieu la cémentation gazeuse basse pression

Le bilan de matière global dans le réacteur est donné par (figure 2.7) :

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{gaz,out} - \dot{m}_{suies,out} + \dot{m}_{surf}$$
(2.132)

avec \dot{m}_{in} le débit massique d'entrée, entièrement gazeux, $\dot{m}_{gaz,out}$ le débit massique gazeux de sortie, $\dot{m}_{suies,out}$ le débit massique de sortie des suies et \dot{m}_{surf} le débit massique gazeux produit par la réaction de surface.

Bilan sur les espèces en phase gazeuse

Le bilan massique sur une espèce gazeuse k est donné par :

$$\dot{m}_{k,in} + \dot{m}_{prod,k} = \dot{m}_{k,out} + \frac{dm_k}{dt}$$
(2.133)

où $\dot{m}_{k,in}$ et $\dot{m}_{k,out}$ sont le flux massique d'entrée et de sortie de l'espèce k respectivement, $\dot{m}_{prod,k}$ est le flux de production massique (masse par unité de temps) de l'espèce k par les réactions homogènes et hétérogènes, t est le temps et m_k est la masse de l'espèce k présente dans le réacteur.

En réécrivant l'expression 2.133 en termes de fractions massiques, l'expression ci-dessous peut être établie :

$$Y_{k,in}\dot{m}_{in} + \dot{m}_{prod,k} = Y_k \dot{m}_{gaz,out} + \frac{dY_k m}{dt}$$
(2.134)

où $Y_{k,in}$ et Y_k sont respectivement la fraction massique d'entrée et la fraction massique dans le réacteur de l'espèce k.

En développant $d(Y_k m)/dt$ et en substituant l'expression de dm/dt donnée par 2.132, le bilan de matière de l'espèce k est exprimé par :

$$\rho_g V \frac{dY_k}{dt} = \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{prod,k} - Y_k (\dot{m}_{surf} - \dot{m}_{suies})$$
(2.135)

où ρ_g est la densité du mélange gazeux et V est le volume du réacteur.

Moments de la fonction de distribution des particules de suie

Les moments sont calculés par analogie avec les espèces gazeuses. Pour les particules de classe k :

$$\frac{dN_kV}{dt} = N_{k,in}Q_{in} - N_kQ_{out} + \dot{N}_kV$$
(2.136)

où N_k est la densité des particules de la classe k (particules par unité de volume), N_k est le nombre de particules de la classe k générées par unité de volume et de temps et Q_{out} est le flux volumique de sortie, calculé par l'équation d'état.

En multipliant la relation ci-dessus par m_k^r et en faisant la somme pour k allant de 1 à l'infini, la relation suivante peut être établie :

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{d(m_k^r N_k V)}{dt} = \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r N_{k,in} Q_{in} - \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r N_k Q_{out} + \sum_{k=1}^{\infty} m_k^r \dot{N}_k V$$
(2.137)

L'expression ci-dessus peut être réécrite en termes de moments et de termes sources des moments. Pour une entrée nulle de suies, c'est-à-dire pour $N_{k,in} = 0$, le bilan de matière sur les suies peut être exprimé par :

$$\frac{dM_r}{dt} = R_r + G_r + W_r - \frac{M_r Q_{out}}{V}$$
(2.138)

Pyrocarbone

Pour rappel, le pyrocarbone est modélisé par une approche pseudo-homogène. Sa fraction massique est ainsi obtenue par l'équation 2.135. Le flux massique de pyrocarbone \dot{m}_{pyroC} est ensuite obtenu en multipliant sa fraction massique par le flux massique gazeux de sortie (relation 2.139). Le flux massique gazeux réel de sortie $\dot{m}_{gaz,out}^{new}$ est alors calculé en soustrayant le flux massique de pyrocarbone (relation 2.140). Les fractions massiques réelles des composés gazeux, Y_k^{new} , sont alors calculées par la formule 2.141.

$$\dot{m}_{pyroC} = Y_{pyroC} \dot{m}_{gaz,out} \tag{2.139}$$

$$\dot{m}_{qaz,out}^{new} = \dot{m}_{gaz,out}(1 - Y_{pyroC}) \tag{2.140}$$

$$Y_k^{new} = \frac{Y_k}{1 - Y_{puroC}} \tag{2.141}$$

Transfert externe et diffusion du carbone dans la pièce métallique

Le transfert externe de l'acétylène à travers la couche limite et la diffusion du carbone dans la pièce métallique sont modélisés par la deuxième loi de Fick, laquelle est discrétisée par la méthode des volumes finis. Les équations correspondantes sont présentées dans la section 2.7.

2.8.2 Réacteur piston

Un réacteur piston est un réacteur dans lequel le mélange réactionnel progresse par tranches parallèles qui n'échangent pas de matière entre elles et dans lequel la dispersion axiale est négligeable. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement et ne dépendent ainsi que d'un seul paramètre spatial, mesuré normalement au sens de l'écoulement.



FIGURE 2.8 – Schéma d'un réacteur piston

La pression et la température sont constantes dans le réacteur et les contraintes de cisaillement sont négligées. Ainsi, les équations de bilan de quantité de mouvement et d'énergie ne sont pas prises en compte.

Bilan sur les espèces en phase gazeuse

L'expression générale du bilan massique pour une espèce gazeus e k dans un réacteur piston est donnée par :

$$\dot{m}_k|_z + r_{mass,k}dV = \dot{m}_k|_{z+dz} + \frac{\partial m_k}{\partial t}$$
(2.142)

où t est le temps, $\dot{m_k}$ est le flux massique de l'espèce k, z est la direction de l'écoulement, $r_{k,mass}$ est la vitesse massique de production de l'espèce k dans le volume de contrôle (masse par unité de temps et de volume), et dV = Adz est le volume élémentaire de contrôle et A est sa section.

Pour un écoulement en régime permanent, le bilan massique sur une espèce gazeuse k est alors :

$$\frac{d\dot{m}_k}{dz} = Ar_{mass,k} \tag{2.143}$$

Pyrocarbone

Tout comme dans le cas du réacteur parfaitement agité, une approche pseudo-homogène de formation de pyrocarbone est supposée. Le flux massique de pyrocarbone est directement donné par la relation 2.143. Les fractions massiques des espèces gazeuses sont déterminées par les mêmes relations que dans la section 2.8.1.

Moments de la fonction de distribution des particules de suie

L'équation de transport pour les particules de suie de classe k donne :

$$\frac{dN_k}{dt} + \nabla \cdot (N_k U_k) = \dot{N}_k \tag{2.144}$$

où U_k correspond à la vitesse des particules de classe k en rapport avec le mouvement de la phase gazeuse, la diffusion et le phénomène de thermophorèse (réponse variable des particules de taille différente lorsqu'elles sont soumises à un gradient de température). Ici, la température est supposée constante et le phénomène de diffusion est négligé par rapport au mouvement de la phase gazeuse. Ainsi, en régime permanent et en une dimension :

$$\frac{dN_k u}{dz} = \dot{N}_k \tag{2.145}$$

où u est la vitesse du gaz.

Tout comme dans le cas du RPA, le bilan de matière sur les suies peut être exprimé en termes de moments et de termes sources de moments :

$$\frac{dM_r u}{dz} = R_r + G_r + W_r \tag{2.146}$$

2.9 Modèle hybride de la cémentation gazeuse basse pression

En milieu industriel, le procédé de cémentation gazeuse basse pression est un système hybride continu qui alterne des étapes d'enrichissement et de diffusion, lesquelles sont caractérisées par des flux d'alimentation différents.

Un système hybride est un système dont l'évolution continue est interrompue par des changements discrets. Il peut être décrit par l'ensemble $S = \bigcup_k S^k$ (Back et al., 1992; Barton et Pantelides, 1994) où le mode S^k est caractérisé par :

$$S^{k}: \left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{f}^{(k)}(\dot{\boldsymbol{x}}^{(k)}, \boldsymbol{x}^{(k)}, \boldsymbol{u}^{(k)}, \boldsymbol{p}, t) = 0\\ \mathcal{L}^{(k)}_{j}(\dot{\boldsymbol{x}}^{(k)}, \boldsymbol{x}^{(k)}, \boldsymbol{u}^{(k)}, \boldsymbol{p}, t) = 0\\ \mathcal{T}^{(k)}_{j}(\dot{\boldsymbol{x}}^{(k)}, \boldsymbol{x}^{(k)}, \dot{\boldsymbol{x}}^{(j)}, \boldsymbol{x}^{(j)}, \boldsymbol{u}^{(k)}, \boldsymbol{p}, t) = 0 \end{array} \right\} j \in M^{(k)}$$
(2.147)

où

- M est un mode du système
- x est le vecteur des variables d'état du système,

- *u* est le vecteur des variables de décision,
- p est le vecteur des paramètres constants du système,
- t est le temps,
- **f** est le système d'équations décrivant le modèle,
- \mathcal{L} correspond aux conditions de transition qui déterminent les moments auxquels se produit le passage d'un mode du système à un autre,
- \mathcal{T} correspond aux fonctions de transition permettant d'expliciter les conditions initiales des variables d'état lors des transitions d'un mode du système à un autre,

Le procédé de cémentation gazeuse basse pression est modélisé par :

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}^{(1)}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{p}, t) \tag{2.148}$$

$$\dot{x} = f^{(2)}(x, u, p, t)$$
 (2.149)

où x est le vecteur des variables d'état du système,

$$\boldsymbol{x} = [\boldsymbol{Y}, \boldsymbol{M}_r, \boldsymbol{C}_L, \boldsymbol{\omega}_C]^T \tag{2.150}$$

et Y est le vecteur des fractions massiques des espèces en phase gazeuse, M_r est le vecteur des moments, C_L est le vecteur des concentrations dans la couche limite, w_C est le vecteur des teneurs massiques de carbone dans l'acier, $f^{(1)}$ correspond au système d'équations du premier mode du système, les étapes d'enrichissement, et $f^{(2)}$ correspond au système d'équations du deuxième mode du système, les étapes de diffusion. Le système d'équations différentielles décrivant les deux modes est le même, celui présenté dans la section 2.8.1. Le changement discret est ici dû au passage d'une entrée non nulle en acétylène à une entrée nulle en acétylène dans le réacteur.

2.9.1 Conditions et temps de transition

Les conditions de transition sont représentées par des propositions logiques qui déclenchent le passage d'un mode à un autre lorsqu'elles sont vérifiées. La relation 2.151 décrit la condition de transition d'une étape de diffusion à une étape d'enrichissement et la relation 2.152 décrit la condition de transition d'une étape d'enrichissement à une étape de diffusion.

$$\mathcal{L}^{(2k)} = t_{enr}^{(k+1)} - t = 0, \quad k = 1, \dots N_c - 1 \tag{2.151}$$

$$\mathcal{L}^{(2k-1)} = t_{diff}^{(k)} - t = 0, \quad k = 1, \dots N_c \tag{2.152}$$

où N_c est le nombre de cycles, $t_{enr}^{(k+1)}$ est le temps de transition entre l'étape de diffusion du cycle k et l'étape d'enrichissement du cycle k + 1, $t_{diff}^{(k)}$ est le temps de transition entre les étapes d'enrichissement et de diffusion du cycle k et a_k et b_k correspondent à la durée des étapes d'enrichissement et de diffusion du cycle k respectivement. Ces grandeurs sont représentées sur le schéma de la figure 2.9.



FIGURE 2.9 – Illustration des temps de transition

Les temps de transition pour un cycle k sont explicitement définis, pour k>1, par :

$$t_{enr}^{(k)} = \sum_{i=1}^{k-1} (a_i + b_i)$$
(2.153)

$$t_{diff}^{(k)} = a_k + \sum_{i=1}^{k-1} (a_i + b_i)$$
(2.154)

et pour k=1,

$$t_{enr}^{(1)} = t_0 \tag{2.155}$$

$$t_{diff}^{(1)} = a_1 \tag{2.156}$$

La durée totale du procédé est donnée par :

$$t_f = \sum_{k=1}^{N_c} (a_k + b_k) \tag{2.157}$$

2.9.2 Fonctions de transition

Les fonctions de transition permettent de définir les valeurs initiales des variables d'état lors du passage d'un mode du système à un autre. Elles sont définies par :

$$x_{enr}^{(k+1)}(t_{enr}^{(k+1)}) - x_{diff}^{(k)}(t_{diff}^{(k)} + b_k) = 0, \quad k = 1, \dots N_c - 1$$
(2.158)

$$x_{diff}^{(k)}(t_{diff}^{(k)}) - x_{enr}^{(k)}(t_{enr}^{(k)} + a_k) = 0, \quad k = 1, \dots N_c$$
(2.159)

La fonction de transition pour la première étape d'enrichissement est donnée par les conditions initiales :

$$x_{enr}^{(1)}(t_0^{(1)}) = x_0 \tag{2.160}$$

2.10 Conclusions

Dans ce chapitre, la modélisation des différents phénomènes ayant lieu lors de la cémentation gazeuse basse pression est présentée. Une modélisation complète du procédé est proposée, en considérant un mécanisme de pyrolyse en phase gazeuse, la formation de suies et de pyrocarbone, ainsi que la présence d'une pièce métallique. Le modèle résultant est un modèle hybride et les conditions et fonctions de transition sont définies pour chaque mode du système. Le modèle proposé comporte des paramètres cinétiques qu'il faut estimer expérimentalement. Les dispositifs utilisés pour les campagnes expérimentales visant à les estimer sont présentés dans le chapitre 3. Les résultats des expériences, des estimations et des simulations sont exposés dans le chapitre 4.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

Sommaire

3.1 Ir	oduction	 70
3.2 B	c d'essais de laboratoire HAPPY-END	 70
3.2	Description générale du banc d'essais HAPPY-END	 70
	3.2.1.1 Système d'alimentation en gaz	 72
	3.2.1.2 Système réactionnel	 72
	3.2.1.3 Système de régulation de la pression	 78
	3.2.1.4 Système de piégeage des composés gazeux	 79
3.2	Dispositifs d'analyse	 80
	3.2.2.1 Dispositif d'analyse en ligne	 80
	3.2.2.2 Dispositif d'analyse en différé	 84
3.2	Exploitation des résultats	 85
	3.2.3.1 Quantification des composés légers	 86
	3.2.3.2 Quantification des composés piégés	 88
	3.2.3.3 Quantification du pyrocarbone formé	 88
	3.2.3.4 Quantification des suies	 89
	3.2.3.5 Bilans massiques	 89
3.3 F	r industriel de cémentation gazeuse basse pression	 91
3.3	Description du montage	 91
3.3	Méthodes d'analyse et exploitation des résultats	 92
3.4 A	lyse et quantification des erreurs	 93
3.4	Sources d'erreur	 94
	3.4.1.1 Analyses des espèces en ligne	 94
	3.4.1.2 Collecte et analyse des HAP et des condensables	 94
	3.4.1.3 Pertes de charge	 95
	3.4.1.4 Zone réactionnelle	 95
3.4	Évaluation de l'incertitude	 96
3.4	Répétabilité des résultats	 97
3.5 C	clusions	 98

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, un modèle complet de cémentation gazeuse basse pression a été établi. Des campagnes expérimentales visant à estimer les paramètres du modèle et à évaluer sa performance ont été réalisées.

Dans un premier temps, des campagnes expérimentales à l'échelle du laboratoire ont été conduites à l'aide du banc expérimental HAPPY-END (Hap Anthropiques Produits en PYrolyse – Élimination des Nocifs et des Dangereux). Ce dernier permet de réaliser des pyrolyses au sein d'un réacteur en silice dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression. Les variables opératoires correspondent au débit d'alimentation en acétylène, à la pression et à la température. Ensuite, des cémentations dans des conditions réelles industrielles ont été réalisées au sein d'un pilote industriel.

Le présent chapitre présente une description du banc d'essais de laboratoire, du four industriel, des méthodes d'analyse, et des protocoles opératoires mis en place pour la quantification des espèces d'intérêt.

3.2 Banc d'essais de laboratoire HAPPY-END

3.2.1 Description générale du banc d'essais HAPPY-END

L'installation expérimentale utilisée à l'échelle du laboratoire est présentée sur la figure 3.1. Elle comporte :

- un système d'alimentation en gaz utilisés pour la pyrolyse ainsi que pour le bon fonctionnement du dispositif d'analyse en ligne,
- un système réactionnel constitué d'un réacteur en silice et d'un four permettant de maintenir une température stable dans ce dernier,
- un système de contrôle et de régulation de la pression,
- un système de piégeage des composés gazeux sous forme d'un piège cryogénique en silice,
- un chromatographe en phase gazeuse (CPG) qui permet de faire l'analyse en ligne des composés gazeux les plus légers à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD),
- un automate qui permet de contrôler les différentes parties qui viennent d'être mentionnées.



FIGURE 3.1 – Schéma de l'installation HAPPY-END

3.2.1.1 Système d'alimentation en gaz

L'hydrocarbure utilisé comme réactif est l'acétylène. Il est stocké dans des bouteilles B5 à une pression de 15 bar (Air Products, série X5S). Dans le cas où une bouteille se vide en cours d'expérience, deux bouteilles sont toujours disponibles et un système automatisé permet de passer d'une bouteille « vide » (pression inférieure à 1,5 bar) à une autre. Le gaz utilisé pour inerter le système lors des expériences est l'azote. Il est stocké dans des bouteilles B50 (Air Liquide, série AlphagazTM1).

Les vannes manuelles, notées VM1 à VM4 sur la figure 3.1, sont des éléments de sécurité qui permettent de relier les bouteilles d'acétylène et d'azote à des débitmètres massiques thermiques (série SLA5850S Brooks). Trois débitmètres, notés FC1, FC2 et FC3, sont dédiés à l'acétylène et permettent de travailler sur des larges plages de débits, 30 NmL.min⁻¹, 600 NmL.min⁻¹ et 1200 NmL.min⁻¹. Le régulateur massique de l'azote, noté FC4, permet de monter à des débits allant jusqu'à 12000 NmL.min⁻¹. Ces débitmètres sont contrôlés par l'automate et sont précis à partir de $1/20^{eme}$ de la valeur pleine échelle. Pour leur bon fonctionnement, la différence entre l'entrée et la sortie du régulateur doit être de 1,5 bar. Étant donné que la pression dans le procédé est de l'ordre de 80 mbar (60 Torr), il faut une pression en entrée d'au moins 1,4 bar.

Des systèmes d'alimentation en hélium, argon, hydrogène et air comprimé sont aussi présents sur l'installation puisque ces gaz sont utilisés par le CPG (cf. section 3.2.2.1). L'air comprimé (Air liquide) est aussi utilisé pour le nettoyage des réacteurs en silice après une pyrolyse (cf. section D.1.4). Quand il est utilisé à cette fin, l'air est injecté dans le réacteur en jouant sur l'ouverture de la vanne manuelle VM5.

3.2.1.2 Système réactionnel

Réacteurs

Deux types de réacteurs en silice fondue sont disponibles pour les expériences : un réacteur sphérique « auto-agité par jets gazeux » et un réacteur tubulaire. Les géométries des réacteurs sont présentées dans le tableau 3.1.

Réacteur	Diamètre	Longueur	Volume réactionnel	
-	cm	cm	cm^3	
Tubulaire	$1,\!6$	120	121	
Sphérique	5,8	120	102	

TABLEAU 3.1 – Géométries des réacteurs en silice

Les deux réacteurs font 120 cm de long, or le four dans lequel ils sont placés ne fait que 60 cm de long. Cela permet d'assurer une longueur de 30 cm en amont et aval du four, en dehors de la zone de chauffage (figure 3.2). La température au niveau des joints utilisés pour relier les réacteurs au reste du montage ne dépasse ainsi pas les 200 °C (cf. section 3.2.1.2). En effet, au delà de cette température les joints risquent de fondre et la pression dans le montage ne peut pas être maintenue. Le volume réactionnel du réacteur tubulaire correspond à toute la zone qui



FIGURE 3.2 – Réacteur piston placé au sein du four

est chauffée; en revanche, le volume réactionnel d réacteur sphérique correspond au volume de la sphère (cf. section 3.2.1.2).

Remarque : Le réacteur piston montré sur la figure 3.2 est un réacteur de 6 cm de diamètre, utilisé afin de faciliter la visibilité sur la figure.

Réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire disponible pour les expériences est un tube en silice de 1,6 cm de diamètre. Il a été conçu dans le but d'approximer un écoulement piston afin d'obtenir des données expérimentales qui puissent être comparées aux résultats des simulations en réacteur piston. Pour rappel, un réacteur piston est un réacteur idéal dans lequel le mélange réactionnel progresse par tranches parallèles et dans lequel le mélange axial, plus communément connu sous le terme de dispersion axiale, est négligeable. Afin de vérifier si l'hypothèse d'écoulement piston est valable pour le réacteur tubulaire, la dispersion axiale au sein de ce dernier est quantifiée.

La dispersion axiale d'un fluide s'écoulant dans la direction x est supposée être de nature statistique et peut être décrite par (Levenspiel, 1962) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{3.1}$$

où C est la concentration d'une espèce circulant dans le réacteur, t est le temps et D_A est le coefficient de dispersion axiale qui caractérise le rétro-mélange dans l'écoulement.

En posant z = (ut + x)/L et $\theta = ut/L$ afin d'adopter une forme adimensionnelle, la relation précédente devient :

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D_A}{uL}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z}$$
(3.2)

où L est la longueur du réacteur dans lequel a lieu l'écoulement et u est la vitesse moyenne du fluide. Le groupe adimensionnel qui apparaît dans la relation ci-dessus, D_A/uL , est le nombre de dispersion (Levenspiel, 1962). À titre d'information, son inverse est nommé nombre de Peclet axial (Villermaux, 1985) ou encore nombre de Bodenstein (Nagy et al., 2012). Le tableau 3.2 caractérise le type d'écoulement en fonction de la valeur prise par le nombre de dispersion (Levenspiel, 1962).

Si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

 (i) le régime d'écoulement est laminaire, c'est-à-dire que le nombre de Reynolds est inférieur à 2300 pour un écoulement dans une conduite cylindrique,

Valeur	Écart à l'idéalité
$\left(\frac{D_A}{uL}\right) < 0,001$	Négligeable
$0,001 < \left(\frac{D_A}{uL}\right) < 0,01$	Faible
$\left(\frac{D_A}{uL}\right) > 0.01$	Important

TABLEAU 3.2 – Écart à l'idéalité en fonction du nombre de dispersion (Levenspiel, 1962)

(ii) la longueur du tube est suffisamment importante pour pouvoir atteindre un écoulement complètement développé (Nagy et al., 2012), c'est à-dire un écoulement dans lequel les effets de l'entrée du tuyau ne sont plus significatifs et où le profil de vitesse ne change plus dans la direction de l'écoulement du fluide (Çengel et Cimbala, 2010), ce qui est vérifié par l'inégalité

$$\frac{L}{u} > 0.04 \frac{d_t^2}{D_m},$$
(3.3)

alors la dispersion axiale peut être exprimée par la relation suivante (Aris, 1956; Taylor, 1953) :

$$D_A = D_m + \frac{u^2 d_t^2}{4\beta_q D_m} \tag{3.4}$$

où D_m est la diffusion moléculaire, d_t est le diamètre du réacteur et β_g est un paramètre qui tient compte de la géométrie du réacteur ($\beta_g=48$ pour des tubes circulaires (Datta et Ghosal, 2009)).

La diffusion moléculaire D_m (en cm².s⁻¹) d'un composé A dans un composé B peut être calculée à basse pression par l'expression proposée par Bird et al. (1960) :

$$D_m = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_c(A)T_c(B)}}\right)^b \left(T_c(A)T_c(B)\right)^{5/12} \frac{\left(P_c(A)P_c(B)\right)^{1/3}}{P} \sqrt{\frac{1}{M(A)} + \frac{1}{M(B)}}$$
(3.5)

où T_c (en K), P_c (en atm) et M (en g.mol⁻¹) correspondent respectivement à la température critique, la pression critique et la masse molaire des composés, et T (en K) et P (en atm) sont la température et la pression de travail. Les paramètres a et b sont des constantes qui dépendent de la polarité des gaz. Ici, les gaz considérés sont l'acétylène et l'azote, gaz non polaires, et $a=2,745.10^{-4}$ et b=1,823 (Bird et al., 1960).

Le tableau 3.3 présente les valeurs du nombre de Reynolds, de la dispersion axiale et du nombre de dispersion pour différents temps de passage à 8 kPa et 900 et 950 °C. Les résultats montrent que le réacteur fonctionne en régime laminaire et que l'inégalité 3.3 est toujours vérifiée pour les temps de passage étudiés. En effet, par application numérique, le terme de droite de l'inégalité 3.3 est égal à 4,04.10⁻³ s à 900 °C et 3,74.10⁻³ s à 950 °C. Le terme de gauche, L/u, est égal au temps de passage dans le réacteur.

D'après le tableau 3.2 et les valeurs du nombre de dispersion du tableau 3.3, pour des temps de passage inférieurs à 1 s, l'écart à l'idéalité est faible pour les deux températures étudiées et le réacteur tubulaire peut être assimilé à un réacteur piston. Pour des temps de passage supérieurs

Température	Temps de passage	Re	D_A	D_A/uL	N_{RPA}
(°C)	(s)	-	${\rm cm}^2.{\rm s}^{-1}$	-	-
	$0,\!5$	2192	32,9	$4,58.10^{-3}$	110
	1	1096	$27,\!3$	$7,\!57.10^{-3}$	67
000	$1,\!5$	731	26,2	$1,09.10^{-2}$	47
900	1,75	626	26,0	$1,26.10^{-2}$	41
	2	548	25,8	$1,44.10^{-2}$	36
	$2,\!5$	438	25,7	$1,78.10^{-2}$	29
	0,5	2059	34,4	$4,78.10^{-3}$	106
050	1	1030	29,1	$8,09.10^{-3}$	63
950	$1,\!5$	686	28,2	$1,\!17.10^{-2}$	44
	1,75	588	28,0	$1,\!36.10^{-2}$	38

TABLEAU 3.3 – Étude de la dispersion axiale du réacteur tubulaire - P =8 kPa

à 1 s, les valeurs du nombre de dispersion dépassent la limite de 0,01 mais restent très proches de celle-ci.

Afin de quantifier l'écart entre un écoulement piston et l'écoulement du réacteur tubulaire disponible pour cette étude, la démarche utilisée par Bensabath (2017) a été adoptée. Elle consiste, pour chaque temps de passage et température de travail, à calculer le nombre équivalent de réacteurs parfaitement agités (RPA) en cascade, N_{RPA} , par la relation (Villermaux, 1985) :

$$N_{RPA} = 1 + \frac{uL}{2D_A} \tag{3.6}$$

Le nombre équivalent de RPA en cascades en fonction des conditions opératoires est présenté dans la dernière colonne du tableau 3.3. Les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse d'acétylène en supposant une configuration de RPA en cascade ont alors été comparées aux résultats des simulations d'un vrai modèle piston. Les simulations ont été conduites à l'aide du logiciel Chemkin-Pro qui permet de simuler aisément des cascades de RPA et qui propose aussi un modèle de réacteur piston.

Les résultats des simulations pour une configuration de 29 RPA (cas correspondant à un temps de passage de 2,5 s et une température de 900 °C) et un vrai écoulement piston sont présentés sur la figure 3.3. Les espèces choisies pour illustrer l'écart entre les deux configurations sont l'acétylène, l'hydrogène et le benzo[a]pyrène (BaP) mais l'écart a été calculé pour toutes les espèces. L'écart est inférieur à 2 % pour l'acétylène et l'hydrogène et est de l'ordre de 8 % pour le BaP. Pour l'ensemble des espèces, l'erreur commise en supposant un écoulement piston pour le réacteur tubulaire est inférieur à 15 % pour les conditions opératoires du tableau 3.3.

Réacteur sphérique

Le réacteur sphérique disponible pour les expériences est le réacteur « auto-agité par jets gazeux » en silice développé par Matras et Villermaux (1973). Une image du réacteur utilisé est présentée sur la figure 3.4. Il est constitué d'une sphère centrale et de deux zones annulaires qui permettent l'arrivée et l'évacuation des gaz en un temps relativement court comparé au temps



FIGURE 3.3 – Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse d'acétylène de Bensabath (2017) en supposant une cascade de 29 RPA et un écoulement piston simulations réalisées avec le logiciel Chemkin-Pro, à 900 °C et 8 kPa

de réaction. Cela permet d'éviter la présence de réactions dans les parties annulaires et de limiter la zone réactionnelle à la sphère centrale. Les gaz arrivent au sein de la sphère par une croix d'injection constituée de quatre tuyères de 0,3 mm de diamètre, séparées par des angles de 90 °. L'injection s'effectue ainsi dans quatre directions différentes.

Ce réacteur permet de travailler dans des conditions assimilables à un écoulement parfaitement agité si les trois conditions suivantes sont satisfaites (David et Matras, 1975) :

- (i) il faut que le jet à la sortie des tuyères soit turbulent, ce qui impose une valeur minimale au nombre de Reynolds et donc par conséquent une vitesse minimale du jet,
- (ii) la vitesse du jet gazeux à la sortie des tuyères doit être inférieure à la vitesse du son,
- (iii) il faut que les tuyères entraînent tout le volume gazeux du réacteur; cela impose un taux de recyclage interne supérieur à 30, c'est-à-dire qu'une molécule donnée doit faire 30 fois le tour avant de sortir du réacteur.



FIGURE 3.4 – Réacteur auto-agité par jets gazeux : sphère centrale

Des calculs de mécanique des fluides numérique ont été réalisés par Bensabath et al. (2019) avec le logiciel Ansys[®] afin d'étudier l'écoulement au sein d'un réacteur auto-agité de même géométrie que celui de cette étude. Les conditions opératoires étudiées sont une température de

900 °C, une pression de 8 kPa et des temps de passage compris entre 0,6 et 1,8 s. Les résultats indiquent qu'il n'est pas possible de satisfaire les trois conditions permettant d'atteindre un écoulement parfaitement agité. En effet, dans les conditions étudiées, le nombre de Reynolds est faible, ce qui se traduit par un manque de turbulence à l'intérieur du réacteur. Les auteurs concluent ainsi que l'écoulement au sein du réacteur auto-agité n'est pas parfaitement agité dans les conditions de cémentation gazeuse basse pression. Ils soulignent tout de même que les tendances et les ordres de grandeur des fractions molaires des espèces majoritaires obtenues lors de la pyrolyse d'acétylène restent comparables à celles obtenues lors des simulations en supposant un écoulement parfaitement agité.

Compte tenu de ces considérations, le réacteur tubulaire est privilégié pour les expériences de pyrolyse menées dans cette étude.

Four

Lors des manipulations, les réacteurs en silice sont placés dans un four de 60 cm de long qui permet d'assurer une température stable au cours des expériences. Le chauffage est assuré par trois résistances : une résistance centrale et deux résistances latérales. La résistance centrale permet de réguler la température dans le four et les deux résistances latérales permettent de réduire les effets de bord. Une étude thermique a été réalisée afin de déterminer la température dans le réacteur sphérique et le gradient thermique le long des réacteurs tubulaires.

Dans le cas du réacteur tubulaire, la pression a été fixée à 8 kPa, la température de consigne du four a été fixée à 900 °C et un thermocouple Ahlborn de type K a été introduit à différents emplacements. De l'azote a alors été injecté dans le réacteur et la température affichée par le thermocouple a été comparée à la température de consigne. Les essais ont été effectués avec un gaz inerte afin d'éviter d'endommager le thermocouple.

La température mesurée le long du réacteur tubulaire est montrée sur la figure 3.5 pour deux débits de travail différents. Pour rappel, le tube fait 120 cm de long mais uniquement 60 cm sont chauffés. Entre 30 et 90 cm, valeurs correspondant respectivement à l'entrée et la sortie du four, la température est relativement homogène pour les deux débits étudiés. La température au niveau des joints (à 0 et 120 cm), la température est inférieure à 200 °C, ce qui assure leur bon fonctionnement.



FIGURE 3.5 – Profils thermiques dans le réacteur tubulaire pour une pression de 8 kPa, une température de consigne de 900 °C et pour deux débits d'azote étudiés

Pour le débit de 2000 NmL.min⁻¹, l'écart absolu maximal entre la température de consigne et la température lue par le thermocouple est de 180 °C. Pour un débit de 100 NmL.min⁻¹, cet écart est de 60 °C. Compte tenu des débits utilisés lors des expériences réalisées dans le cadre de cette étude (cf. chapitre 4), la température est considérée homogène tout le long du réacteur.

Dans le cas du réacteur sphérique, la pression a été fixée à 8 kPa, la température de consigne du four a été fixée à 900 °C et le thermocouple a été introduit au centre de la sphère. De l'azote a alors été injecté à différents débits et la température affichée par le thermocouple a été comparée à la température de consigne. Pour les différents débits présentés dans le tableau 3.4, l'écart absolu reste inférieur à 10 °C.

TABLEAU 3.4 – Température dans le réacteur sphérique en fonction du débit d'azote pour une pression de 8 kPa et une température de consigne de 900 °C

Débit d'azote (NmL.min ^{-1})	0	200	500	1000	2000
Température du thermocouple (°C)		901	903	906	908

3.2.1.3 Système de régulation de la pression

La pression de travail est obtenue à l'aide d'une pompe à palettes de la marque Edwards (E1M18 Atex 3). Elle est désignée par « pompe procédé » dans la suite du manuscrit. La pression est mesurée par des capteurs Baratron MKS de gamme 110 Torr (notés PT1 et PT2 sur la figure 3.1), qui sont placés en amont et en aval du réacteur. La pression de consigne est spécifiée sur l'automate qui, afin d'atteindre la pression désirée, régule l'ouverture d'une vanne solénoïde MKS, notée VR, placée en amont de la pompe.

Système de régulation vanne-pompe

Trois vannes solénoïdes de la société MKS sont disponibles pour les expériences et elles permettent de travailler sur différentes gammes de débits. Des tests préliminaires visant à déterminer les plages de fonctionnement de ces vannes ont été effectués. Pour cela, le système « système d'alimentation en gaz - système réactionnel - vanne - pompe procédé » a été étudié. Les essais ont consisté, pour chaque vanne testée, à fixer la température et la pression de consigne désirées, puis à mesurer la pression dans le montage en fonction du débit d'azote injecté.

À titre d'exemple, pour une température de travail de 900 °C, la plage de fonctionnement d'une des trois vannes, notée VR1, est présentée sur la figure 3.6. Pour une pression de travail fixée à 60 Torr (8 kPa), la vanne arrive à réguler correctement la pression pour des débits d'azote inférieurs à 700 NmL.min⁻¹. Pour des débits supérieurs à 700 NmL.min⁻¹, la vanne s'ouvre à 100 % et le débit de pompage est insuffisant à la pression visée. La pression dans le montage est alors supérieure à la pression de consigne; le plateau atteint à 110 Torr correspond à la valeur limite des capteurs. Les débits d'alimentation en acétylène étant inférieurs à 700 NmL.min⁻¹ pour les expériences conduites dans le cadre de cette étude, c'est la vanne VR1 qui est utilisée pour les expériences.

Remarque : Les propriétés physiques de l'azote ne sont pas les mêmes que celles de l'acétylène ou des gaz produits par pyrolyse de ce dernier. Les plages de fonctionnement établies ici permettent uniquement d'avoir un ordre de grandeur des débits de travail dans les conditions réelles de manipulation. La campagne expérimentale réalisée avec l'acétylène a montré que les plages de fonctionnement avec cet hydrocarbure correspondent globalement bien avec celles de l'azote.



FIGURE 3.6 – Plage de fonctionnement de la vanne solénoide VR1

Étanchéité du montage

Les tuyauteries permettant de relier les différents éléments du banc sont des tubes flexibles de diamètre nominal DN16 et DN25, ainsi que des tubes rigides de diamètre un quart de pouce. Afin d'assurer l'étanchéité du montage, deux types de raccords sont utilisés : des raccords de type Swagelok double bague et des raccords de type Pneurop. La figure 3.7 montre un raccord double bague typique Swagelok.



FIGURE 3.7 – Raccord Swagelok : (a) écrou, (b) ferrule cylindrique, (c) ferrule conique et (d) corps du raccord

Les raccords Pneurop sont spécialement conçus pour le vide et sont constitués de joints toriques en viton qui sont placés entre les tubes à relier; un collier vient maintenir le tout. Des joints toriques viton-acier permettent de relier les tubes en acier entre eux (figure 3.8(a)). Des joints spéciaux viton-silice (figure 3.8(b)) sont utilisés lors du raccord des réacteurs ou du piège en silice au reste du banc, cela afin de ne pas endommager la silice. L'avantage des joints Pneurop réside dans la rapidité et la facilité de montage et démontage, ce qui est très intéressant lors des modifications régulières du banc.

3.2.1.4 Système de piégeage des composés gazeux

Un piège cryogénique est placé en sortie du système réactionnel afin de condenser le flux gazeux sortant du réacteur. Le piège consiste en un récipient en silice (figure 3.9(a)) qui plonge



FIGURE 3.8 – Raccords Pneurop : (a) acier-acier, (b) et acier-silice

dans un vase Dewar de 150 mL rempli d'azote liquide (figure 3.9(b)). Lors des expériences, le gaz qui sort du réacteur arrive au niveau du piège et entre en contact avec ses parois, qui elles mêmes sont en contact avec l'azote liquide. *A priori*, la quasi totalité des gaz se condensent dans le piège, à l'exception de l'hydrogène qui a une température de liquéfaction inférieure à -196 °C, température de l'azote à l'état liquide.



FIGURE 3.9 – Système de collecte des composés gazeux : (a) piège démontable en silice (b) et vase Dewar

Ce dispositif est mis en place afin de faire l'analyse des HAP mais aussi de quelques hydrocarbures qui sont assez lourds pour ne pas se volatiliser lors de la mise sous échantillon. Ils sont désignés par « condensables » dans la suite du manuscrit. Certains de ces condensables sont assez légers et sont aussi analysés en ligne; c'est par exemple le cas du benzène. La quantification massique de ces composés est nécessaire afin de pouvoir relier les fractions molaires données par le CPG en ligne à la masse des composés (cf. section 3.2.3.5).

3.2.2 Dispositifs d'analyse

3.2.2.1 Dispositif d'analyse en ligne

Description

Lorsque les expériences visant à identifier et quantifier les produits gazeux les plus légers sont réalisées, le flux sortant du four est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse.
Les composés analysés sont le méthane, l'éthylène, l'acétylène, le 1,3-butadiène, le propyne, le vinylacétylène, le cyclopentadiène, le benzène, le toluène et l'hydrogène.

Un schéma du chromatographe en phase gazeuse (CPG) (Perkin Elmer Clarus 580 adapté par la société Antelia) en mode « prélèvement » est présenté sur la figure 3.10. Ce mode correspond à la configuration qui permet de faire le remplissage des boucles d'échantillonnage qui ont un volume de 100 µL chacune. L'autre mode du CPG est le mode « analyse », utilisé lorsque le contenu des boucles d'échantillonnage est poussé dans les colonnes de séparation. Le passage d'un mode à l'autre se fait par commutation de deux vannes à dix voies, notées CPG V1 et CPG V2. Un manomètre digital (Leo 2 de gamme 3 bar de la marque Keller) est placé en aval des boucles d'échantillonnage et permet de connaître la pression au sein de ces dernières. Il est noté PT3 sur la figure 3.10. Les différentes parties du CPG sont détaillées ci-dessous.



FIGURE 3.10 – Schéma de fonctionnement du CPG en mode prélèvement

Détecteurs

Le CPG est équipé de deux détecteurs, un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour l'analyse des hydrocarbures allant du méthane au toluène et un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour l'analyse de l'hydrogène.

Le détecteur FID utilise une flamme formée par la combustion de l'air (circulant à un débit de 400 mL.min⁻¹) et de l'hydrogène (circulant à un débit de 40 mL.min⁻¹). Cette flamme brûle les composés qui sortent des colonnes et cela conduit à la formation d'ions. Ces derniers sont collectés par deux électrodes entre lesquelles il y a une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre.Le courant est proportionnel à la concentration des atomes de carbone traversant la flamme. Le détecteur FID fonctionne à une température de 250 °C.

Le détecteur TCD quantifie les espèces en se basant sur leur conductivité thermique. Deux fils chauds de résistances connues sont placés dans deux cellules distinctes; une des cellules est traversée par un gaz de référence et l'autre par les gaz sortant des colonnes. Le passage d'un produit élué sortant de la colonne fait varier la conductivité thermique du gaz et ainsi la température du fil chaud et sa résistance électrique. La concentration est ainsi corrélée à cette variation. Le gaz de référence utilisé est l'hélium, circulant à 3 mL.min⁻¹ par l'entrée Prs. 1 (figure 3.10). Le détecteur TCD fonctionne à une température de 150 °C.

Colonnes de séparation

Cinq colonnes capillaires, notées C1 à C5, sont utilisées pour la séparation des composés. Les colonnes menant au détecteur TCD sont au nombre de deux, une colonne RT-Q-Bond de 30 m de long (notée C1) et une colonne RT-Msieve 5A de 30 m de long (C2). Le gaz vecteur utilisé pour ces colonnes est l'argon, qui arrive au niveau de deux entrées, notées Car. 1 et Aux. 1 sur la figure 3.10.

Les colonnes menant au détecteur FID sont deux colonnes de type RTx-1(C3 et C4) et une colonne RT-Alumina Bond/Na₂SO₄ (C5). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, qui arrive au niveau des entrées Aux. 2, Aux. 3 et Aux. 4. La description de chaque colonne est présentée dans le tableau 3.5 et les pressions des gaz vecteurs sont données dans le tableau 3.6.

Colonne	Type de colonne	Dimensions	Fonction	Détecteur
C1	RT-Q-Bond	$30 \text{ m x } 0,32 \text{ mm x } 10 $ μm	Séparation des composés les plus légers des plus lourds	TCD
C2	RT-Msieve 5A	30 m x 0,32 mm x 30 µm	Séparation des composés les plus légers entre eux	TCD
C3	Rtx-1	$10 \text{ m x } 0,32 \text{ mm x } 1,5 \ \mu\text{m}$	Séparation des composés les plus légers des plus lourds	FID
C4	Rtx-1	$20 \text{ m x } 0,32 \text{ mm x } 1,5 \ \mu\text{m}$	Séparation des composés les plus lourds entre eux	FID
C5	Rt-Aluminia $Bond/Na_2SO_4$	$30 \text{ m x } 0,32 \text{ mm x } 5 \ \mu\text{m}$	Séparation des composés légers entre eux	FID

TABLEAU 3.5 – Colonnes utilisées pour la séparation des composés gazeux par chromatographie en phase gazeuse

TABLEAU 3.6 – Détecteurs et spécifications des gaz vecteurs utilisés

Détecteur	Température (°C)	Gaz vecteur	Entrée	Pression (psi)
TCD	150	Argon	Car. 1	35
TOD	100	Aigon	Aux.1	35
			Aux.2	30
FID	250	Hélium	Aux.3	25
			Aux.4	20

Vannes

Les électrovannes CPG V4 et CPG V5 délimitent l'entrée et la sortie du CPG respectivement ; elles sont ouvertes en permanence, à l'exception des premières minutes d'une analyse (cf. annexe D). Les vannes de commutation CPG V1 et CPG V2 permettent de faire le remplissage des boucles d'échantillonnage (en position OFF) puis la poussée du contenu de ces dernières dans les colonnes de séparation par les gaz vecteurs (en position ON). La vanne de commutation CPG V3 permet, lorsqu'elle est en position OFF, d'éviter le passage par la colonne C5 aux composés lourds tels que le benzène et le toluène qui ont déjà été séparés par C3 et C4. Dans le cadre des expériences réalisées, cette vanne n'a pas été programmée pour effectuer de commutation, ainsi CPG V3 est toujours en position ON et il n'y a pas de *by-pass*.

Les vannes VM6 et VM7 sont des vannes manuelles placés en sortie du CPG. La vanne VM6 est une vanne à pointeau qui permet de réguler la pression au sein des boucles d'échantillonnage. Cette pression est mesurée grâce au capteur PT3 placé en aval de ces dernières. La vanne VM7 est une vanne tout ou rien, qui en position d'ouverture et lorsque la pompe du CPG est allumée, permet de faire le vide des boucles d'échantillonnage sans avoir à manipuler l'ouverture de VM6.

Étalonnage

L'étape d'étalonnage consiste à établir une relation entre l'aire du signal donnée par le CPG et la fraction molaire de l'espèce étudiée. Pour cela, des échantillons de fractions molaires connues d'une espèce donnée sont analysés et une régression linéaire est effectuée entre les aires obtenues et les fractions molaires. Ce type d'étalonnage a été effectué dans un premier temps pour l'acétylène à l'aide des bouteilles B5 utilisées pour les expériences de pyrolyse. Les dilutions ont été faites dans de l'azote. La droite d'étalonnage est présentée sur la figure 3.11.



FIGURE 3.11 – Droite d'étalonnage de l'acétylène pour une pression de 41 mbar dans les boucles d'échantillonnage

Pour l'étalonnage de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, du 1,3-butadiène, du propyne, du benzène et du toluène, des bouteilles de gaz étalon de la société Air Liquide ont été utilisées. Les droites d'étalonnage sont présentées dans l'annexe C.

Ce type d'étalonnage classique n'a pas pu être effectué pour deux hydrocarbures, le vinylacétylène et le cyclopentadiène. Afin de réaliser l'étalonnage de ces composés, la méthode du nombre effectif d'atomes de carbone (ECN pour *effective carbon number*) a été appliquée.

Cette méthode se base sur le fait que la sensibilité du détecteur FID dépend essentiellement du nombre d'atomes de carbone de l'espèce analysée et des groupes chimiques auxquels ils appartiennent (Szulejko et al., 2013). Les coefficients d'étalonnage peuvent alors être déterminés à partir du coefficient d'étalonnage d'une espèce de référence qui est modifié par un facteur de correction (relation 3.7). Ce dernier correspond au rapport entre le nombre effectif de carbone de l'espèce à analyser et le celui de l'espèce de référence :

$$C_{r,i} = \frac{ECN_i}{ECN_{ref}}C_{r,ref}$$
(3.7)

où $C_{r,i}$ et ECN_i sont respectivement le coefficient d'étalonnage et le nombre effectif de carbone du composé i et $C_{r,ref}$ et ECN_{ref} sont respectivement le coefficient d'étalonnage et le nombre effectif de carbone du composé de référence.

Le nombre effectif de carbone de chaque composé est calculé en faisant la somme de la contribution au nombre effectif de carbone de chaque atome de la molécule. Cette contribution dépend non seulement du type d'atome mais aussi du groupe auquel il appartient. Le tableau 3.7 présente le nombre effectif de carbone des composés d'intérêt ainsi que la valeur du coefficient d'étalonnage calculé d'après la formule 3.7.

TABLEAU	3.7 - 1	Nombre	d'atomes	de	carbone	effectif	et	coefficients	d'étalonnage	des	espèces
pour une	pression	n de 41 r	nbar dans	les	boucles	d'échan	tille	onnage			

Composé	ECN	Espèce de référence	C_r
Acétylène	$2,\!6$	-	$2 \ 428 \ 631$
Éthylène	$1,\!9$	-	$2 \ 607 \ 487$
Vinylacétylène	4,5	Acétylène	$4\ 203\ 400$
Cyclopentadiène	4,8	Éthylène	$6\ 587\ 336$

La méthode du nombre effectif de carbone permet de quantifier les espèces mais pas de les identifier. C'est la raison pour laquelle les chromatographes de Bensabath (2017) ont été utilisés comme référence pour les temps de rétention du vinylacétylène et du cyclopentadiène; les chromatogrammes ont été obtenus avec le même chromatographe et l'auteure s'est intéressée aux mêmes produits.

3.2.2.2 Dispositif d'analyse en différé

Les analyses en différé des composés piégés permettent de déterminer, d'une part, les concentrations massiques des 16 HAP de l'US EPA, et d'autre part, les concentrations massiques des condensables. Ces analyses sont réalisées par Mme Juliette Kunz-Iffli de l'INRS.

Analyse des HAP

Les HAP sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS). Le CPG utilisé est un Trace GC Ultra XL et le spectromètre de masse (MS) est un TSQ GC Quantum XLS de Thermo Scientific.

Le principe est le suivant : les espèces sont séparées par les colonnes du CPG et à la sortie de ces dernières elles sont ionisées par impact électronique. Les ions formés sont en général instables et se décomposent en fragments qui sont alors accélérés à travers l'analyseur de masse de l'instrument et séparés en fonction de leurs rapports masse/charge.

La colonne utilisée dans le CPG est une TG-17Sil MS de la société Restek. Elle fait 30 m de long, 0,25 mm de diamètre et contient un film de 0,25 µm d'épaisseur. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à un débit de 1 mL.min⁻¹.

L'étalonnage des HAP a été effectué avec une solution étalon contenant les 16 HAP de l'US EPA (référence CRM 48743 de la société Merck). Sa composition est présentée dans l'annexe C. À partir de cette solution, six niveaux de concentrations ont été obtenus pour chaque composé pour établir les droites d'étalonnage. Afin de valider ces dernières, des analyses supplémentaires ont été effectuées pour chaque HAP à une concentration différente de celles ayant servi à la détermination des droites d'étalonnage. Le mélange qui a été utilisé pour établir ce point de validation est une ampoule de 1 mL de dichlorométhane (DCM) contenant 2000 µg.mL⁻¹ de chaque HAP de l'US EPA (référence CRM47930 de la société Merck). Un point de vérification ayant la même composition que le point de validation a toujours été analysé avant chaque série d'analyses (tous les huit échantillons environ). Cette vérification a été mise en place puisqu'il y a parfois des problèmes d'étanchéité des colonnes du CPG suite à leur dilatation due aux variations de température.

Analyse des condensables

Les autres hydrocarbures piégés analysés sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le oxylène et la somme m-xylène et p-xylène. La quantification des condensables se fait par chromatographie gazeuse avec un détecteur FID (Shimadzu GC 2030 Nexis). Le détecteur FID est moins sensible que le MS mais il est plus adapté pour des concentrations plus fortes; les condensables sont produits à des concentrations assez importantes pour que la quantification soit possible. La colonne utilisée est de la marque Shimadzu et elle est de type Rxi-624 Sil/MS. Elle fait 60 m de long et 0,32 mm d'épaisseur et le film a une épaisseur de 1,8 µm. Le gaz vecteur est l'hélium, qui circule à un débit de 1 mL.min⁻¹.

L'étalonnage des condensables a été réalisé à l'aide d'une solution mère préparée à partir de 25 μ L de chaque composé dans 10 mL de disulfure de carbone. À partir de cette solution, cinq niveaux de concentrations ont été obtenus pour chaque composé pour établir les droites d'étalonnage. Elles sont présentées dans l'annexe C.

3.2.3 Exploitation des résultats

L'objectif des expériences est d'obtenir des points expérimentaux des 16 HAP de l'US EPA, des condensables, d'une dizaine de composés légers, des suies et du pyrocarbone. La figure 3.12

résume les éléments quantifiés et la méthode de mesure. Seulement une trentaine d'espèces est



FIGURE 3.12 – Méthodes de quantification des espèces produites lors de la cémentation gazeuse basse pression

quantifiée lors de chaque expérience; or, en réalité il y a plus de 300 espèces qui sont formées. Ainsi, il y a une très grande partie des produits qui n'est pas quantifiée et ces espèces sont regroupées sous la catégorie « espèces non quantifiées » sur le schéma. En réalité, certaines espèces non quantifiées font partie des catégories déjà présentes, comme par exemple « produits légers » ou « HAP » mais elles sont mises dans une catégorie à part pour simplification des notations. Les différents protocoles opératoires sont décrits dans l'annexe D et les relations mathématiques utilisées pour l'exploitation des résultats obtenus sont détaillées ci-dessous.

3.2.3.1 Quantification des composés légers

Afin de pouvoir exploiter les résultats obtenus par les analyses CPG, il faut s'assurer que lors de chaque analyse, la quantité totale de matière dans les boucles d'échantillonnage soit toujours égale à celle lors de l'étalonnage. Or, d'après la loi des gaz parfaits, à température et volume des boucles constants, la quantité de matière dans les boucles est proportionnelle à la pression. Ainsi, l'objectif était de réguler la pression dans les boucles d'échantillonnage à une pression de référence à l'aide la vanne manuelle VM6. Cependant, cela s'est parfois avéré difficile et l'alternative choisie a été de noter la pression dans les boucles d'échantillonnage et de calculer la quantité de matière analysée pour chaque expérience. De ce fait, les coefficients d'étalonnage déterminés en 3.2.2.1 ne peuvent pas être utilisés tels quels et une correction doit être réalisée.

Soit P_j la pression dans les boucles d'échantillonnage lors de l'analyse j et $A_i(P_j)$ l'aire du signal de l'espèce i obtenue lors de l'analyse j. Soit P_{etal} la pression à laquelle l'étalonnage a été réalisé et $A_i(P_{etal})$ l'aire du signal de l'espèce i qui aurait été obtenue lors de l'analyse j si la pression était égale à P_{etal} . L'aire $A_i(P_{etal})$ peut alors être obtenue par une simple relation de proportionnalité :

$$A_i(P_{etal}) = A_i(P_j) \frac{P_{etal}}{P_j}$$
(3.8)

La fraction molaire de l'espèce légère i lors de l'expérience j est alors déterminée par la formule :

$$x_{i,j}^{l} = \frac{A_i(P_{etal})}{Cr_i} = \frac{A_i(P_j)P_{etal}}{Cr_iP_j}$$
(3.9)

où Cr_i est le coefficient d'étalonnage déterminé à la pression d'étalonnage P_{etal} . L'exposant l désigne le fait qu'il s'agit d'une espèce légère.

La figure 3.13 présente un exemple de chromatogramme obtenu lors d'une pyrolyse dans le réacteur tubulaire, pour une température de 900 °C, une pression de 8 kPa et un temps de passage de 0.5 s.



FIGURE 3.13 – Exemple de chromatogramme obtenu par CPG : (a) hydrocarbures légers (CPG-FID) et (b) hydrogène (CPG-TCD) - réacteur tubulaire, 900 °C et 8 kPa, temps de passage de 0,5 s et acétylène pur en entrée

3.2.3.2 Quantification des composés piégés

Il est supposé que le piège cryogénique permet de recueillir la totalité du flux des espèces les plus lourdes sortant du réacteur. Ainsi, la masse totale $m_{i,j}$ du composé piégé *i* produit lors d'une expérience *j*, peut être déterminée à partir de la grandeur mesurée, c'est-à-dire la concentration obtenue lors des analyses, $c_{i,j}$:

$$m_{i,j}^L = c_{i,j}^L * \mathcal{V}_{DCM} \tag{3.10}$$

où V_{DCM} est le volume de DCM utilisé pour solubiliser le contenu du piège cryogénique. L'exposant L désigne une espèce « lourde », c'est-à-dire les HAP ou les condensables.

La figure 3.14 présente un exemple de chromatogramme obtenu pour un des points d'étalonnage des HAP.



FIGURE 3.14 – Exemple de chromatogramme obtenu par GC-MS : chromatogramme complet (a) et chromatogramme sur la plage de temps de rétention de 38,5 à 59,6 s (b)

3.2.3.3 Quantification du pyrocarbone formé

Le pyrocarbone est supposé être le seul composé à se déposer sur les parois et à rester à l'intérieur du réacteur. En réalité, il se peut que des HAP et des suies se condensent au sein du réacteur ou sur le pyrocarbone formé mais leur masse est supposée négligeable par rapport à la

masse de pyrocarbone. La quantification du pyrocarbone généré consiste alors à déterminer la prise de masse du réacteur. Cette dernière est donnée par :

$$m_{pyroC} = m_R(t_f) - m_R(t_0) \tag{3.11}$$

où m_{pyroC} est la masse de pyrocarbone formé, $m_R(t_f)$ est la masse du réacteur à la fin de l'expérience et $m_R(t_0)$ est la masse du réacteur avant le début de l'expérience.

Les réacteurs propres ont une masse de l'ordre de quelques centaines de gramme et la masse de pyrocarbone formé lors des expériences est de l'ordre du dixième de gramme. La résolution de la balance utilisée pour les analyses est de 0,01 g, ce qui correspond à une incertitude de 3 mg sur les résultats (voir section 3.4.2 pour le calcul de l'incertitude).

3.2.3.4 Quantification des suies

Les suies correspondent à des particules solides qui sont formées au sein de l'atmosphère gazeuse dans le réacteur. Elles sont supposées être emportées par le flux gazeux en sortie de ce dernier.

Le protocole opératoire envisagé pour la quantification des suies consistait à déterminer la prise de masse d'un filtre en fibre de verre de diamètre de pore $1,2 \mu m$ (Cat No. 1822-025 Whatman) placé à l'intérieur d'un joint Pneurop en sortie du réacteur (figure 3.15). Le filtre était ainsi pesé à froid avant et après chaque expérience. Afin d'obtenir une quantité suffisante de suie, les expériences ont été conduites pendant environ 2 heures.



FIGURE 3.15 – Filtre utilisé pour la collecte des suies

Les expériences ont montré que la présence du filtre entraîne une très forte perte de charge (différence de pression entre les capteurs PT1 et PT2 pouvant monter jusqu'à 40 Torr), qui d'ailleurs augmente avec le temps du fait du dépôt des particules de suies dessus. Ainsi, la pression ne peut être régulée aisément et l'incertitude sur les résultats des expériences est importante; les expériences sont non répétables et inexploitables. Par ailleurs, les HAP sont susceptibles de s'adsorber sur le filtre et la méthode proposée ici ne permet pas leur séparation, qui est pourtant nécessaire afin de quantifier uniquement les suies.

Les suies ne sont donc malheureusement pas quantifiées expérimentalement.

3.2.3.5 Bilans massiques

Un bilan massique global est réalisé afin d'évaluer la cohérence des résultats trouvés lors des expériences. Pour cela, la fraction massique de chaque espèce i dans la masse totale injectée lors d'une expérience j, est calculée d'après la formule suivante :

$$y_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{m_{C_2H_2,j}} \tag{3.12}$$

où $m_{i,j}$ est la masse de l'espèce *i* produite lors de l'expérience *j* et $m_{C_2H_2,j}$ est la masse totale d'acétylène injectée dans le réacteur lors de l'expérience *j*.

La fraction massique des HAP, des condensables et du pyrocarbone dans la masse totale injectée peut être directement calculée d'après les résultats expérimentaux. La détermination de la fraction massique des espèces légères dans la masse totale injectée ne peut cependant pas se faire directement avec les résultats du CPG. En effet, ce dernier fournit des fractions molaires. Afin d'établir une équivalence entre les différents résultats, une variable supplémentaire, telle la quantité de matière totale analysée par le CPG en ligne, est nécessaire. L'analyse d'une même espèce est alors effectuée en différé et en ligne; cela permet de connaître sa masse et sa fraction molaire et ainsi de calculer la quantité de matière totale analysée par la relation 3.13.

Parmi les deux espèces qui sont analysées en ligne et en différé, c'est-à-dire le benzène et le toluène, c'est le benzène qui est choisi comme espèce de référence. En effet, le benzène est produit en quantité assez importante pour pouvoir être quantifié lors de chaque expérience, alors que le toluène est souvent produit en dessous de la valeur limite de quantification. La quantité de matière totale analysée par le CPG en ligne lors de l'expérience j, $n_{T,j}$, est alors déterminée par :

$$n_{T,j} = \frac{m_{ben,j}}{W_{ben}x_{ben,j}} \tag{3.13}$$

où $m_{ben,j}$ et $x_{ben,j}$ sont respectivement la masse de benzène donnée par les analyses GC-MS et la fraction molaire de benzène obtenue par le CPG en ligne dans les conditions opératoires de l'expérience j, et W_{ben} est la masse molaire du benzène.

La fraction massique de l'espèce légère i dans la masse totale injectée lors de l'expérience j, $y_{i,j}^l$, est alors calculée par la relation suivante :

$$y_{i,j}^{l} = \frac{x_{i,j}^{l} n_{T,j} W_{i}^{l}}{m_{C_{2}H_{2},j}}$$
(3.14)

où W_i^l est la masse molaire de l'espèce légère *i*. L'exposant *l* est utilisé pour désigner une espèce légère.

La fraction massique totale des espèces quantifiées expérimentalement par rapport à la masse totale injectée lors d'une expérience j est alors donnée par :

$$y_j^{global} = \sum_{i=1}^{N_{legers}} y_{i,j}^l + \sum_{i=1}^{N_{Lourds}} y_{i,j}^L + y_j^{pyroC}$$
(3.15)

où N_{legers} et N_{Lourds} sont le nombre d'espèces légères et d'espèces lourdes (HAP + condensables) quantifiées respectivement. Le benzène et le toluène sont comptés dans la catégorie des espèces lourdes. Étant donné qu'il y a des espèces non mesurées expérimentalement, la fraction massique totale des espèces quantifiées expérimentalement par rapport à la masse totale injectée est toujours inférieure à un.

3.3 Four industriel de cémentation gazeuse basse pression

3.3.1 Description du montage

Des expériences de cémentation gazeuse basse pression, en présence de pièces métalliques, ont été effectuées au sein d'un four industriel de la société ECM technologies à l'Institut de Recherche Technologique Matériaux, Métallurgie et Procédés (IRT M2P situé à Metz). Le four (figure 3.16) est constitué :

- d'une cellule de chargement et de trempe où sont introduites les pièces à cémenter et à tremper respectivement,
- d'une cellule de cémentation de 2500 L calorifugée par une enveloppe en graphite.

Des thermocouples et des capteurs de pression placés à différents emplacements permettent de vérifier l'homogénéité thermique et la stabilisation de la pression au sein des cellules.



FIGURE 3.16 – Four industriel de la société ECM technologies - cellule de cémentation

Un schéma du montage mis en place afin de faire un prélèvement au sein de l'atmosphère gazeuse est montré sur la figure 3.17.



FIGURE 3.17 – Montage expérimental - four industriel

Chapitre 3. Dispositifs expérimentaux

Contrairement au pilote de laboratoire, il n'est pas possible de prélever la totalité du flux sortant du four industriel. Une pompe et une canne de prélèvement (montrée sur la figure 3.16) ont été installées : la pompe permet d'aspirer une partie de l'atmosphère gazeuse du four grâce à la canne qui transperce le four et l'enveloppe en graphite et qui arrive au sein de l'atmosphère gazeuse. Des tubes flexibles en DN15 et une vanne manuelle, notée VMI 1 sur la figure 3.17, relient la canne calorifugée à un piège cryogénique (le même que celui présenté dans la section 3.2.1.4). Cela permet le piégeage des HAP et des condensables aspirés. Une entrée d'azote gazeux est présente au niveau de la vanne VMI 2, cela afin d'inerter le système de prélèvement et éviter toute présence d'oxygène, lequel risquerait d'entrer dans le four et abîmer l'enveloppe en graphite. Les deux vannes manuelles sont fermées par défaut.

Une étape préliminaire consistant à déterminer le débit massique de prélèvement a été effectuée. Pour cela, de l'azote a été injecté dans le four à la même température que celle des expériences de cémentation. Un appareil de mesure a alors été placé entre la canne de prélèvement et le piège. Ce dernier permet de connaître le débit volumique, la pression et la température de prélèvement. Le débit de gaz prélevé lors des cémentations est supposé égal au débit d'azote mesuré. Par ailleurs, le flux prélevé par la canne est supposé avoir la même composition que l'atmosphère gazeuse qui se trouve au sein de l'enveloppe en graphite.

D'après des considérations industrielles, le four est assimilé à un RPA mais il est important de noter qu'aucune caractérisation hydrodynamique de l'écoulement n'a été réalisée sur ce dernier.

Des expériences en présence de pignons de boîte de vitesse de la société Stellantis (figure 3.18) et des éprouvettes de suivi de même nature que les pignons ont été conduites pour, dans un premier temps déterminer une cinétique de transfert de carbone dans la pièce (cf. chapitre 4), et dans un deuxième temps, pour tester le procédé optimisé (cf chapitre 5). Le protocole opératoire est détaillé dans l'annexe D.



FIGURE 3.18 – Pignon de boîte de vitesse de la socité Stellantis (Peugeot)

3.3.2 Méthodes d'analyse et exploitation des résultats

Analyse des HAP

Les échantillons contenant les HAP sont analysés avec les mêmes dispositifs (GC-MS et GC-FID) et la même méthode d'analyse que ceux utilisés pour les échantillons du pilote de laboratoire HAPPY-END.

Analyse de pièces métalliques et prise de masse

Les analyses des pièces métalliques sont effectuées par Julien Valette, technicien de l'IRT M2P. Différentes types d'analyses sont réalisées : des tests de microdureté de Vickers (HV 300g), des analyses par spectrométrie de décharge luminescente et des mesures par microsonde de Castaing.

- La dureté de Vickers est la grandeur qui permet de déterminer la conformité des pièces dans l'industrie. Les analyses consistent à enfoncer un pénétrateur en diamant de charge connue dans la pièce à tester et à mesurer les dimensions des 2 diagonales de l'empreinte. Ces dernières sont liées à la dureté du matériau.
- Les analyses par spectrométrie de décharge luminescente (SDL) permettent la réalisation de profils de concentrations d'échantillons solides.
- Les mesures par microsonde de Castaing consistent à bombarder les pièces à étudier avec des électrons puis à analyser le spectre de rayons X émis; cela permet de déterminer la teneur massique de carbone dans les pièces.

La masse de carbone intégrée dans chaque pièce correspond à sa prise de masse. Pour une expérience j, elle est donnée par :

$$\Delta m_j^{pièce} = m_j^{pièce}(t_f) - m_j^{pièce}(t_0) \tag{3.16}$$

où t_f et t_0 sont respectivement le temps initial et le temps final de l'expérience.

Des pièces de géométries différentes sont cémentées : des pignons et des éprouvettes de suivi de forme cylindrique. Les pignons ont une masse initiale de l'ordre du kilogramme, alors que la prise de masse est de l'ordre du dixième de gramme. Malheureusement, il n'a ainsi pas été possible de trouver une balance capable de mesurer la prise de masse avec assez de précision. En effet, plus la charge maximale de la balance est grande, moindre est sa résolution et sa précision. C'est pourquoi uniquement la prise de masse des éprouvettes de suivi (masse de l'ordre de 10 g et prise de masse de l'ordre de 10 mg) est évaluée. Cette pesée s'effectue sur une balance de résolution de 1 mg, ce qui correspond à une incertitude de 0,3 mg.

3.4 Analyse et quantification des erreurs

Lorsqu'un modèle est établi, il est nécessaire de le valider en comparant les prédictions de ses sorties aux vraies valeurs des grandeurs d'intérêt. Pour cela, des campagnes expérimentales visant à estimer les grandeurs d'intérêt sont réalisées. Toutefois, lorsque des mesures sont réalisées, le résultat n'est pas totalement identique à chaque mesure. En effet, toute mesure expérimentale est inévitablement entachée d'erreur et afin d'estimer le plus correctement possible les grandeurs désirées, il est nécessaire d'identifier et quantifier l'erreur expérimentale qui est commise. Cette dernière est définie comme l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur exacte de la grandeur mesurée.

Toute valeur X_{exp} mesurée expérimentalement s'exprime par la relation :

$$X_{exp} = \hat{X} + e \tag{3.17}$$

avec
$$e = e_S + e_R$$
 (3.18)

où \hat{X} est la vraie valeur et e est l'erreur commise sur les résultats. Elle se décompose en deux types, les erreurs systématiques e_S et les erreurs aléatoires e_R . Les erreurs systématiques correspondent à un biais systématique, négatif ou positif. Elles sont par exemple dues à des imperfections des appareillages de mesure. L'erreur aléatoire d'un autre côté, est imprévisible et ses sources sont nombreuses et inconnues.

Le but de tout expérimentateur est de limiter au maximum les différentes sources d'erreur afin d'obtenir des mesures qui sont justes et fidèles. La justesse d'une mesure se caractérise par l'absence d'erreurs systématiques et la fidélité par la répétabilité et la reproductibilité des résultats (Rouaud, 2014).

La présente section identifie les sources d'erreur lors des campagnes expérimentales menées et les moyens mis en œuvre, lorsque cela a été possible, pour les limiter, ainsi que l'évaluation des incertitudes et de la répétabilité des résultats.

3.4.1 Sources d'erreur

3.4.1.1 Analyses des espèces en ligne

Lors de la quantification des espèces légères en ligne sur le banc HAPPY-END, il est supposé que le flux entrant dans le CPG est égal au flux sortant du réacteur et que par conséquent les fractions molaires mesurées par le CPG correspondent aux fractions molaires de la phase gazeuse dans le réacteur. En réalité, une partie du flux gazeux est volontairement stoppée par la présence d'un filtre qui est placé à l'entrée du CPG pour empêcher l'entrée des espèces très lourdes qui pourraient endommager le système. Par ailleurs, il y a des pertes involontaires par condensation d'espèces dans les canalisations avant l'entrée du CPG. Ainsi, la composition du flux entrant dans le CPG n'est pas réellement égale à celle du flux sortant du réacteur. Cependant, les espèces condensées ou arrêtées avant l'entrée du CPG correspondraient majoritairement aux espèces les plus lourdes; or, ces espèces sont minoritaires (en fraction molaire) et le fait de négliger leur présence ne devrait pas affecter les résultats de manière significative. Malheureusement, il n'est pas possible de quantifier l'erreur commise en adoptant cette hypothèse.

Entre deux expériences, le réacteur en silice est nettoyé et des analyses CPG à blanc (avec de l'azote) sont réalisées afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de résidus des expériences précédentes qui viendraient fausser les résultats.

3.4.1.2 Collecte et analyse des HAP et des condensables

Les HAP et les condensables sont collectés par liquéfaction au sein d'un piège cryogénique. Les diverses sources d'erreur qui pourraient fausser les résultats et les moyens mis en œuvre pour les limiter sont détaillés ci-dessous.

Pertes par condensation en amont du piège. Pour éviter au maximum les pertes par condensation en amont du piège, ce dernier est placé directement à la sortie du réacteur sur le banc HAPPY-END. Malheureusement, cela n'est pas possible lors de la collecte des espèces lourdes dans le four industriel. Un cordon chauffant est alors utilisé pour calorifuger les canalisations entre la canne et le piège cryogénique. Il faut noter qu'il peut aussi y avoir des pertes par condensation au sein même de la canne qui traverse les parois du four industriel, lesquelles sont refroidies par de l'eau à 20 °C.

- La non condensation des espèces dans le piège. Afin de s'assurer que la grande majorité du flux gazeux se condense dans le piège, des analyses CPG quantifiant la composition du flux gazeux sortant du piège ont été effectuées par Bensabath (2017). L'auteure a vérifié que la quantité de produit qui ne se condense pas est très faible pour la majorité des espèces légères. Ceci laisse supposer qu'elle est négligeable pour les condensables et les HAP, qui sont plus lourds et ont plus de probabilités de se condenser dans le piège.
- Pertes avant et pendant le lavage du piège par le DCM. Afin de limiter les pertes par évaporation des espèces, le temps entre la fin d'une expérience et le lavage du piège est réduit autant que possible et le piège est laissé dans le vase Dewar entre les deux. Lors du lavage, 50 mL de DCM sont utilisés et une agitation vigoureuse est réalisée afin de dissoudre tout le contenu du piège dans le DCM.
- Mauvaise conservation de l'échantillon avant son analyse. Le DCM est un solvant très volatile et il faut s'assurer qu'il n'y ait pas d'évaporation dans les flacons contenant la solution avec les produits de la pyrolyse. Pour cela, les flacons sont scellés avec du parafilm. Après la mise sous échantillon, le flacon est pesé, puis il est pesé à nouveau juste avant l'analyse afin de s'assurer que le DCM ne se soit pas évaporé. Avant une analyse, le flacon est gardé au frais, à des températures inférieures à 0 °C.
- **Pertes lors de la préparation des échantillons pour l'analyse.** Bien que les échantillons soient gardés au frais, lors de l'ouverture des flacons un dégazage a lieu et il y a par conséquence perte d'espèces, *a priori* légères, par évaporation. Il y a des pertes potentielles aussi lorsque le contenu du flacon est prélevé par une seringue équipée d'un filtre afin de réaliser l'injection dans le GC-MS. Le filtre est utilisé afin de piéger les particules solides en suspension dans l'échantillon puisque ces dernières pourraient endommager les colonnes de l'analyseur.

3.4.1.3 Pertes de charge

La pression dans le réacteur lors des expériences est contrôlée à l'aide des capteurs PT1 et PT2, placés en amont et en aval du réacteur (figure 3.1). Le réacteur tubulaire ne génère pas de pertes de charge importantes pour les différents débit de travail; l'écart maximum entre les deux capteurs est de l'ordre de 1 Torr (133 Pa, soit 2 % de la valeur de consigne). En revanche, cet écart peut aller jusqu'à 20 Torr (2666 Pa soit 33 % de la valeur de consigne) dans le cas du réacteur sphérique. La vrai pression dans le réacteur n'est donc pas connue. Le capteur PT2 étant placé après le réacteur, la pression au sein de ce dernier est approximée par la pression affichée par le capteur PT2.

3.4.1.4 Zone réactionnelle

La zone réactionnelle supposée se limite à la sphère pour le réacteur auto-agité et à la zone chauffée pour le réacteur tubulaire. Or, il se peut qu'en réalité les zones réactionnelles soient plus importantes que celles considérées. Dans le cas du réacteur sphérique, les zones annulaires limitent le temps d'arrivée et d'évacuation des gaz afin de limiter les éventuelles réactions se produisant en dehors de la sphère (cf. section 3.2.1.2). Dans le cas du réacteur tubulaire, il faut

assurer une température relativement faible dans la zone non chauffée, c'est-à-dire les 30 cm de tube qui dépassent à chaque extrémité. Pour rappel, cette longueur est nécessaire afin de ne pas endommager les joints et pourvoir garder une pression constante lors des expériences. L'analyse thermique qui a été effectuée (cf. section 3.2.1.2) indique que pour des débits de l'ordre de 100 NmL/min, il y a un gradient de température important (de l'ordre de 800 °C) entre l'entrée (respectivement la sortie) du réacteur et le début (respectivement la fin) de la zone réactionnelle. Il est ainsi possible de supposer que les réactions ayant lieu en dehors de la zone réactionnelle (à des températures bien inférieures à 900 °C) sont minoritaires par rapport à celles ayant lieu au sein de la zone chauffée.

3.4.2 Évaluation de l'incertitude

Après avoir identifié les différentes sources d'erreur et essayé de les limiter au maximum, il est nécessaire de quantifier l'erreur qui est commise. Cette quantification se traduit par le calcul de l'incertitude. Deux types d'incertitudes peuvent alors être définies :

- L'incertitude de type A qui peut être calculée à partir d'une analyse statistique des résultats. Il s'agit par exemple de l'écart-type d'une mesure.
- L'incertitude de type B qui est intrinsèque au processus de mesurage et à l'opérateur par exemple.

Incertitudes de type A

Soient N séries de mesures indépendantes, notés X_i pour *i* allant de 1 à N, réalisées dans le but d'estimer la vraie valeur \hat{X} d'une grandeur X. Deux grandeurs statistiques caractérisant la distribution des résultats obtenus peuvent être définies :

• La moyenne : il s'agit de la meilleure estimation de la vraie valeur \hat{X} . La moyenne est calculée par la relation :

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i$$
(3.19)

• L'écart-type, qui est défini comme :

$$s_A^{vrai} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \hat{X})^2}{N}}$$
 (3.20)

Or, \hat{X} étant inconnue, l'écart-type est approximé par la relation 3.21 en utilisant la moyenne de la série d'expériences :

$$s_A^{est} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$
(3.21)

Incertitudes de type B

Le calcul de l'incertitude de type B permet de déterminer l'incertitude liée à l'utilisation d'une balance par exemple. À moins qu'il y ait une indication du fabricant, l'incertitude sur la pesée peut être calculée à partir de la résolution (précision d'affichage) d de la balance par la formule (Rouaud, 2014) :

$$s_B = \frac{d}{\sqrt{12}} \tag{3.22}$$

En effet, si la résolution de la balance est d, la vraie valeur, qui est estimée par la valeur X par l'appareil, peut se situer avec une égale probabilité à n'importe quel endroit de l'intervalle [X-d/2;X+d/2]. Le signal d'entrée est alors décrit par une loi de probabilité rectangulaire d'écart-type $s_B = d/\sqrt{12}$.

Incertitude totale

En tenant compte des incertitudes de type A et de type B, l'incertitude globale sur une valeur mesurée expérimentalement est calculée par la relation :

$$s_T = \sqrt{(s_A^{est})^2 + (s_B)^2} \tag{3.23}$$

Mesures indirectes

Lorsque les valeurs mesurées expérimentalement sont utilisées dans le calcul d'autres grandeurs et que les deux sont liées par une fonction f, la formule des propagation des incertitudes est uitlisée afin de déterminer l'incertitude sur la valeur calculée :

$$s_{ind} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 s_{\bar{x}_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 s_{\bar{x}_2}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3}\right)^2 s_{\bar{x}_3}^2 + \dots}$$
(3.24)

3.4.3 Répétabilité des résultats

La fidélité des résultats est déterminée par l'évaluation de leur répétabilité et reproductibilité. La répétabilité est définie comme la fidélité des « résultats d'essais indépendants obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps » (définition ISO 3534-1). La reproductibilité est la « fidélité des résultats d'essais obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents » (définition ISO 5725-1).

La reproductibilité et la répétabilité des résultats ont été évaluées à l'aide du coefficient de concordance de Lin (CCL), qui a été établi afin de mesurer la concordance de mesures entre deux observateurs (Lin, 1989). Il s'agit d'un coefficient qui permet de comparer deux séries de mesures, en quantifiant les écarts entre la première bissectrice et les points ayant pour abscisse la première série de mesures et pour ordonnée la deuxième série de mesures. Ce coefficient standardisé prend des valeurs entre -1 et 1, où -1 signifie un désaccord parfait, 0 traduit une situation d'indépendance et 1 signifie un accord parfait.

Soient Y_1 et Y_2 deux séries de mesures. Le coefficient de concordance de Lin ρ_{CCL} des deux séries peut être déterminé par la formule suivante :

$$\rho_{CCL} = \frac{2\sigma_{12}}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + (\mu_1 - \mu_2)^2} \tag{3.25}$$

Où σ_{12} est la covariance des deux séries, σ_1 et μ_1 (respectivement σ_2 et μ_2) sont la variance et l'espérance de Y₁ (respectivement Y₂).

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les installations expérimentales utilisées pour la quantification des produits de la pyrolyse d'acétylène et de la cémentation gazeuse basse pression ont été présentées, les protocoles opératoires ont été détaillés et les méthodes d'analyse expliquées. Une caractérisation des réacteurs de laboratoire utilisés a été réalisée afin de quantifier théoriquement l'écart des réacteurs réels à l'idéalité. L'exploitation des résultats des expériences réalisées, les calculs des incertitudes et de la répétabilité ainsi que la comparaison aux simulations du modèle font l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4

Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

Sommaire

4.1 Intr	$\operatorname{Poduction}$
4.2 Exp	ériences réalisées en pilote de laboratoire 1
4.2.1	Résultats expérimentaux
	4.2.1.1 Répétabilité des résultats
	4.2.1.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques
	4.2.1.3 Influence du temps de passage, de la température et du type de réacteur
	4.2.1.4 Comparaison aux résultats de la littérature
	4.2.1.5 Bilans massiques
4.2.2	Comparaisons des résultats expérimentaux aux simulations conduites avec les données cinétiques de la littérature
4.2.3	Estimation des paramètres cinétiques des modèles de formation de py- rocarbone et des suies
	4.2.3.1 Méthode locale d'analyse d'estimabilité de paramètres
	4.2.3.2 Estimation des paramètres du modèle de formation de suies
	4.2.3.3 Estimation des paramètres du modèle de formation de pyro- carbone
	4.2.3.4 Performances du modèle
4.3 Exp	ériences réalisées au sein d'un four industriel 1
4.3.1	Résultats expérimentaux
	4.3.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques
	4.3.1.2 Pièces métalliques
4.3.2	Estimation des paramètres cinétiques
	4.3.2.1 Modèle M2A
	4.3.2.2 Modèle M2B

Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

4.1 Introduction

Le développement d'un modèle phénoménologique met en œuvre un certain nombre d'étapes dont l'objectif est d'obtenir des prédictions les plus précises possibles. Dans une première étape, les équations du modèle sont établies à l'aide des bilans de matière, de mouvement, d'énergie, etc. Dans une deuxième étape, les paramètres inconnus qui sont souvent mis en jeu dans ces équations sont estimés à partir de données expérimentales disponibles. Dans une troisième et dernière étape, le modèle ainsi identifié est validé à l'aide de mesures expérimentales autres que celles ayant servi à l'estimation des paramètres du modèle. Ces étapes mettent en évidence l'importance de la quantité et la qualité des mesures expérimentales dans la construction d'un modèle précis.

L'ensemble des relations mathématiques décrivant le modèle développé dans cette étude a fait l'objet du chapitre 2. Pour rappel, le point de départ a été le mécanisme cinétique détaillé de Bensabath (2017) qui a été complété par un modèle de suies. En effet, il a été supposé que cela permettrait d'améliorer la prédiction des HAP, qui sont des précurseurs des suies. Lors des campagnes expérimentales, la présence de pyrocarbone a été identifiée en quantité significative et une réaction de dépôt de pyrocarbone a été ajoutée au modèle. Des interactions avec des pièces métalliques à cémenter ont aussi été prises en compte. Le modèle ayant été établi, la suite logique des étapes est l'estimation des paramètres inconnus et l'évaluation de ses performances.

Le présent chapitre est consacré à l'exploitation des résultats des campagnes expérimentales qui ont été menées, à l'estimation, lorsque c'est possible, des paramètres inconnus du modèle de cémentation gazeuse basse pression et à la comparaison des simulations numériques aux résultats expérimentaux.

4.2 Expériences réalisées en pilote de laboratoire

4.2.1 Résultats expérimentaux

Des expériences ont été menées en pilote de laboratoire en utilisant les dispositifs expérimentaux présentés dans le chapitre 3. Pour rappel, deux types de réacteurs sont utilisés, un réacteur sphérique auto-agité par jets gazeux et un réacteur tubulaire. Les expériences ont été menées à une pression constante de 8 kPa, avec de l'acétylène pur en entrée et en absence de pièces métalliques. Les conditions opératoires des expériences réalisées sont résumées dans le tableau 4.1.

4.2.1.1 Répétabilité des résultats

La fidélité des résultats a été déterminée par la quantification de leur répétabilité à travers le coefficient de corrélation de Lin (CCL). Pour rappel, plus le CCL est proche de 1 et meilleure est la répétabilité; des valeurs de CCL inférieures à 0,7 indiquent une répétabilité médiocre (Partik et al., 2002). Pour chaque ensemble réacteur-température-temps de passage, au moins deux essais sont réalisés pour la quantification de chaque groupe d'espèces. Dans le cas où plus de deux essais sont réalisés, les séries de mesures sont comparées deux à deux et la valeur la plus faible du CCL est présentée dans le tableau 4.1.

Réacteur	Température	Temps de passage	CCL				
	°C	s	Espèces légères	HAP majoritaires	HAP minoritaires		
		0,5	1,00	0,99	0,86		
		1	0,94	1,00	0,92		
	900	1,5	0,97	0,94	0,86		
		1,75	1,00	0,97	0,89		
Tubulaina		2	1,00	0,99	0,97		
Tubulaire		2,5	1,00	0,99	0,85		
	950	0,5	Х	0,98	0,22		
		1	1,00	0,81	0,37		
		1,5	1,00	0,57	0,80		
		1,75	1,00	0,96	0,89		
	850	1,5	1,00	X	X		
		1	0,98	X	Х		
Sphère	900	1,5	0,98	X	X		
		1,75	0,98	X	X		
	925	1,5	1,00	X	X		

TABLEAU 4.1 – Expériences menées dans le cadre de cette étude et valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures

X : expérience non réalisée ou résultats non exploitables

Dans le cas des espèces légères, une série de mesures correspond à l'ensemble des fractions molaires des espèces quantifiées. Dans le cas des HAP, chaque série correspondant aux fractions massiques des 16 HAP de l'US EPA a été séparée en deux : les HAP majoritaires (ceux présents sur les deux graphiques du haut de la figure 4.1) et les HAP minoritaires (ceux présents sur le graphique du bas de la figure 4.1). Cette séparation a pour but de permettre une quantification plus correcte de la répétabilité des HAP minoritaires, qui sont généralement les HAP les plus lourds. En effet, la différence entre les ordres de grandeur de ces derniers et des HAP comme le naphtalène et l'acénaphtylène risquerait de fausser la quantification du CCL qui serait biaisé par les résultats à ordre de grandeur plus important.

Les valeurs des CCL montrent que les mesures des fractions molaires des espèces légères ont une bonne répétabilité, avec un CCL supérieur à 0,9 pour l'ensemble des conditions opératoires.

Les résultats pour les HAP, quantifiés uniquement avec le réacteur tubulaire, montrent une bonne répétabilité à 900 °C avec un CCL supérieur à 0,8 pour les deux séries. Cependant, la répétabilité des mesures effectuées à 950 °C est très mauvaise pour les HAP les plus lourds (CCL de 0,22 et 0,37 pour des temps de passage de 0,5 et 1 s respectivement). Cela pourrait s'expliquer par le fait que les HAP les plus lourds sont les plus propices à se condenser avant l'arrivée dans le piège cryogénique, ce qui entraîne des pertes non quantifiables. Par ailleurs, ils sont produits en plus faible quantité, ce qui fait que l'incertitude sur les résultats est plus grande. Une mauvaise répétabilité est observée pour les HAP légers à 950 °C pour un temps de passage de 1,5 s; cela est probablement dû à des erreurs de manipulation.

4.2.1.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

La figure 4.1 représente la moyenne des proportions de chaque HAP (la masse mesurée expérimentalement divisée par la masse totale des 16 HAP de l'US EPA) pour différents temps de passage et à différentes températures.



FIGURE 4.1 – Proportion des HAP obtenus à 8 kPa, avec de l'acétylène pur en entrée - réacteur tubulaire

Tout d'abord, les résultats montrent que la proportion des HAP les uns par rapport aux autres reste à peu près la même quelque soit le temps de passage et la température étudiés. Ensuite, il peut être remarqué que les HAP produits en majorité sont les HAP les plus légers. Ainsi, le naphtalène et l'acénapthylène, les deux HAP les plus légers, représentent à eux seuls plus de 60 % de la masse totale des HAP produits. Les autres HAP produits en quantité relativement importante sont le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Les HAP les plus lourds sont en général produits en quantités plus faibles, bien que le BaP, HAP lourd et cancérogène avéré, soit produit en quantité plus importante que certains HAP légers comme le fluorène selon les conditions opératoires.

Dans la suite du manuscrit, les HAP ne sont pas étudiés individuellement et l'accent est plutôt mis sur la somme des 16 HAP de l'US EPA. En effet, c'est la quantité totale de composés toxiques qui présente un intérêt pour cette étude.

4.2.1.3 Influence du temps de passage, de la température et du type de réacteur

Les résultats des mesures sont exprimés sous la forme $\bar{x} \pm s_x$ où \bar{x} est la moyenne des résultats sur les différents essais réalisés et s_x est l'écart type de la mesure, calculé à l'aide des formules présentées dans le chapitre 3. Les résultats des espèces légères quantifiées en ligne sont exprimés en fractions molaires; les résultats des HAP, des condensables et du pyrocarbone correspondent au rapport entre la masse de l'espèce quantifiée et la masse d'acétylène injectée lors de l'expérience.

Les résultats pour les espèces légères majoritaires, la somme des 16 HAP de l'US EPA, les condensables et le pyrocarbone sont commentés brièvement dans les sections suivantes; les résultats correspondants sont ainsi présentés sur les figures 4.2 à 4.4. Dans le cas des condensables, uniquement le benzène a pu être quantifié; en effet les autres espèces (le toluène, l'éthylbenzène, le o-xylène et la somme m-xylène et p-xylène) étaient généralement présentes en quantités inférieures à la limite de quantification.

Réacteur tubulaire

Expériences menées à 900 °C

Les résultats des expériences réalisées à 900 °C sur le réacteur tubulaire sont présentés sur la figure 4.2. Les résultats montrent qu'il y a globalement une tendance décroissante de la fraction molaire de sortie de l'acétylène avec le temps de passage, ce qui suggère une conversion croissante du réactif. Cette dernière s'accompagne d'une augmentation de la fraction molaire de sortie de l'hydrogène ainsi que du méthane et de l'éthylène, même si l'évolution de ces deux espèces présente un léger fléchissement à un temps de passage de 2,5 s. En revanche, le vinylacétylène présente une tendance décroissante. Il peut être remarqué que les résultats à un temps de passage de 1 s semblent aberrants pour l'acétylène, le méthane et le vinylacétylène. Les expériences ont été répétées trois fois et l'écart type est faible, ce qui suggère une bonne répétabilité dans ces conditions opératoires. La cause pouvant expliquer ces résultats qui s'écartent de la tendance générale est inconnue.

Pour ce qui est du benzène, une contradiction entre les résultats trouvés par les analyses en ligne et en différé est observée. En effet, les analyses en ligne montrent une tendance croissante avec le temps de passage pour des temps de passage faibles (jusqu'à 1,5 s), puis une tendance décroissante jusqu'à 2,5 s. En revanche, les résultats en différé montrent un minimum à 1,5 s. La méthode d'analyse en ligne étant soumise à moins de sources d'erreur que la méthode de piégeage suivie d'une analyse du contenu piégé, c'est la tendance suivie par la fraction molaire qui est la plus plausible. Cette hypothèse est confortée par des données expérimentales de la littérature, qui dans les mêmes conditions de température et de pression montrent une tendance croissante de la quantité de benzène produit sur la plage 0,25 - 1,5 s (cf. section 4.2.1.4). Bien que le protocole adopté permette de piéger le benzène, il se peut qu'il y ait des pertes systématiques non quantifiées lors des analyses, ce qui viendrait fausser les résultats.

Concernant la somme des HAP de l'US EPA, l'évolution est globalement croissante sur la plage des temps de séjour 0 - 2 s, puis une légère décroissance est observée à 2,5 s.

Le pyrocarbone présente une tendance croissante en fonction du temps de passage, avec une incertitude relativement faible sur les résultats obtenus.



FIGURE 4.2 – Mesures expérimentales - réacteur tubulaire, 8 kPa et avec de l'acétylène pur en entrée

Expériences menées à 950 °C

Les tendances en fonction du temps de passage restent les mêmes pour l'acétylène, l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le vinylacétylène et le pyrocarbone aux deux températures étudiées. Cependant, dans le cas du benzène, la tendance de la fraction molaire est décroissante à 950 °C pour des temps de passage allant de 0,5 à 1,75 s.

À temps de passage égal, une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de la conversion d'acétylène. Par ailleurs, il y a une augmentation nette de la fraction massique de pyrocarbone et de la fraction molaire de l'hydrogène à 950 °C par rapport à 900 °C. Ces deux grandeurs sont certainement liées étant donné que la production de pyrocarbone entraîne la production d'hydrogène. Le méthane et l'éthylène voient aussi leur fraction molaire augmenter avec la température. Le vinylacétylène, tout comme l'acétylène, voit sa fraction molaire diminuer en fonction de la température.

Pour ce qui est des fractions massiques du benzène et des HAP, les différences dans les

Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

résultats obtenus aux deux températures ne sont pas statistiquement significatives pour pouvoir tirer des conclusions sur les tendances.

Réacteur sphérique à 900 °C

Les résultats des expériences menées sur le réacteur sphérique à 900 °C sont présentées sur la figure 4.3. Les mêmes tendances que pour le réacteur tubulaire sont retrouvées, à l'exception du méthane pour lequel aucune tendance claire ne peut être dégagée. Cela est probablement lié à l'incertitude relativement importante obtenue sur les résultats de cette espèce. Il se peut que lors des analyses, le pic du méthane soit confondu avec d'autres pics comme par exemple celui de l'éthane, ce qui expliquerait cette incertitude.



FIGURE 4.3 – Mesures expérimentales - réacteur sphérique, 900 °C, 8 kPa et avec de l'acétylène pur en entrée

Réacteur sphérique à différentes températures de travail

Les résultats des expériences menées sur le réacteur sphérique pour un temps de passage de 1,5 s et à différentes températures de travail sont présentés sur la figure 4.4. Globalement, les mêmes tendances qu'avec le réacteur tubulaire peuvent être retrouvées pour les espèces légères en fonction de la température, à l'exception du méthane dont les résultats ne permettent pas

de dégager de tendance claire. La fraction massique du pyrocarbone est cependant relativement constante, alors qu'une tendance croissante est mise en évidence avec le réacteur tubulaire.

Il peut être noté que l'incertitude sur les résultats obtenus lors des expériences avec le réacteur sphérique est plus importante que celle des résultats obtenus avec le réacteur tubulaire. Cela est certainement lié aux importantes pertes de charge qui sont présentes dans le réacteur sphérique, lesquelles ne permettent pas de bien contrôler la pression au sein de ce dernier.



FIGURE 4.4 – Mesures expérimentales menées sur le réacteur sphérique, pour un temps de passage de 1,5 s et une pression de 8 kPa

4.2.1.4 Comparaison aux résultats de la littérature

La comparaison des résultats de cette étude aux résultats des travaux de la littérature de Bensabath (2017) et Norinaga et Deutschmann (2007), réalisés dans des conditions opératoires similaires, est montrée sur la figure 4.5. Globalement, les résultats trouvés pour les espèces légères sont en accord avec les résultats de la littérature; les mêmes tendances et les mêmes ordres de grandeur sont ainsi retrouvés. L'éthylène est un peu surestimé et le benzène légèrement sous-





FIGURE 4.5 – Mesures expérimentales de ce travail (900 °C, 8 kPa et réacteur tubulaire) et de la littérature (Bensabath (2017) et Norinaga et Deutschmann (2007))

estimé par rapport aux résultats de Norinaga et Deutschmann (2007). Les mêmes ordres de grandeur et les mêmes tendances que Bensabath (2017) sont obtenus pour la somme des 16 HAP de l'US EPA.

4.2.1.5 Bilans massiques

Afin de déterminer le pour centage massique des différents groupes d'espèces en sortie du réacteur tubulaire, le benzène a été analysé en ligne et en différé. Les fractions massiques $y_{i,j}^l$ des espèces légères par rapport à la masse d'acétylène injectée peuvent alors être calculées par la relation suivante (cf. section 3.2.3.5) :

$$y_{i,j}^{l} = \frac{x_{i,j}^{l} m_{ben,j}}{x_{ben,j}} \frac{W_{i}^{l}}{m_{C_{2}H_{2,j}} W_{ben}}$$
(4.1)

où $x_{i,j}^l$ est la fraction molaire de l'espèce légère *i* trouvée dans les conditions opératoires de l'expérience *j*, W_i^l est la masse molaire de l'espèce légère *i*, $m_{ben,j}$ et $x_{ben,j}$ sont respectivement la masse de benzène donnée par les analyses GC-MS et la fraction molaire de benzène obtenue par le CPG en ligne dans les conditions opératoires de l'expérience *j*, et W_{ben} est la masse molaire du benzène.

Pour chaque couple température-temps de passage, les $y_{i,j}^l$ sont calculés à partir des valeurs moyennes des $x_{i,j}^l$, $m_{ben,j}$ et $x_{ben,j}$. Les écarts-type sur les fractions massiques obtenues sont alors donnés par la formule de propagation des écarts type (cf. section 3.4.2).

Tompáratura	Temps de	Fraction massique	Fraction massique	Fraction massique	Total
Temperature	passage	des espèces légers	des HAP	du pyrocarbone	Total
°C	S	%	%	%	%
	$0,\!5$	$35,0\ \pm 4,9$	$1,8 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,1$	$40,5 \pm 4,9$
	1	$12,2 \pm 4,8$	$1,7 \pm 0,04$	$13,5\ \pm 2,2$	$27,5\ \pm 5,3$
000	1,5	$10,9\ \pm 3,2$	$1,8\ \pm 0,3$	$15,4 \pm 2,1$	$28,2 \pm 3,8$
900	1,75	$12,1 \pm 1,8$	$2,3\ \pm 0,1$	$21,8 \pm 1,2$	$_{36,2\ \pm 2,2}$
	2	$16,8\ \pm 3,0$	$2,8\ \pm 0,2$	$31,5 \pm 1,4$	$51,1 \pm 3,3$
	2,5	$27,3\ \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,1$	$33,1 \pm 0,9$	63,0 ±1,3

TABLEAU 4.2 – Fractions massiques expérimentales

Le tableau 4.2 regroupe les fractions massiques des différents groupes d'espèces récupérées lors des expériences sur le réacteur tubulaire.

Les résultats sur les HAP et le pyrocarbone ont déjà été commentés dans les sections précédentes. Pour ce qui est de la somme des fractions massiques des espèces légères, elle est toujours inférieure à 40 % et qu'aucune tendance particulière ne peut être dégagée en fonction du temps de passage. Ces résultats semblent incohérents. En effet, vu la fraction massique plus ou moins constante obtenue pour les HAP et la fraction massique croissante du pyrocarbone, il aurait pu être attendu de voir la fraction massique des espèces légères en phase gazeuse diminuer avec le temps de passage. C'est en effet les résultats retrouvés dans la littérature (Bensabath, 2017).

Comme mentionné auparavant, il semblerait que les résultats des analyses en différé sur le benzène soient entachés d'une erreur systématique non quantifiée. Cette dernière correspondrait à un biais systématiquement négatif, ce qui aurait tendance à sous-estimer les $y_{i,j}^l$ calculés. Ainsi, les valeurs obtenues pour les fractions massiques des espèces légères ne semblent pas être fiables.

4.2.2 Comparaisons des résultats expérimentaux aux simulations conduites avec les données cinétiques de la littérature

Simulations sous MATLAB

Le modèle de réacteur piston présenté dans le chapitre 2 a été implémenté sous le logiciel MATLAB et les équations différentielles ont été intégrées à l'aide du solveur ode15s.

À titre d'information, l'implémentation du mécanisme de pyrolyse d'acétylène a nécessité d'une attention particulière. En effet, comme beaucoup de mécanismes cinétiques de taille importante, le mécanisme établi par Bensabath (2017) et le mécanisme simplifié obtenu à partir de ce dernier sont écrits sous un formalisme propre à un simulateur de cinétique chimique. Ici, il s'agit du formalisme Chemkin. Or, afin de résoudre les équations différentielles du modèle à l'aide du logiciel MATLAB, il faut pouvoir communiquer les informations cinétiques et thermodynamiques du mécanisme en phase gazeuse à MATLAB. L'interpréteur du logiciel Chemkin a alors été utilisé pour extraire l'ensemble des informations cinétiques et thermodynamiques sous forme de fichiers binaires .asc (*Action Script Files*), lesquels sont plus faciles à lire que les fichiers texte de base. Une fonction MATLAB permettant de lire ces fichiers binaires et d'extraire les données pertinentes à la résolution des équations du modèle a été codée. Elle permet d'interpréter le contenu de n'importe quel mécanisme cinétique, pourvu qu'il soit sous la forme d'un fichier binaire Chemkin. Il est important de noter que le logiciel Chemkin est uniquement utilisé pour la création des fichiers binaires et qu'une fois que ces derniers sont créés, Chemkin n'est plus utilisé et la résolution des équations du modèle se fait avec le logiciel MATLAB.

Afin de faciliter la lecture de la suite de ce chapitre, les modèles suivants sont définis :

- modèle M1A : modèle qui considère uniquement la pyrolyse homogène d'acétylène,
- modèle M1B : modèle qui considère la pyrolyse homogène d'acétylène et la formation de suies,
- modèle M1C : modèle qui considère la pyrolyse homogène d'acétylène et la formation du pyrocarbone,
- modèle M1D : modèle qui considère la pyrolyse homogène d'acétylène et la formation du pyrocarbone et de suies.

Des simulations ont été conduites avec le modèle M1A et le modèle M1D afin de comparer les prédictions des modèles aux mesures expérimentales de ce travail. Pour cela, les relations présentées dans le chapitre 2 et les valeurs numériques de Ziegler-Devin et al. (2007) et Appel et al. (2000) (rappelées dans le tableau 4.3) sont utilisées. Dans le tableau, C_{P_C} représente le pyrocarbone, C_{soot}-H des particules de suies couvertes de sites ayant de liaisons C-H et C_{soot} • des particules de suies avec des sites activés suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène.

TABLEAU 4.3 – Réactions de formation de pyrocarbone et de croissance des particules de suies en pyrolyse, constantes cinétiques de la forme $k=AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (tirées de Ziegler-Devin et al. (2007) et Appel et al. (2000))

Réaction	A (cm, mol, s)	n	E (kcal.mol ^{-1})
$C_2 H_2 \rightarrow 2 C_{Pc} + H_2$	$7, 7.10^{10}$	0	67
$C_2H_4 \rightarrow 2 C_{Pc} + 2 H_2$	$4, 1.10^{10}$	0	67
C_{soot} - $H + H \bullet \rightarrow C_{soot} \bullet + H_2$	$4,2.10^{13}$	0	13
$C_{soot} \bullet + H_2 \rightarrow C_{soot} - H + H \bullet$	$3, 9.10^{12}$	0	9,32
$C_{soot} \bullet + H \bullet \rightarrow C_{soot} - H$	2.10^{13}	0	0
$C_{soot} \bullet + C_2 H_2 \rightarrow C_{soot} - H + H \bullet$	8.10^{7}	$1,\!56$	$3,\!8$

Les résultats des simulations sont présentés sur la figure 4.6. Ils montrent que la fraction molaire de l'acétylène est globalement bien reproduite par les deux modèles à 900 °C, mais elle est surestimée à 950 °C. Les modèles sous-estiment la production de l'hydrogène et du méthane, alors que l'éthylène et le benzène sont surestimés. Dans le cas du méthane, Bensabath (2017) souligne la difficulté de prédire sa formation à partir d'une espèce insaturée comme l'acétylène. Pour ce qui est des HAP, la somme totale des 16 HAP de l'US EPA est surestimé par les deux modèles.

Globalement, les espèces gazeuses légères (à l'exception du méthane) sont peu affectées par l'ajout d'un modèle de formation de pyrocarbone et de suies, bien que l'écart entre mesures et prédictions soit légèrement plus faible dans le cas du modèle M1D. En revanche, les prédictions pour les HAP présentent une amélioration non négligeable par rapport aux prédictions obtenues avec le modèle M1A, surtout pour une température de 950 °C et des temps de passage élevés. Toutefois la somme totale reste fortement surestimée.



FIGURE 4.6 – Mesures expérimentales de cette étude et résultats des simulations du modèle M1A et M1D avec les données du tableau 4.3 - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée

Concernant le pyrocarbone, il peut être remarqué que les prédictions du modèle et les mesures expérimentales suivent la même tendance bien que le modèle sous-estime nettement les mesures expérimentales. Cette sous-estimation pourrait expliquer les écarts entre les prédictions du modèle M1D et les mesures expérimentales.

Les suies n'ont malheureusement pas pu être quantifiées expérimentalement (cf. chapitre 3) et il n'est ainsi pas possible de comparer les résultats des simulations à des résultats expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires de cette étude.

Suite au mauvais accord entre les points expérimentaux et les résultats des simulations avec les données de la littérature, l'objectif a été d'estimer les paramètres cinétiques à partir des données expérimentales disponibles.

4.2.3 Estimation des paramètres cinétiques des modèles de formation de pyrocarbone et des suies

Lors de l'estimation des paramètres d'un modèle, une première étape importante mais souvent négligée consiste à évaluer l'estimabilité des paramètres du modèle afin de déterminer un ensemble de paramètres estimables (Vajda et al., 1989). En effet, la question est de savoir si les mesures expérimentales disponibles contiennent suffisamment d'informations pour estimer l'ensemble des paramètres inconnus ou seulement une partie d'entre eux.

L'analyse d'estimabilité est fondée sur le calcul des sensibilités, lesquelles ont pour but d'évaluer l'impact des variations des paramètres sur les prédictions du modèle. Trois grandes méthodes d'analyse de sensibilité peuvent être citées : les méthodes locales, qui quantifient l'impact de faibles variations des paramètres autour de valeurs de référence, les méthodes globales, qui s'intéressent à l'ensemble du domaine de variation des paramètres, et les méthodes de screening qui proposent des analyses qualitatives des sensibilités.

4.2.3.1 Méthode locale d'analyse d'estimabilité de paramètres

Soit N_{mes} le nombre de mesures expérimentales disponibles, \hat{y}_i la prédiction du modèle pour la mesure i et N_{par} et p respectivement le nombre et le vecteur de paramètres inconnus du modèle dont il faut évaluer l'estimabilité. La sensibilité $s_{i,j}$ de la sortie \hat{y}_i par rapport au paramètre p_j est donnée par la relation suivante (Yao et al., 2003) :

$$s_{i,j} = \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j}, \quad i = 1, 2, \dots, N_{mes}, \quad j = 1, 2, \dots, N_{par}$$

$$(4.2)$$

Deux remarques peuvent être faites par rapport à la relation ci-dessus :

• Elle ne tient pas compte de l'éventuelle différence des ordres de grandeur des estimations des paramètres et des prédictions du modèle. Ainsi, les résultats sont en général normés par le rapport entre l'estimation initiale du paramètre \bar{p}_j (ou une valeur nominale tirée de la littérature) et \bar{y}_i , la prédiction du modèle pour cette valeur :

$$s_{i,j} = \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i} \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j}, \quad i = 1, 2, \dots, N_{mes}, \quad j = 1, 2, \dots, N_{par}$$
(4.3)

• En pratique, il est souvent difficile de calculer les sensibilités par la relation 4.2 et elles sont par conséquent approximées par des méthodes telles que la méthode des différencies finies. Ici, elles sont approximées par la méthode des différences finies centrées :

$$s_{i,j} \approx \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i} \frac{\hat{y}_i(p_j + \Delta p_j) - \hat{y}_i(p_j - \Delta p_j)}{2\Delta p_j}$$
(4.4)

où Δp_j correspond à la variation du paramètre p_j autour de la valeur nominale.

La matrice des sensibilités Z qui permet de quantifier l'impact des variations des paramètres inconnus sur les sorties du modèle peut alors être établie par la relation suivante :

$$Z = \begin{pmatrix} s_{1,1} & s_{1,2} & \cdots & s_{1,N_{par}} \\ s_{2,1} & s_{2,2} & \cdots & s_{2,N_{par}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{N_{mes},1} & s_{N_{mes},2} & \cdots & s_{N_{mes},N_{par}} \end{pmatrix}$$

Les lignes correspondent aux nombres de mesures, et les colonnes aux nombres de paramètres inconnus. Une fois la matrice de sensibilité établie, Yao et al. (2003) proposent un algorithme, nommé algorithme d'orthogonalisation (algorithme 4.7), qui vise à déterminer l'ensemble de paramètres estimables à partir des mesures disponibles.

- 1. Calculer le module de chaque colonne de Z ;
- 2. Déterminer la colonne de Z ayant le plus grand module, elle correspond à l'indice du premier paramètre estimable ;
- 3. Créer la matrice X_L correspondant aux colonnes des paramètres estimables de la matrice Z (X_L est un vecteur à la première itération puisqu'un seul paramètre est présumé estimable jusque-là);
- 4. Calculer la matrice Z_L , la prédiction de la matrice des sensibilités, par la relation

$$Z_L = X_L (X_L^T X_L)^{-1} X_L^T Z (4.5)$$

5. Calculer la matrice résiduelle R_L :

$$R_L = Z - Z_L \tag{4.6}$$

6. Calculer le module de chaque colonne de la matrice R_L et déterminer la colonne ayant le plus grand module, elle correspond à l'indice du prochain paramètre estimable ;

- 7. Sélectionner la colonne correspondante dans Z et augmenter la matrice X_L en incluant la nouvelle colonne. La matrice augmentée est désignée par X_{L+1} ;
- 8. Répéter les étapes 4 à 7 jusqu'à ce que la colonne de plus grand module de la matrice résiduelle R_L soit inférieure à une valeur de coupure prescrite qui correspond au seuil d'estimabilité.
 - FIGURE 4.7 Algorithme d'orthogonalisation

Quelques explications fournies par Yao et al. (2003) concernant les différentes étapes de cet algorithme sont les suivantes :

- Les étapes 1 et 2 ont pour but de déterminer le paramètre le plus estimable.
- Après cela, les influences des paramètres restants sont ajustées pour tenir compte de toute corrélation existant entre la colonne de Z associée au premier paramètre estimable et les autres colonnes de Z. Cela permet d'évaluer l'« influence nette » de chacun des paramètres restants à travers la matrice résiduelle R_L (étapes 3, 4 et 5).
- La matrice R_L permet de déterminer le paramètre estimable suivant (étape 6) et cette démarche est poursuivie jusqu'à ce qu'une valeur seuil prescrite soit atteinte (étapes 7 et 8).

Le seuil d'estimabilité est le seuil permettant de classer les paramètres en paramètres estimables et non estimables. Il est en général fixé à 0,04 (Yao et al., 2003). Ce choix sous-entend qu'un paramètre est supposé estimable si une variation de 10 % dans sa valeur entraîne une variation d'au moins 2 % dans la réponse du modèle. Bien entendu, ce choix est arbitraire et des méthodes plus avancées comme celle établie par Bouchkira et al. (2021) sur les bases de la méthode de Eghtesadi et al. (2013) permettent de déterminer des valeurs de seuil d'estimabilité adaptées à chaque paramètre.

4.2.3.2 Estimation des paramètres du modèle de formation de suies

Comme expliqué précédemment, la quantification des suies n'a pas pu être effectuée dans le cadre de ce travail et une étape préliminaire visant à établir une base de données expérimentales issue de la littérature a été effectuée. L'idée a été de se procurer des mesures expérimentales obtenues dans des conditions similaires à celles de cette étude. Cependant, les travaux de la littérature qui s'intéressent à la quantification des suies dans des conditions de pyrolyse d'hydrocarbures à basse pression sont peu nombreux. En effet, la plupart des auteurs travaillent avec des réacteurs à flamme et à pression atmosphérique.

Parmi les études expérimentales réalisées avec des réacteurs tubulaires, les travaux de Sánchez et al. (2013) sont utilisés comme référence. Ce choix est basé principalement sur les températures et les temps de passage étudiés par les auteurs, qui correspondent bien aux conditions opératoires de cette étude (températures allant de 873 à 1323 K et temps de passage de l'ordre de quelques secondes). En revanche, les auteurs travaillent à pression atmosphérique, avec une concentration en entrée d'acétylène allant de 10000 à 30000 ppm. En supposant que le facteur clé dans la cinétique des phénomènes chimiques est la pression partielle initiale d'acétylène, un milieu dilué à pression atmosphérique pourrait être considéré équivalent à un milieu avec un réactif pur à basse pression. Afin de vérifier cette hypothèse, des simulations ont été conduites avec le modèle M1A (en utilisant le mécanisme de Bensabath (2017) et non pas le mécanisme simplifié dont la validité n'est assurée qu'à basse pression) et les prédictions ont été comparées aux mesures expérimentales.

Les résultats sont montrés sur la figure 4.8 pour l'acétylène, le dihydrogène, le benzène et le pyrène, qui est le HAP intervenant dans la réaction de nucléation des particules de suie.



FIGURE 4.8 – Mesures expérimentales de Sánchez et al. (2013), à pression atmosphérique, pour une concentration d'acétylène en entrée de 30000 ppm et un temps de passage 1706/T(K) et résultats de simulations avec le modèle M1A (mécanisme cinétique de Bensabath (2017))

Les résultats montrent que la conversion d'acétylène et la fraction molaire de l'hydrogène sont sous-estimées avec le modèle M1A, particulièrement aux températures élevées. Ces résultats semblent cohérents avec la non prise en compte de la formation des particules de suies, lesquelles auraient tendance a entraîner une conversion plus importante d'acétylène et à générer davantage d'hydrogène. En revanche, les résultats sur le pyrène montrent que ce dernier est nettement sous-estimé par le modèle dans les conditions étudiées, alors que l'inverse aurait été attendu. Étant donné que le pyrène est l'espèce qui est supposée dimériser pour former des particules de suies dans le modèle, sa sous-estimation entraîne une sous-estimation des suies lors des simulations avec le modèle M1B. Ce dernier (avec les données du tableau 4.3) prédit une formation quasi nulle de suies, alors qu'expérimentalement la masse de suies générées divisée par la masse d'acétylène injectée dépasse les 10 % pour les températures plus élevées. Aucune différence n'est observée sur les autres espèces par l'ajout d'un modèle de suies.

Concernant le benzène, précurseur des HAP, les résultats montrent que ce dernier est surestimé par le modèle M1A. Cela laisse supposer que des voies réactionnelles ayant lieu à pression atmosphérique et permettant de passer du benzène à des HAP comme le pyrène manqueraient dans le mécanisme qui a été établi à basse pression.

Remarque : La formation de pyrocarbone n'est ici pas considérée dans le modèle puisque les auteurs déclarent avoir nettoyé leur réacteur en silice à l'acide fluorhydrique pour éviter les réactions de dépôt sur les parois (Sánchez et al., 2013).

Les paramètres du modèle de suies ne peuvent ainsi pas être estimés à partir de ces mesures expérimentales. En raison du manque de données expérimentales adéquates, les paramètres cinétiques du modèle de suies ne sont pas estimés et sont donc fixés égaux aux valeurs proposées par Appel et al. (2000).

Les résultats des simulations avec le modèle M1B avec les conditions opératoires des expériences de cette étude sont présentés sur la figure 4.9. Ils montrent que l'ajout d'un modèle de suies n'a pas d'impact notable sur les espèces gazeuses légères. Bien que l'hydrogène et l'acétylène interviennent dans les réactions de croissance des suies, leur production reste inchangée. Concernant les HAP, la production globale des 16 HAP de l'US EPA diminue en tenant compte de la production des suies mais l'écart avec les mesures expérimentales reste cependant important. Ainsi, l'ajout d'un modèle de suies ne permet pas à lui tout seul d'expliquer l'écart entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle en utilisant les valeurs de la littérature. Comme détaillé par la suite, il semblerait que la formation de pyrocarbone joue un rôle important sur les prédictions des HAP dans les conditions de l'étude.

4.2.3.3 Estimation des paramètres du modèle de formation de pyrocarbone

Analyse d'estimabilité des paramètres

Comme préconisé par Ziegler-Devin et al. (2007), l'acétylène et l'éthylène ont été considérés comme précurseurs dans un premier temps (réactions du tableau 4.3). Cependant, de meilleurs résultats ont été obtenus en considérant uniquement l'acétylène comme précurseur; c'est pourquoi une seule réaction de dépôt de pyrocarbone est considérée dans le modèle développé dans cette étude et ce sont ces résultats qui sont présentés ici.



Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

FIGURE 4.9 – Mesures expérimentales de cette étude et résultats des simulations du modèle M1A et M1B avec les paramètres de la littérature - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée

Les mesures expérimentales utilisées pour l'analyse d'estimabilité des paramètres de la réaction de formation du pyrocarbone sont les mesures expérimentales obtenues avec le réacteur tubulaire aux différents temps de passage et aux différentes températures de travail. Cela fait un total de 10 points expérimentaux, pour trois paramètres inconnus. Les valeurs nominales utilisées pour les paramètres lors de l'application de l'algorithme d'orthogonalisation sont les valeurs proposées par Ziegler-Devin et al. (2007), à l'exception de la valeur n_{PC} qui est prise égale à 0,1. En effet, les auteurs considèrent une valeur nulle pour ce paramètre.

Les valeurs des modules des colonnes de la matrice Z correspondant aux différents paramètres sont présentées dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 – Analyse d'estimabilité des paramètres de la réaction de pyrocarbone

Rang	1	2	3
Paramètre	E_{PC}	A_{PC}	n_{PC}
Valeur initiale	$67.10^3 \text{ cal.mol}^{-1}$	$7,7.10^{10} \text{ s}^{-1}$	$_{0,1}$
Itération 1	149	2,94	2,09
Itération 2	0	$0,\!585$	$0,\!419$
Itération 3	0	0	0,003
Les résultats montrent que pour un seuil de 0,04, le paramètre n_{PC} n'est pas estimable à partir des mesures expérimentales disponibles. Ainsi, sa valeur est fixée à 0, qui est la valeur proposée par Ziegler-Devin et al. (2007).

Estimation des paramètres

Les paramètres E_{PC} et A_{PC} de la réaction de formation du pyrocarbone ont été estimés par résolution du problème d'optimisation visant à minimiser la somme des moindres carrés absolus entre les données expérimentales y_i^{exp} et les prédictions du modèle \hat{y}_i :

$$\mathcal{J} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (y_i^{exp} - \hat{y}_i)^2$$
(4.7)

où N_{exp} est le nombre de points expérimentaux, y_{exp} sont les mesures expérimentales de cette étude et \hat{y} les prédictions du modèle M1C. Ici, l'ordre de grandeur des différents y_i^{exp} est le même et c'est pourquoi les écarts absolus sont utilisés dans la relation 4.7. Sinon, il faudrait prendre les écarts relatifs pour donner le même poids à toutes les mesures.

L'optimiseur *fmincon* de MATLAB et l'algorithme SQP ont été utilisés pour la résolution du problème d'identification ayant pour critère d'optimisation la relation 4.7. Les bornes des variables de décision, c'est-à-dire les paramètres cinétiques de la réaction de formation de pyrocarbone, ont été choisies arbitrairement autour des ordres de grandeur des valeurs initiales. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.5.

TABLEAU 4.5 – Valeurs des paramètres cinétiques de la réaction de dépôt de pyrocarbone

Paramètres estimés	Paramètre	Valeur initiale	Intervalle	Valeur optimisée
Ap. et Ep	A_{P_C} (s ⁻¹)	$7,7.10^{10}$	$[10; 10^{15}]$	$7,\!83.10^{10}$
AP_C et EP_C	$\mathbf{E}_{P_C} \ (\text{cal.mol}^{-1})$	67.10^{3}	$[10; 10^6]$	$61, 3.10^3$
E_{P_C}	$\mathbf{E}_{P_C} \ (\text{cal.mol}^{-1})$	67.10^{3}	$[10; 10^6]$	$61, 2.10^3$

Par rapport à sa valeur initiale, la valeur du paramètre pré-exponentiel a augmenté très légèrement, de seulement 1,7 %. Cette faible variation laisse supposer que le paramètre A_{P_C} n'est pas réellement estimable et que lors de l'application de l'algorithme d'orthogonalisation, la valeur du seuil d'estimabilité choisie pour ce paramètre n'est pas adaptée. Il est alors fixé à sa valeur nominale et le paramètre E_{P_C} est estimé par résolution du problème d'identification. Le résultat est présenté dans le tableau 4.5. La valeur trouvée par résolution du problème d'identification a diminué de 8,7 % par rapport à la valeur initiale, ce qui est cohérent avec le fait que le pyrocarbone soit surestimé avec les valeurs initiales. Des simulations avec les valeurs optimales ont été réalisées afin de comparer les prédictions du modèle aux mesures expérimentales. La figure 4.10 présente l'ensemble des résultats.

Les résultats montrent que le modèle M1C permet de prédire les bonnes tendances et les bons ordres de grandeur pour le pyrocarbone. Concernant les espèces gazeuses, une meilleure adéquation avec les mesures expérimentales est globalement observée par rapport au modèle M1A. C'est en particulier le cas pour l'hydrogène, ce qui confirme le fait que la production de ce dernier est fortement liée à la production de pyrocarbone. Une meilleure adéquation du modèle



Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

FIGURE 4.10 – Résultats expérimentaux de cette étude et résultats des simulations du modèle M1C avec les paramètres estimés - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée

avec les mesures expérimentales est aussi observée pour l'acétylène à 950 °C, la fraction molaire du benzène à 900 °C, l'éthylène et la somme des 16 HAP de l'US EPA. Concernant ces derniers, le modèle M1C prédit une tendance décroissante avec la température pour des temps de passage supérieurs à 1 s. Cette tendance est observée par Sánchez et al. (2013, 2012), mais dans leur cas, cela est attribué à la formation d'une autre espèce solide, les suies. En effet, le pyrocarbone n'est pas formé dans leurs conditions opératoires. Des espèces restent cependant sous-estimées par le modèle M1C; c'est le cas du méthane, qui était déjà sous-estimé par le modèle de pyrolyse homogène.

Il convient de souligner que bien qu'une réaction de formation de pyrocarbone soit ajoutée au modèle et qu'il soit produit en quantité conséquente, la prédiction de la fraction molaire d'acétylène ne varie pas considérablement entre les modèles M1A et M1C. En effet, une augmentation significative de la consommation d'acétylène aurait pu être attendue, ce qui aurait entraîné une mauvaise adéquation des expériences et du modèle puisque l'acétylène était déjà correctement prédit par le modèle M1A.

Les résultats sur les HAP suggèrent que dans les conditions opératoires de cette étude, la mauvaise adéquation du modèle M1A avec les mesures expérimentales de la somme des HAP était en grande partie due à la non prise en compte de la formation du pyrocarbone.

4.2.3.4 Performances du modèle

Les résultats des simulations du modèle M1D en utilisant les valeurs du tableau 4.5 pour le pyrocarbone et les valeurs du tableau 4.3 pour les suies sont présentés sur la figure 4.11.



FIGURE 4.11 – Résultats expérimentaux de cette étude et résultats des simulations du modèle M1D avec les paramètres estimés - réacteur tubulaire, 8 kPa et acétylène pur en entrée

Dans les conditions opératoires étudiées et avec les données cinétiques utilisées, l'ajout du modèle de suies n'a pas d'impact significatif sur les prédictions du modèle. En effet, le pyrocarbone est l'espèce carbonée solide prépondérante et très peu de suies sont produites lorsque le pyrocarbone et les suies sont en compétition (la masse de suie générée divisée par la masse d'acétylène injectée est inférieure à 1 %). Les mêmes conclusions que celles détaillées dans la section précédente pour les espèces gazeuses sont ainsi aussi valables pour le modèle M1D.

Il peut être remarqué qu'en tenant compte de la production de pyrocarbone et de suies, une tendance décroissante de la quantité de suies produite est observée avec la température. Cette prédiction va à l'encontre des résultats expérimentaux retrouvés par Sánchez et al. (2012) et Ruiz et al. (2007). Or, il convient de rappeler que ces auteurs n'ont pas observé la présence de pyrocarbone alors que c'est ce dernier qui entraîne cette tendance (figures 4.9 et 4.11).

Les performances des modèles M1A et M1D ont été évaluées par le calcul des erreurs des moindres carrés (*Root Mean Square Errors* ou RMSE) entre les prédictions des modèles, notées

 \hat{y} et les mesures expérimentales, notées y^{exp} . La RMSE est définie par :

RMSE =
$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{exp}} (y_i^{exp} - \hat{y}_i)^2}{N_{exp}}}$$
 (4.8)

où N_{exp} est le nombre de mesures expérimentales.

Les RMSE ont été calculées pour la somme des HAP et des espèces légères dans les différentes conditions opératoires. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.6.

Les résultats des RMSE confirment que dans le cas du réacteur tubulaire, il y a une amélioration notable de la prédiction du modèle M1D par rapport au modèle M1A, à l'exception du cas correspondant à une température de 900 °C et un temps de passage de 0,5 s pour les espèces légères. Cela peut s'expliquer par la surestimation du pyrocarbone aux faibles temps de passage, ce qui entraîne des écarts entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales des espèces en phase gazeuse. Il est possible que lors des expériences, différents types de pyrocarbone soient formés pour les différentes conditions opératoires. Cela pourrait expliquer les écarts entre prédictions et mesures expérimentales, puisque le modèle considère une réaction globale qui ne tient pas compte d'éventuelles différences des cinétique de formation des différents types de pyrocarbone.

			H	AP	Espèces	s légères
Réacteur	Température	Temps de passage	Modèle M1A	Modèle M1D	Modèle M1A	Modèle M1D
	°C	s				
		0,5	$1,07.10^{-3}$	$6,84.10^{-4}$	$5,59.10^{-2}$	$7,26.10^{-2}$
		1	$5,\!57.10^{-3}$	$9,11.10^{-4}$	$4,61.10^{-2}$	$3,00.10^{-2}$
		1,5	$1,10.10^{-2}$	$2,12.10^{-3}$	$4,27.10^{-2}$	$2,28.10^{-2}$
	900	1,75	$1,32.10^{-2}$	$2,08.10^{-3}$	$5,43.10^{-2}$	$1,26.10^{-2}$
Tubulaina		2	$1,55.10^{-2}$	$2,03.10^{-3}$	$8,72.10^{-2}$	$2,51.10^{-2}$
Tubulaire		2,5	$2,10.10^{-2}$	$3,\!18.10^{-3}$	$1,01.10^{-1}$	$4,45.10^{-2}$
		1	$1,35.10^{-2}$	$5,78.10^{-4}$	$7,87.10^{-2}$	$1,48.10^{-2}$
	050	1,5	$2,24.10^{-2}$	$1,11.10^{-3}$	$1,21.10^{-1}$	$2,66.10^{-2}$
	930	1,75	$2,\!60.10^{-2}$	$2,11.10^{-3}$	$1,25.10^{-1}$	$3,31.10^{-2}$

TABLEAU 4.6 – Valeurs des RMSE des modèles M1A et M1D en fonction des conditions opératoires - réacteur tubulaire

Des simulations et des calculs de RMSE ont aussi été réalisés dans le cas du réacteur sphérique afin d'évaluer l'efficacité de prédiction du modèle M1D. Pour cela, le facteur pré-exponentiel de la réaction de production de pyrocarbone a été corrigé pour tenir compte de la différence de rapport surface/volume entre les deux réacteurs; il a ainsi été multiplié par 0,41. Étant donné que les HAP n'ont pas été quantifiés dans le cadre de cette étude, les résultats expérimentaux de Bensabath (2017) ont été utilisés pour les calculs. La figure 4.12 et le tableau 4.7 présentent les résultats.



FIGURE 4.12 – Mesures expérimentales de Bensabath (2017) et résultats des simulations des modèles M1A et M1D - réacteur sphérique, 900 °C et 8 kPa, acétylène pur en entrée

TABLEAU 4.7 – Valeurs des RMSE des modèles M1A et M1D en fonction des conditions opératoires - réacteur sphérique

			H	AP	Légers		
Réacteur	Température	Temps de	Modèle M1A	Modèle M1D	Modèle M1A	Modèle M1D	
Heacteur	remperature	passage		modele mil	Modele MIII	modele mil	
	°C	s					
		1	$3,\!67.10^{-3}$	$5,24.10^{-3}$	$4,43.10^{-2}$	$3,84.10^{-2}$	
Sphánique	000	1,5	$6,50.10^{-3}$	$5,34.10^{-3}$	$2,89.10^{-2}$	$1,11.10^{-2}$	
spherique	900	1,75	$9,49.10^{-3}$	$6,12.10^{-3}$	$4,\!37.10^{-2}$	$3,\!58.10^{-2}$	

Tout d'abord, les résultats montrent que le modèle prédit correctement les tendances et les ordres de grandeur des mesures expérimentales pour le pyrocabone, bien qu'aux temps de passage supérieurs à 1 s le modèle sous-estime les mesures. Les valeurs des RMSE montrent qu'il y a en général une meilleure adéquation entre les prédictions du modèle M1D et les résultats expérimentaux par rapport au modèle initial M1A, tout comme pour le réacteur tubulaire. Cependant, cette amélioration est moins nette que dans le cas de ce dernier.

L'ensemble des résultats pour les deux réacteurs montrent que le modèle proposé permet d'obtenir des tendances et des ordres de grandeurs corrects pour les espèces majoritaires de la pyrolyse d'acétylène, les 16 HAP de l'US EPA et le pyrocarbone. Il représente aussi une amélioration par rapport au modèle de départ.

4.3 Expériences réalisées au sein d'un four industriel

Des expériences ont été menées au sein d'un four industriel de cémentation de l'IRT M2P afin d'étudier la cémentation de pièces métalliques. Pour cela, une recette industrielle utilisée pour la cémentation gazeuse basse pression de pignons en 23MnCrMo5, dont la composition est donnée dans le tableau 4.8, a été adoptée. Cette recette est désignée par « recette classique » dans la suite de ce document.

TABLEAU 4.8 – Composition en pourcentage massique de l'acier 23MnCrMo5

Élément	С	Si	Mn	\mathbf{S}	Cr	Mo
Min Max	$0,20 \\ 0,26$	$^{0,1}_{0,5}$	$^{1,10}_{1,30}$	$0,025 \\ 0,040$	$^{1,0}_{1,35}$	$0,05 \\ 0,15$

Les séquences d'alimentation en acétylène et en azote de la recette classique sont présentées sur la figure 4.13. Le temps total d'enrichissement est de l'ordre de 5 minutes, pour un temps total de cémentation de plus de 100 minutes. Le traitement est réalisé à 880 °C et 8 mbar, avec une charge de 20 pignons.



FIGURE 4.13 – Profil d'alimentation - recette classique

Industriellement, la validation d'un traitement avec cette recette nécessite de respecter les conditions suivantes :

- la dureté de surface doit être comprise entre 750 et 900 HV0.3 (dureté de Vickers sous une charge de 300 g),
- $\bullet\,$ la profondeur pour une dureté de 650 HV0.3 doit être de 0,35 mm \pm 0,15 mm,

- l'austénite résiduelle visible en micrographie optique ne doit pas être présente sur une profondeur supérieure à 0,17 mm, et
- le profil de carbone obtenu doit être compris entre les courbes bleue et rouge de la figure 4.14.



FIGURE 4.14 – Valeurs minimales et maximales acceptables pour le profil de carbone des pièces cémentées avec la recette classique

La vérification de ces critères se fait généralement par l'analyse d'une éprouvette en acier qui est introduite dans le four avec la charge. Il s'agit d'une pièce cylindrique en acier de même nature que les pignons à analyser, mais de plus petite taille.

Deux campagnes expérimentales ont été réalisées avec la recette classique :

- (i) une première série d'expériences a été réalisée dans le but d'analyser l'atmosphère de cémentation lorsque le four n'est pas chargé en pièces métalliques,
- (ii) une deuxième série d'expériences a été réalisée dans le but d'analyser l'atmosphère de cémentation ainsi que les pièces métalliques (l'éprouvette de suivi et un des pignons cémentés) lorsque le four est chargé en pièces.

Les expériences ont été menées en adoptant le protocole opératoire présenté dans le chapitre 3. Les résultats expérimentaux sont détaillés ci-dessous.

4.3.1 Résultats expérimentaux

4.3.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le tableau 5.3 présente les valeurs des CCL des mesures obtenues lors des expériences (i) et (ii).

TABLEAU 4.9 – Valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures

Série de mesure	HAP légers	HAP lourds
Recette classique - sans charge	0,94	0,62
Recette classique - avec charge	0,90	$0,\!13$



Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

FIGURE 4.15 – Mesures expérimentales sur les HAP - recette classique

Les résultats montrent une bonne répétabilité pour les HAP les plus légers (CCL supérieur à 0,9), mais une mauvaise répétabilité pour les HAP les plus lourds (CCL de 0,62 pour les expériences sans charge et CCL de 0,13 pour les expériences avec charge). Cette mauvaise répétabilité est illustrée par l'écart-type important sur les HAP les plus lourds, qui sont les plus propices à se condenser sur les canalisations.

La figure 4.15 montre les masses totales et individuelles des 16 HAP de l'US EPA qui ont été prélevées lors des deux séries de mesure. Il peut être remarqué que les mêmes tendances sont retrouvées pour les deux séries. En effet, dans les deux cas, les HAP produits en majorité sont les HAP les plus légers, à l'exception de l'acénaphtène. En particulier, le naphtalène et l'acénaphtylène représentent à eux seuls plus de la moitié de la quantité totale des HAP prélevés. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés en pilote de laboratoire. Parmi les HAP les plus lourds, le dibenzo[ah]antracene, HAP probablement cancérigène pour l'Homme, est produit en quantité relativement importante. Le benzo[a]pyrene, cancérigène avéré, est produit en quantité non négligeable, juste derrière le dibenzo[ah]antracene et le benzo[ghi]perylene parmi les HAP les plus lourds.

Les résultats montrent que la masse totale des HAP diminue lorsque le four est chargé en pièces. Cela suggère que dans les conditions opératoires de la recette classique, la présence des

pièces a un impact sur la phase gazeuse et qu'il y a une compétition entre l'acétylène disponible pour les réactions menant aux HAP et celui disponible pour la réaction de surface. Cette diminution serait due à une diminution nette de la production de naphtalène et d'acénaphtylène, les deux HAP majoritaires. Pour ce qui est des autres HAP, la différence entre les quantités produites lors des deux séries d'expériences n'est pas statistiquement significative et aucune conclusion ne peut être tirée.

Comparaison aux résultats de simulation

Avant de confronter les mesures expérimentales aux prédictions du modèle développé, il est nécessaire de s'assurer que le mécanisme cinétique simplifié qui est utilisé reste valable dans les conditions opératoires industrielles. La figure 4.16 présente les prédictions des deux mécanismes pour les fractions molaires de l'acétylène, l'hydrogène et la somme des fractions massiques des 16 HAP de l'US EPA. Les résultats montrent une très bonne concordance des deux mécanismes dans les conditions opératoires industrielles. Le mécanisme cinétique simplifié est ainsi utilisé dans la suite des calculs.



FIGURE 4.16 – Comparaison des prédictions du mécanisme détaillé et du mécanisme simplifié à 800 Pa et 880 °C, pour un débit d'acétylène de 1000 NL/h

Des simulations ont été conduites avec le modèle M1D afin de comparer les prédictions de ce dernier en termes de production de HAP aux mesures expérimentales en abscence de pièces métalliques. Les résultats prédisent une masse totale de HAP générés de 1,8 mg sur l'ensemble du procédé. Or, la masse expérimentale prélevée de HAP, qui ne représente d'ailleurs pas la masse totale produite puisque uniquement une partie de l'atmosphère gazeuse est prelevée, est de l'ordre de 5 mg. Cela veut dire que dans les conditions réelles de cémentation gazeuse basse pression, les HAP sont sous-estimés par le modèle.

Ces résultats pourraient être dus à une surestimation de la production de pyrocarbone par le modèle. En effet, le modèle tel quel prédit qu'environ la moitié de l'acétylène injecté dans le four se transforme en pyrocarbone. Or, la formation de pyrocarbone s'accompagne d'une diminution de la quantité des HAP prédits par le modèle. À titre d'information, le modèle M1A (mécanisme homogène de pyrolyse d'acétylène qui ne considère pas la formation de pyrocarbone) prédit une quantité totale de HAP de 1,7 g. Avec l'ajout du modèle de pyrocarbone, ce dernier est formé en grande quantité au détriment des HAP. Il faudrait alors ajuster les constantes cinétiques de la réaction de pyrocarbone mais cela n'a pas pu être fait puisqu'il n'y a pas de mesures expérimentales sur le pyrocarbone formé ni sur les espèces gazeuses légères. Par ailleurs, les dimensions de l'enveloppe interne sur laquelle se dépose le pyrocarbone ne sont pas connues. Ainsi, il n'y a malheureusement pas assez de données expérimentales permettant de proposer un modèle de prédiction de HAP dans les conditions industrielles du four de l'IRT M2P.

Il convient aussi de souligner que l'écart entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle pourrait être dû au fait que ce dernier suppose un écoulement parfaitement agité dans le four, alors qu'il se peut que ce dernier ne fonctionne pas dans des conditions idéales.

4.3.1.2 Pièces métalliques

Les résultats des prises de masse des éprouvettes de contrôle lors des trois essais réalisés avec la recette classique sont présentés dans le tableau 4.10.

TABLEAU 4.10 – Prise de masse des éprouvettes de contrôle avec la recette classique

Essai	Prise en masse (mg)
Essai 1	44
Essai 2	32
Essai 3	42

Le flux moyen de carbone injecté dans les pièces calculé à partir des mesures sur les éprouvettes de contrôle (de surface $4,03.10^{-3}$ m²) est de $29,8 \pm 4,9$ mg.m⁻².s⁻¹. En supposant que le flux moyen est le même pour toutes les pièces, la prise de masse attendue pour chaque pignon (de surface de 4,54 $.10^{-2}$ m²) est de l'ordre de 0,44 g. Les pignons ont été pesés avant et après chaque cémentation. Lors des pesées, la balance, qui a une résolution de 0,5 g, indiquait systématiquement pour chaque pignon une prise de masse nulle ou égale à 0,5 g. Comme mentionné dans le chapitre 3, cette balance ne permet pas de mesurer la prise de masse des pignons avec précision mais ces résultats indiquent qu'elle est de l'ordre de quelques dixièmes de gramme. Cela est en accord avec les résultats calculés à partir des mesures sur les éprouvettes de suivi. Il peut alors être supposé que le flux moyen de carbone qui est intégré par les pièces est le même indépendamment de leur géométrie.

Les résultats des analyses de micro-dureté sur les éprouvettes de contrôle et sur différentes coupes d'un pignon sont présentés sur la figure 4.17.

Les résultats montrent que les éprouvettes de suivi et le pignon analysé vérifient les conditions



FIGURE 4.17 – Analyses de micro-dureté des (a) éprouvettes de contrôle et (b) coupes de pignon

de validation du traitement en termes de dureté, c'est-à-dire une dureté à la surface comprise entre 750 et 900 HV0.3 et une dureté de 650 HV0.3 à une profondeur de 0,35 mm \pm 0,15 mm. Par ailleurs, les profils de micro-dureté sur les éprouvettes cémentées lors des différents essais montrent qu'il y a une bonne répétabilité de cémentation. Les profils de micro-dureté sur les différentes coupes du pignon montrent le même profil de dureté selon les différents axes analysés, ce qui suggère que la cémentation s'est réalisée de manière homogène.

Les analyses de microsonde de Castaing visant à établir le profil de carbone de la pièce n'ont pas pu être réalisées sur les pièces cémentées, mais le profil attendu a pu être établi à partir de cémentations antérieures réalisées avec la même recette. Le profil attendu est présenté sur la figure ci-dessous.



+ Expériences – min admissible – max admissible

FIGURE 4.18 – Profil de carbone attendu par cémentation des pièces en 23 MnCrMo
5 avec la recette classique

Des analyses de spectrométrie de décharge luminescente (SDL) ont été réalisées sur une des éprouvettes de suivi afin d'avoir la teneur massique du carbone à la surface. Les résultats, montrés sur la figure 4.19, confirment bien que cette teneur massique est d'environ 0.6 %.



FIGURE 4.19 – Analyse SDL réalisée sur une éprouvette cémentée avec la recette classique

4.3.2 Estimation des paramètres cinétiques

Les paramètres jouant un rôle clé dans les phénomènes d'interactions fluide/solide sont le coefficient de diffusion de l'acétylène dans la couche limite, $D_{C_2H_2}$, le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite, D_C , et les paramètres cinétiques de la réaction à la surface de la pièce métallique. Les paramètres sont estimés comme suit :

- **Coefficient de diffusion du gaz**. En première approche, le coefficient de diffusion du gaz est pris égal à $0,025 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, valeur utilisée par Yada et Watanabe (2013) dans des conditions de cémentation gazeuse basse pression (1333 Pa et 1203 K).
- Coefficient de diffusion du carbone dans l'acier. Le coefficient de diffusion est ici supposé égal au coefficient de diffusion du carbone dans le fer pur. En réalité, étant donné que l'acier étudié est un acier allié, il faudrait tenir compte de la présence des éléments d'alliage. Cependant, il s'agit d'un acier faiblement allié (la teneur de chaque élément d'alliage est inférieure à 5 %) et c'est pourquoi la présence des éléments d'alliage est négligée, en supposant que l'erreur commise avec cette simplification est faible. La relation utilisée pour le calcul de D_C (en m².s⁻¹) est la relation suivante (Tao et al., 2017) :

$$D_C = 2.10^{-5} \exp\left(\frac{-140000}{RT}\right) \tag{4.9}$$

Paramètres cinétiques de la réaction de surface. Le modèle supposé pour les phénomènes de surface (rappelé ci-dessous) fait intervenir des constantes d'équilibre qui idéalement devraient être estimées à partir de mesures d'isothermes d'adsorption à des températures de l'ordre de 900 °C.

$$C_2 H_{2(g)} + * \stackrel{K_1}{\longrightarrow} C_2 H_2 * \tag{2.99}$$

$$C_2H_2 * + * \xrightarrow{k_{surf}} 2C * + H_{2(g)} \tag{2.100}$$

$$C* \stackrel{K_2}{\longrightarrow} C_{(fe)} + * \tag{2.101}$$

où la vitesse de la réaction de décomposition de l'acétylène à la surface de l'acier est donnée par :

$$r_{surf} = k_{app} K_1 \frac{[C_2 H_{2(g)}(z=\delta)]}{(1 + K_1 [C_2 H_{2(g)}(z=\delta)] + K_2 [C_{(fe)}(y=0)])^2}$$
(2.102)

 Et

$$K_1 = \frac{[C_2 H_2 *]}{[C_2 H_2][*]} \tag{2.103}$$

$$K_2 = \frac{[C*]}{[C_{fe}][*]} \tag{2.104}$$

Cependant, dans ces conditions opératoires, l'adsorption de l'acétylène s'accompagne de sa décomposition thermique et il est difficile de déterminer les constantes de chaque phénomène indépendamment. En effet, ces expériences sont très difficiles à mettre en place et elles n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de ce travail. Dans la présente étude, la seule mesure expérimentale disponible est le profil de carbone final dans la pièce métallique après divers cycles de cémentation. Par ailleurs, il n'y a malheureusement pas de valeurs de référence des divers paramètres dans la littérature. Pour la constante de vitesse apparente k_{app} , il est possible de fixer un domaine de variation en fonction des ordres de grandeur de la solubilité maximale du carbone dans le fer, qui peut dépasser des concentrations massiques de 1 % en fonction des conditions opératoires. En effet, k_{app} tient compte de la constante cinétique de la réaction 2.100 et de la concentration des sites actifs présents à la surface de l'acier. En première approximation, cette dernière est supposée avoir un ordre de grandeur proche de la concentration maximale de carbone à la surface. Il n'y a cependant pas de valeurs nominales des constantes K_1 et K_2 . Compte tenu de ces considérations, deux choix possibles se présentent :

- (i) Garder le modèle tel quel et fixer un domaine de variation assez large ou des valeurs nominales arbitraires pour K_1 et K_2 , puis conduire une analyse d'estimabilité. Ce modèle est nommé modèle M2A.
- (ii) Définir un nouveau modèle de réaction de surface, nommé M2B, qui ne tient pas compte des paramètres K_1 et K_2 , puisque aucune information n'est connue sur ces derniers. Pour cela, une vitesse globale de production de carbone peut être définie avec une nouvelle constante de vitesse $k_{app,2}$:

$$C_2 H_{2(g)} \xrightarrow{k_{app,2}} 2C_{(fe)} + H_2 \tag{4.10}$$

оù

$$r_{surf} = k_{app,2}[C_2 H_2] \tag{4.11}$$

Les démarches adoptées pour l'estimation des paramètres propres à chaque modèle sont détaillées par la suite.

4.3.2.1 Modèle M2A

N'ayant pas de valeurs nominales des paramètres inconnus K_1 et K_2 , des domaines de variation assez larges ont été fixés et une méthode de screening a été adoptée afin de recueillir des informations qualitatives sur l'influence des paramètres. Ici, c'est la méthode de Morris qui a été adoptée, du fait de la facilité de son implémentation et de l'interprétation de ses résultats.

Il est important de remarquer qu'il existe dans la littérature des méthodes d'analyse d'estimabilté globale, comme celle détaillée dans Bouchkira et al. (2021), qui auraient pu être adoptées. Cette méthode est basée sur les travaux de Yao et al. (2003) et a été améliorée en tenant compte des considérations proposées par Wu et al. (2011) afin d'adapter la valeur du seuil d'estimabilité à chaque paramètre. Par ailleurs, elle tient compte des sensibilités globales de Sobol lors de l'établissement de la matrice des sensibilités. Cela permet de surmonter la limitation des méthodes locales qui dépendent des valeurs initiales des paramètres inconnus dans le calcul des éléments de la matrice de sensibilité. L'efficacité de la méthode reste quand même dépendante de la précision des domaines de variation fixés pour les différents paramètres. Ici, n'ayant pas de valeurs fiables pour ces derniers, adopter une méthode aussi sophistiquée perdrait son intérêt. C'est pourquoi une méthode simple et donnant uniquement des renseignements qualitatifs a été adoptée.

Méthode de Morris

La méthode de Morris (Morris, 1991; Saltelli et al., 2000) est une méthode qui vise à classer des paramètres selon leur effet sur les sorties d'un modèle : effets négligeables, linéaires sans

interactions ou non linéaires/avec interactions.

Concrètement, la méthode de Morris consiste à répéter r fois (pour r généralement compris entre 10 et 50 (Campolongo et al., 2007)) un plan OFAT (*One Factor at A Time*) aléatoire. Pour cela, des valeurs de départ aléatoires des paramètres étudiés sont générées, puis un paramètre à la fois est modifié en lui affectant une nouvelle valeur aléatoire. Une fois qu'un paramètre est perturbé, il ne revient pas au point de base initial. Pour chaque plan OFAT établi, le modèle est évalué (N_{param}+1) fois, où N_{param} est le nombre de paramètres inconnus à étudier. Pour rplans OFAT, le nombre d'appels au modèle est donc $r \times (N_{param}+1)$ fois.

Les valeurs aléatoires affectées aux paramètres sont créées en générant d'abord des valeurs aléatoires dans l'intervalle [0,1] puis en transformant ces dernières afin de les faire correspondre à la distribution réelle des paramètres. Pour garantir que les valeurs aléatoires soient représentatives du domaine de variation des paramètres, la méthode des hypercubes latins est adoptée ici (Tang, 1993).

Un effet élémentaire $E_{k,j}$ du paramètre p_j sur la sortie \hat{y}_k peut alors être évalué pour chaque expérience i $(i = 1 \dots r)$ par la relation suivante :

$$E_{k,j} = \frac{\hat{y}_k^{(j+1)} - \hat{y}_k^{(j)}}{\Delta p_j} \tag{4.12}$$

où l'indice k se réfère aux sorties et l'indice j aux paramètres du modèle.

Défini tel quel, cet effet élémentaire ne tient pas compte des différences dans les ordres de grandeur des paramètres. Il est alors normé par le rapport d'une valeur de référence (\bar{p}_j) et la prédiction du modèle pour cette valeur (\bar{y}_k) . Ici, c'est la moyenne des bornes des domaines de variation qui sont utilisées comme valeurs de référence.

$$E_{k,j} = \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_k} \frac{y_k^{(j+1)} - y_k^{(j)}}{\Delta p_j}$$
(4.13)

Deux indices de sensibilité, μ_j^* et σ_j , sont ensuite calculés par les relations suivantes :

$$\mu_j^* = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \left| E_j^{*(i)} \right| \tag{4.14}$$

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \left(E_j^{*(i)} - \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r E_j^{*(i)} \right)^2 \tag{4.15}$$

L'indice μ_j^* permet de mesurer la sensibilité des sorties du modèle aux paramètres, et plus sa valeur est importante, plus le paramètre est influent sur la sortie. L'indice σ_j renseigne sur la non-linéarité et l'interaction des paramètres. Une valeur très importante de μ_j^* par rapport à σ_j indique que le paramètre correspondant a un effet linéaire ou additif. Une valeur importante de σ_j par rapport à μ_j^* indique que le paramètre correspondant a un effet non linéaire sur la variable de sortie ou alors qu'il interagit avec les autres paramètres. Cependant, la méthode de Morris ne permet pas de faire une distinction entre ces deux effets.

La méthode de Morris a été adoptée afin de classer les paramètres k_{app} , K_1 et K_2 du modèle. Le nombre de paramètres inconnus est ainsi de trois et les sorties correspondent aux teneurs en carbone de la pièce pour des profondeurs allant de 0 à 0,4 mm, par incrément de 0,05 mm. Les domaines de variation de K_1 et K_2 ont été choisis en fonction du domaine de variation de k_{app} , afin d'obtenir des prédictions cohérentes du profil temporel de carbone à la surface, c'est-à-dire des teneurs en carbone qui ne dépassent pas quelques pourcents.

Les domaines de variation choisis pour les différents paramètres sont présentés dans le tableau 4.11.

TABLEAU 4.11 – Domaines de variation des paramètres de la réaction de surface

Paramètre	${ m K_1} { m m^3.mol^{-1}}$	k_{app} mol.m ⁻³ .s ⁻¹	$ m K_2 m m^3.mol^{-1}$
Intervalle	$[10^{-7};10^{-1}]$	$[10^2;10^8]$	$[10^{-7};10^{-1}]$

Les conditions opératoires utilisées pour les simulations sont celles du tableau 4.12. La surface et le volume des pièces ont été calculés en supposant une seule pièce, de surface et volume égaux à la somme des surfaces et volumes des différentes pièces dans le four. En effet, le four est supposé être un réacteur parfaitement agité, donc de dimension zéro.

TABLEAU 4.12 – Conditions opératoires utilisées pour la simulation

Température	880 °C
Pression	800 Pa
Volume du four	2500 L
Débit d'alimentation en acétylène	1000 NL/h
Débit d'alimentation en azote	$2000 \ \mathrm{NL/h}$
Surface des pièces	$9,1.10^{-1} \text{ m}^2$
Volume des pièces	$4,1.10^{-3} \text{ m}^3$
Teneur initiale de carbone ω_0	0,2

Afin d'étudier l'effet de faibles et de fortes valeurs de K_1 et K_2 , le domaine de variation de ces paramètres a été divisé en deux pour garantir un échantillonnage important dans les valeurs « faibles » et les valeurs « fortes ». Divers screening ont été conduits avec les intervalles montrés dans le tableau 4.13, qui présente aussi les résultats pour les différents cas étudiés, pour un nombre de répétitions égal à 15.

Les résultats montrent que de manière générale, le paramètre K_1 est le paramètre le moins influent pour les différents cas étudiés (μ_{K_1} plus faible que μ_{K_2} et $\mu_{k_{app}}$). Cela suggère qu'avec les gammes de variations choisies pour les différentes paramètres, le phénomène d'adsorption d'acétylène a peu d'influence, ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un phénomène relativement rapide.

Pour des « faibles » valeurs de K_2 et indépendamment de la valeur de K_1 , c'est le paramètre k_{app} qui est le plus influent. Cela suggère que les phénomènes d'adsorption ont une influence limitée sur la vitesse globale de la réaction de surface. Dans le cas où cette influence serait négligeable, ce cas rejoindrait le cas du modèle M2B, qui est étudié dans la section suivante.

Concernant le paramètre K_2 , ce dernier est le plus influent dès lors qu'il prend des valeurs

	TABLEAU 4.13 – Résultats de la méthode de Morris																				
0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	(mm)	Profondeur		
				٩									μ								
$3,70.10^{-2}$	$3,84.10^{-2}$	$3,95.10^{-2}$	$4,03.10^{-2}$	$4,10.10^{-2}$	$4,14.10^{-2}$	$4,17.10^{-2}$	$4,19.10^{-2}$	$4, 19.10^{-2}$	$2,43.10^{-1}$	$2,53.10^{-1}$	$2,60.10^{-1}$	$2,65.10^{-1}$	$2,69.10^{-1}$	$2,72.10^{-1}$	$2,74.10^{-1}$	$2,75.10^{-1}$	$2,76.10^{-1}$		$[10^{-7}:10^{-4}]$	K1	
$4,45.10^{-2}$	$4,62.10^{-2}$	$4,75.10^{-2}$	$4,85.10^{-2}$	$4,92.10^{-2}$	$4,97.10^{-2}$	$5,01.10^{-2}$	$5,03.10^{-2}$	$5,03.10^{-2}$	$2,72.10^{-1}$	$2,83.10^{-1}$	$2,91.10^{-1}$	$2,97.10^{-1}$	$3,01.10^{-1}$	$3,05.10^{-1}$	$3,07.10^{-1}$	$3,08.10^{-1}$	$3,09.10^{-1}$		$[10^4:10^8]$	kapp	Cas 1
$1,46.10^{-2}$	$1,52.10^{-2}$	$1,57.10^{-2}$	$1,61.10^{-2}$	$1,63.10^{-2}$	$1,66.10^{-2}$	$1,67.10^{-2}$	$1,68.10^{-2}$	$1,68.10^{-2}$	$2,58.10^{-1}$	$2,68.10^{-1}$	$2,76.10^{-1}$	$2,83.10^{-1}$	$2,87.10^{-1}$	$2,90.10^{-1}$	$2,93.10^{-1}$	$2,94.10^{-1}$	$2,94.10^{-1}$		$[10^{-7}:10^{-4}]$	K2	
$3,96.10^{-2}$	$4,48.10^{-2}$	$4,96.10^{-2}$	$5,37.10^{-2}$	$5,70.10^{-2}$	$5,96.10^{-2}$	$6, 14.10^{-2}$	$6,25.10^{-2}$	$6,29.10^{-2}$	$2, 18.10^{-1}$	$2,47.10^{-1}$	$2,73.10^{-1}$	$2,95.10^{-1}$	$3, 14.10^{-1}$	$3,28.10^{-1}$	$3, 38.10^{-1}$	$3,44.10^{-1}$	$3,46.10^{-1}$		$[10^{-4}:10^{-1}]$	K1	
$4,33.10^{-2}$	$4,91.10^{-2}$	$^{5,42.10^{-2}}$	$5,\!87.10^{-2}$	$6,\!24.10^{-2}$	$6,\!52.10^{-2}$	$6,72.10^{-2}$	$6,\!84.10^{-2}$	$6,\!88.10^{-2}$	$^{2,20.10^{-1}}$	$2,\!49.10^{-1}$	$2,75.10^{-1}$	$2,98.10^{-1}$	$3, 16.10^{-1}$	$^{3,31.10^{-1}}$	$^{3,41.10^{-1}}$	$3,\!47.10^{-1}$	$3,\!49.10^{-1}$		$1 [10^4:10^8]$	kapp	Cas 2
$2,77.10^{-1}$	$3, 15.10^{-1}$	$3, 48.10^{-1}$	$3,77.10^{-1}$	$4,00.10^{-1}$	$4, 19.10^{-1}$	$4,32.10^{-1}$	$4, 39.10^{-1}$	$4,42.10^{-1}$	$7, 18.10^{-1}$	$^{8,14.10^{-1}}$	$9,00.10^{-1}$	$9,74.10^{-1}$	1,03E+00	1,08E+00	1,12E+00	1,14E+00	$1,14\mathrm{E}{+00}$		$[10^{-4}:10^{-1}]$	K2	
$1,33.10^{-3}$	$1,38.10^{-3}$	$1,41.10^{-3}$	$1,44.10^{-3}$	$1,\!47.10^{-3}$	$1,\!48.10^{-3}$	$1,\!49.10^{-3}$	$1,50.10^{-3}$	$1,50.10^{-3}$	$3,30.10^{-3}$	$3,\!41.10^{-3}$	$3,50.10^{-3}$	$3,58.10^{-3}$	$3,\!63.10^{-3}$	$3,\!67.10^{-3}$	$3,70.10^{-3}$	$3,72.10^{-3}$	$3,72.10^{-3}$		$[10^{-4}:10^{-1}]$	K1	
$1,45.10^{-2}$	$1,49.10^{-2}$	$1,52.10^{-2}$	$1,55.10^{-2}$	$1,57.10^{-2}$	$1,58.10^{-2}$	$1,59.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$	$1,89.10^{-2}$	$1,94.10^{-2}$	$1,99.10^{-2}$	$2,02.10^{-2}$	$2,05.10^{-2}$	$2,06.10^{-2}$	$2,07.10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$		$1 [10^4:10^8]$	kapp	Cas 3
$9,31.10^{-3}$	$9,58.10^{-3}$	$9,79.10^{-3}$	$9,94.10^{-3}$	$1,01.10^{-2}$	$1,01.10^{-2}$	$1,02.10^{-2}$	$1,02.10^{-2}$	$1,02.10^{-2}$	$1,\!45.10^{-2}$	$1,\!49.10^{-2}$	$1,\!53.10^{-2}$	$1,\!55.10^{-2}$	$1,\!57.10^{-2}$	$1,\!59.10^{-2}$	$1,\!59.10^{-2}$	$1,\!60.10^{-2}$	$1,\!60.10^{-2}$		$[10^{-7}:10^{-4}]$	K2	
$1,36.10^{-2}$	$1,69.10^{-2}$	$2,04.10^{-2}$	$2,39.10^{-2}$	$2,74.10^{-2}$	$3,04.10^{-2}$	$3,27.10^{-2}$	$3,43.10^{-2}$	$3,48.10^{-2}$	$3,96.10^{-2}$	$4,90.10^{-2}$	$5,92.10^{-2}$	$6,95.10^{-2}$	$7,94.10^{-2}$	$8,82.10^{-2}$	$9,51.10^{-2}$	$9,95.10^{-2}$	$1,01.10^{-1}$		$[10^{-7}:10^{-4}]$	K1	
$1,68.10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$	$2,51.10^{-2}$	$2,95.10^{-2}$	$3,37.10^{-2}$	$3,74.10^{-2}$	$4,03.10^{-2}$	$4,21.10^{-2}$	$4,28.10^{-2}$	$4,68.10^{-2}$	$5,80.10^{-2}$	$7,00.10^{-2}$	$^{8,22.10^{-2}}$	$9,40.10^{-2}$	$1,04.10^{-1}$	$1, 13.10^{-1}$	$1, 18.10^{-1}$	$1,20.10^{-1}$		$[10^4:10^8]$	kapp	Cas 4
$4,67.10^{-2}$	$5,78.10^{-2}$	$6,97.10^{-2}$	$^{8,19.10^{-2}}$	$9,36.10^{-2}$	$1,\!04.10^{-1}$	$1,\!12.10^{-1}$	$1,\!17.10^{-1}$	$1,\!19.10^{-1}$	$9,31.10^{-2}$	$1,\!15.10^{-1}$	$1,\!39.10^{-1}$	$1,\!64.10^{-1}$	$1,\!87.10^{-1}$	$2,08.10^{-1}$	$2,\!24.10^{-1}$	$2,\!34.10^{-1}$	$2,\!38.10^{-1}$	-	$[10^{-4}:10^{-1}]$	K2	

Chapitre 4. Exploitation des résultats expérimentaux et comparaison aux résultats des simulations

dans l'intervalle $[1.10^{-4}; 1.10^{-1}]$. Physiquement, ce paramètre est directement lié à la quantité de carbone qui est disponible à la surface et qui peut diffuser. Des valeurs « importantes » de K₂ indiqueraient que le phénomène de passage du carbone adsorbé C^* à du carbone ayant intégré le réseau cristallin $C_{(fe)}$ et pouvant diffuser joue un rôle important dans la cinétique globale des phénomènes de surface et sur le profil final de carbone dans la pièce.

Il peut être noté que pour chaque cas étudié, plus la profondeur est importante et moins la sensibilité du modèle aux paramètres est importante (les valeurs de μ sont décroissantes en fonction de la profondeur). Cela semble cohérent avec le fait que les paramètres interviennent dans une réaction ayant lieu à la surface.

Par la suite, des valeurs arbitraires des paramètres ont été fixées afin de pourvoir appliquer l'algorithme d'orthogonalisation et d'estimer des valeurs qui puissent être utilisées pour la simulation.

Algorithme d'orthogonalisation

Pour conduire l'analyse de sensibilité locale, les moyennes des bornes minimales et maximales des domaines de variation ont été arbitrairement choisies comme valeurs nominales dans l'algorithme d'orthogonalisation. Les paramètres ont été affectés de variations de 10 % pour le calcul des sensibilités et le seuil d'estimabilité a été fixé à 0,04. Les résultats de l'algorithme d'orthogonalisation sont présentés dans le tableau 4.14.

Rang	1	2	3
Paramètre	K_2	k_{app}	K ₁
Valeurs initiales	$5.10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	$5.10^7 \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$5.10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
Itération 1	1,24	0,62	0,62
Itération 2	0	$2,3.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$

TABLEAU 4.14 – Analyse d'estimabilité des paramètres des phénomènes de surface

Les résultats indiquent qu'en fixant les valeurs nominales du tableau 4.14, le seul paramètre estimable est le paramètre K_2 . Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par la méthode de Morris compte tenu des valeurs initiales choisies.

Les paramètres K_1 et k_{app} ont été fixés à leurs valeurs nominales et le paramètre K_2 a été estimé par résolution du problème d'optimisation qui vise à minimiser l'écart absolu entre le profil expérimental final de carbone dans la pièce, ω_C^{exp} , et le profil prédit par le modèle, $\hat{\omega}_C$. Pour cela, le critère d'optimisation suivant a été défini :

$$\mathcal{J} = \sum_{i}^{N} \left(\omega_{C,i}^{exp} - \hat{\omega}_{C,i} \right)^2 \tag{4.16}$$

où N es le nombre de points de discrétisation du profil de carbone.

Une contrainte sur le profil de carbone au cours du temps a été ajoutée en supposant que la saturation à la surface n'est pas dépassée avec la recette classique (l'implémentation de ce type

de contrainte est détaillé dans dans le chapitre 5, section 5.3.3) :

$$\omega_C^{surf}(t) \le \omega_{sat}, \quad t_0 \le t \le t_f \tag{4.17}$$

où ω_C^{surf} est la teneur de carbone à la surface et ω_{sat} est la solubilité maximale du carbone dans le métal, qui dépend de la nature de l'acier et de la température.

La valeur de saturation choisie ici est celle du fer pur à 880 °C, qui est de 1,2 %. En réalité, l'acier cémenté est un acier faiblement allié et la valeur de saturation est, en l'occurrence, plus faible que la valeur de saturation du fer de par la présence du chrome et du manganèse (Noussaiba et Fatma, 2016). La vraie valeur de saturation peut être déterminée à partir des calculs d'équilibre thermodynamiques mais pour des questions de simplicité c'est la valeur de saturation du fer pur qui est utilisée.

Le problème d'identification a été résolu à l'aide de l'optimiseur *fmincon* du logiciel MATLAB et de l'algorithme SQP. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.15 et la figure 4.20.

TABLEAU 4.15 – Estimation du paramètre K_2 du modèle M2A par optimisation du problème d'optimisation avec contrainte à la surface de la pièce

Paramètre	Valeur initiale	Intervalle	Valeur optimisée
$K_2 \ (m^3.mol^{-1})$	$5,0.10^{-2}$	$[10^{-7};10^{-1}]$	$6, 6.10^{-2}$



FIGURE 4.20 – Profils de carbone prédits par le modèle M2A lorsque le paramètre K_2 est estimé par résolution du problème d'optimisation avec contrainte à la surface

Les résultats montrent que le profil de carbone final prédit par le modèle présente un écart important avec les mesures expérimentales (figure 4.20 (b)). En effet, avec les relations et les valeurs des paramètres utilisées, le modèle prédit une quantité insuffisante de carbone intégrée dans l'acier lors des étapes d'enrichissement, ce qui empêche d'atteindre le profil désiré.

Une estimation du paramètre K_2 a été réalisée par optimisation du problème ayant le même critère de décision que celui du problème précédent (relation 4.16), mais en n'imposant pas de contrainte à la surface. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.16 et la figure 4.21.

TABLEAU 4.16 – Estimation du paramètre K_2 du modèle M2A par optimisation du problème d'optimisation sans contrainte à la surface de la pièce

Paramètre	Valeur initiale	Intervalle	Valeur optimisée
$K_2 \ (m^3.mol^{-1})$	$5,0.10^{-2}$	$[10^{-7};10^{-1}]$	$4,2.10^{-2}$

Comparé au cas avec contrainte, la valeur estimée de K_2 est plus faible. Cela conduit à une quantité plus importante de carbone ayant intégré la maille de l'acier et pouvant diffuser.



FIGURE 4.21 – Profils de carbone prédits par le modèle M2A lorsque le paramètre K_2 est estimé par résolution du problème d'optimisation sans contrainte à la surface

L'estimation du paramètre K_2 par résolution du problème sans contrainte conduit à une très bonne concordance avec les mesures expérimentales. En revanche, le modèle prédit le dépassement de la saturation à la surface (figure 4.21 (a)). En théorie, étant donné que la pièce ne peut pas intégrer plus de carbone que la valeur de sa saturation, cela devrait conduire à la formation de dépôts carbonés sous la forme de carbures ou de pyrocarbone, en fonction de la nature de l'acier cémenté.

Expérimentalement, aucun dépôt carboné n'a été observé sur les pièces cémentées mais cela ne permet pas pour autant de conclure qu'aucun dépôt ne s'est formé. L'absence de carbures ou de pyrcarbone à la surface des pièces pourrait simplement indiquer que tout le dépôt carboné s'est « dissout » dans la matrice austénitique en raison du temps de diffusion et de la taille des carbures générés. En effet, lors des phases de diffusion la concentration en carbone à la surface passe en dessous de la solubilité et la pièce peut à nouveau accepter du carbone. Ici, la seule mesure expérimentale disponible est le profil final de carbone dans la pièce et ce dernier ne donne aucune indication sur le comportement transitoire de la morphologie des pièces.

Il convient de rappeler les remarques de Kula et al. (2005) qui ont souligné que lors de l'établissement d'un modèle de diffusion, la non prise en compte de la formation de dépôts carbonés au sein des aciers doux ou faiblement alliés n'a pas d'impact sur la justesse des prédictions des modèles. Ici, l'acier en question est un acier faiblement allié (la teneur de chaque élément d'alliage est inférieure à 5 % comme indiqué dans le tableau 4.8). Il se peut ainsi qu'un dépôt carboné se forme à la surface de la pièce, mais que la non modélisation de ce dernier ne nuit pas à la justesse des prédictions. Des mesures expérimentales supplémentaires sont nécessaires afin de conclure sur ce qu'il se passe à la surface. Dans la suite de l'étude, il a été décidé d'utiliser la valeur du paramètre K_2 estimée à partir du problème sans contrainte à la surface de la pièce. En effet, c'est elle qui conduit à une bonne concordance entre les mesures expérimentales disponibles et les prédictions du modèle.

4.3.2.2 Modèle M2B

En supposant le modèle M2B, c'est-à-dire une vitesse globale de réaction de surface, le seul paramètre à estimer est le paramètre $k_{app,2}$. Afin d'estimer sa valeur, le problème d'optimisation visant à minimiser l'écart absolu entre le profil expérimental final de carbone dans la pièce et le profil obtenu par simulation a été résolu. Les résultats montrés ici correspondent au cas sans contraintes liées à la saturation à la surface; en effet, tout comme pour le modèle M2A, l'écart entre le profil prédit et les mesures est important en considérant cette contrainte. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.17 et la figure 4.22.

TABLEAU 4.17 – Valeur du paramètre cinétiques de la réaction de surface du modèle M2B

Paramètre	Valeur initiale	Intervalle	Valeur optimisée
$k_{app,2} \ (s^{-1})$	1.10^{1}	$[10;10^4]$	$2,57.10^{1}$



FIGURE 4.22 – Profils de carbone prédits avec le modèle M2B

Les résultats montrent que le modèle M2B permet d'obtenir une bonne prédiction des mesures expérimentales, tout comme le modèle M2A.

La figure 4.23 (a) montre les profils prédits à la surface avec les deux modèles à partir des valeurs des paramètres estimés en absence de contraintes et la figure 4.23 (b) est un zoom sur les deux premiers cycles.



FIGURE 4.23 – Profils de carbone prédits par les modèles M2A et M2B

La figure 4.23 montre que les deux modèles conduisent à pratiquement le même profil temporel de carbone à la surface. En regardant les résultats plus en détail, une légère différence en cohérence avec les hypothèses des modèles est observée. En effet, le modèle M2A tient compte de la teneur de carbone à la surface dans la vitesse de réaction, ce qui fait qu'au fur et à mesure que la teneur à la surface augmente, la vitesse de surface diminue. L'écart entre les deux profils à la surface reste quand même faible et il s'affaiblit davantage lors des étapes de diffusion. Cet écart n'a pas d'impact significatif en profondeur et les deux modèles conduisent ainsi à un bon accord entre les prédictions et les mesures expérimentales.

Idéalement, la validation des modèles et éventuellement le choix d'un au détriment de l'autre devrait se faire à l'aide d'expériences autres que celles ayant permis d'estimer leurs paramètres cinétiques. Or, il n'a pas été possible de réaliser ces dernières ; en effet le nombre d'expériences pouvant être effectuées sur le four industriel étaient limitées. La démarche adoptée a consisté à conduire l'optimisation du four avec le modèle M2A, à déterminer une recette optimisée puis à confronter les prédictions des deux modèles aux mesures expérimentales issues de la recette optimisée. Cette démarche fait l'objet du chapitre 5.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les expériences effectuées au cours de cette étude ont été exploitées afin d'estimer les paramètres inconnus du modèle établi dans le chapitre 2. L'ajout d'une cinétique de dépôt de pyrocarbone et de suies a permis d'améliorer les performances de prédiction du mécanisme cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse. Les espèces gazeuses légères majoritaires et la somme des 16 HAP de l'US EPA sont ainsi globalement bien modélisées à l'échelle de laboratoire mais une exception notable est le méthane, qui reste toujours largement sous-estimé par le nouveau modèle. Concernant les HAP, les calculs ont montré qu'une modélisation plus correcte est obtenue grâce à l'ajout d'une cinétique de formation de pyrocarbone. Le modèle de suie n'a malheureusement pas pu être confronté à des mesures expérimentales et l'évaluation de sa performance reste une des voies d'amélioration du modèle établi.

Les prédictions du modèle ont pu être confrontées à des mesures obtenues dans des conditions réelles de cémentation basse pression. Il semblerait que les HAP soient sous-estimés par le modèle.

En vue de la très grande quantité de pyrocarbone prédite en utilisant les paramètres estimés en pilote de laboratoire, il est possible de supposer que cette moins bonne concordance entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales industrielles soit liée à une surestimation du pyrocarbone. Une quantification directe de la production de pyrocarbone étant très difficile à mettre en place, il serait alors intéressant d'installer un système d'analyse en ligne de la phase gazeuse et de recueillir des informations sur des espèces comme l'acétylène et l'hydrogène qui ont un lien direct avec la production de pyrocarbone. Dans tous les cas, des mesures sur la phase gazeuse seraient des données précieuses permettant d'évaluer les performances du modèle et d'éventuellement faire sa validation en pilote industriel.

Des cémentations dans des conditions industrielles ont été effectuées sur des pièces en acier et le profil de carbone final a été utilisé afin d'estimer les paramètres cinétiques de deux modèles de réaction de surface proposés. Tels quels, ces paramètres ne garantissent des résultats corrects que dans les conditions opératoires des expériences réalisées. Une estimation plus rigoureuse de ces paramètres pourrait être effectuée avec des mesures expérimentales plus précises et nombreuses, mais malheureusement ces dernières n'ont pas pu être effectuées dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 5

Optimisation dynamique des fours de cémentation gazeuse basse pression

Sommaire

5.1	Intr	oduction				
5.2	5.2 Synthèse bibliographique					
	5.2.1	Classification des problèmes d'optimisation				
	5.2.2	Formulation de problèmes d'optimisation dynamique				
	5.2.3	Méthodes de résolution de problèmes d'optimisation dynamique 143				
	5.2.4	Optimisation quadratique successive				
		5.2.4.1 Formulation du sous-problème quadratique				
		5.2.4.2 Calcul du gradient du critère d'optimisation et des contraintes 146				
		5.2.4.3 Approximation de la matrice hessienne				
		5.2.4.4 Fonction mérite et <i>line search</i>				
5.3	Form	nulation du problème d'optimisation des fours de cémentation				
	gaze	euse basse pression				
	5.3.1	Modèle				
	5.3.2	Critère d'optimisation				
	5.3.3	Contraintes				
	5.3.4	Variables de décision				
5.4 Application de l'algorithme d'optimisation à un cas industriel de						
	cém	entation gazeuse basse pression				
	5.4.1	Étude de cas $\dots \dots \dots$				
	5.4.2 Implémentation de l'algorithme de résolution sous MATLAB 1					
	5.4.3 Résultats					
		5.4.3.1 Expériences réalisées avec une recette optimisée				
		5.4.3.2 Modèles de réaction de surface				
		5.4.3.3 Production des HAP $\dots \dots \dots$				
5.5	Con	clusions				

5.1 Introduction

Dans un contexte de concurrence accrue, l'optimisation des procédés industriels est une thématique d'actualité qui vise à satisfaire divers objectifs : réduction des coûts de production, amélioration de la qualité des produits, réponse aux exigences en matière de sécurité et d'environnement, etc. Différentes démarches peuvent être adoptées afin de répondre à ce besoin ; c'est par exemple le cas de démarches expérimentales d'essai-erreur ou encore de démarches plus méthodiques qui s'appuient sur des bases mathématiques.

La démarche d'essai-erreur est celle qui historiquement a été la plus utilisée en cémentation gazeuse basse pression. Des « recettes », c'est-à-dire des conditions opératoires de fonctionnement des fours ont été établies de manière empirique pour chaque type de four et de pièces à cémenter afin de garantir la qualité industrielle. Cependant, par la nature même de la démarche, ces recettes ne garantissent pas l'optimalité du problème.

Une approche méthodologique et rigoureuse constitue une alternative intéressante qui permet d'économiser du temps et des ressources. Elle consiste à formuler le problème d'optimisation sur des bases mathématiques et de génie des procédés, puis à mettre en place des algorithmes d'optimisation afin de le résoudre. C'est cette démarche qui est adoptée dans cette étude.

La première partie de ce chapitre est consacrée à un état de l'art sur les problèmes d'optimisation dynamique et les différentes méthodes de résolution existantes dans la littérature. La deuxième partie expose le problème d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression qui vise à minimiser les HAP et les suies tout en respectant le contenu de carbone désiré dans la pièce. L'algorithme d'optimisation est présenté et il est appliqué à un cas de cémentation à l'échelle industrielle.

5.2 Synthèse bibliographique

Avant de présenter les différents types de problèmes d'optimisation et les méthodes de résolution, il semble judicieux de définir d'abord le concept d'optimisation et de présenter brièvement l'histoire de cette branche des mathématiques.

D'après le dictionnaire de l'académie française, le mot optimisation dérive du mot latin « optimum » qui correspond au superlatif de « bon », c'est-à-dire le meilleur, ce qui est excellent, parfait. L'optimisation est ainsi une méthodologie visant à rendre quelque chose aussi parfait, fonctionnel ou efficace que possible.

L'optimisation en tant qu'outil mathématique remonte à la Grèce Antique avec Euclide et Héron d'Alexandrie (Collonge, 2014). Le premier problème d'optimisation considéré de façon scientifique aurait été résolu par ce dernier lorsqu'il s'est intéressé à la recherche du plus court chemin dans un contexte d'optique. Il faut ensuite attendre le XVII^e siècle pour voir des avancées considérables dans le sujet. C'est alors que Newton et Leibniz développent, chacun de leur côté mais simultanément, le calcul différentiel. Ce dernier permet d'établir les bases du calcul variationnel, branche de l'analyse fonctionnelle qui regroupe des techniques d'optimisation de fonctionnelles (fonctions de fonctions). En particulier, les travaux d'Euler puis de Lagrange au XVIII^e siècle résultent dans l'établissement des célèbres équations d'Euler-Lagrange, système d'équations différentielles ordinaires de second ordre dont les solutions sont des points stationnaires d'une fonctionnelle donnée. Au XIX^e siècle, Cauchy introduit l'algorithme du gradient, algorithme itératif qui se base sur le calcul du gradient d'une fonction et la construction d'une série de points qui convergent vers un minimum. Le XX^e siècle se caractérise ensuite par un essor important des méthodes et algorithmes d'optimisation. Peuvent être citées comme avancées importantes la formulation des conditions de Karush-Kuhn-Tucker (Karush, 1939; Kuhn et Tucker, 1951), conditions nécessaires d'optimalité de problèmes sous contraintes d'égalité et d'inégalité, ainsi que l'énoncé des principes de Pontryagin (Pontryagin, 1987) et de Bellman (Bellman, 1952).

Avant de passer à la suite, il est nécessaire de définir les termes ci-dessous afin de faciliter la lecture de ce chapitre :

- Les variables d'état sont les variables qui décrivent l'état d'un système dynamique (concentration, température, pression...).
- Les équations d'état sont les équations qui décrivent les variations temporelles des variables d'état d'un système dynamique (équations de bilans de matière, de chaleur, et de quantité de mouvement, équations cinétiques et thermodynamiques...).
- L'horizon de temps correspond au temps final de l'intervalle sur lequel est étudié un système dynamique.
- Le critère d'optimisation correspond à la grandeur qui doit être optimisée, c'est-à-dire minimisée ou maximisée.
- Les **contraintes** d'un problème d'optimisation correspondent aux contraintes qui peuvent être imposées au système étudié (environnementales, limites physiques, domaines de variations...).
- Une fonctionnelle est une transformation qui à chaque fonction du domaine de départ attribue un nombre réel unique (Kirk, 2004). Intuitivement, une fonctionnelle peut être considérée comme une fonction de fonctions.

5.2.1 Classification des problèmes d'optimisation

Les problèmes d'optimisation peuvent être classés en différentes catégories en fonction de divers critères :

- Selon la nature des variables de décision : il existe ainsi l'optimisation statique (variables de décision non dépendantes du temps), dynamique (variables de décision qui varient au cours du temps) et de forme (les variables de décision correspondent à des coordonnées d'un domaine ou à la topologie de ce dernier) ou encore l'optimisation continue (où les variables de décision sont réelles) et l'optimisation discrète (où les variables de décision sont des nombres entiers ou binaires).
- Selon la présence ou non de contraintes : il y a ainsi l'optimisation sans contraintes et l'optimisation sous contraintes.
- Selon la nature des équations du modèle : optimisation linéaire et optimisation non linéaire (non linear programming ou NLP) par exemple.
- Selon le nombre de critères d'optimisation : lorsqu'il y a un seul critère à optimiser il s'agit d'une optimisation mono-objectif et lorsqu'il y a au moins deux critères d'optimisation multi-objectif.

• etc.

Bien évidemment, les classifications présentées ci-dessus ne sont pas exhaustives et un problème d'optimisation peut être dynamique non linéaire et sous contraintes par exemple. C'est le cas du problème d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression. C'est ce type de problème qui est étudié par la suite.

5.2.2 Formulation de problèmes d'optimisation dynamique

Soit un système différentiel défini par le modèle suivant :

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}(t), \boldsymbol{u}(t), \boldsymbol{p}, t), \quad \boldsymbol{x}(t_0) = \boldsymbol{x}_0$$
(5.1)

où t est le temps, \boldsymbol{x} est le vecteur des variables d'état du système, \boldsymbol{x}_0 sont les conditions initiales des variables d'état au temps initial t_0 , \boldsymbol{u} correspond aux variables de décision dépendantes du temps, \boldsymbol{p} est le vecteur des variables de décision indépendantes du temps, aussi nommées paramètres et \boldsymbol{f} est le système différentiel qui décrit le modèle.

Le problème d'optimisation basé sur le modèle ci-dessus consiste à trouver les variables de décision u et p qui minimisent le critère d'optimisation \mathcal{J} , défini par :

$$\mathcal{J} = \mathcal{G}(\boldsymbol{x}(t_f), \boldsymbol{p}, t_f) + \int_{t_0}^{t_f} \mathcal{L}(\boldsymbol{x}(t), \boldsymbol{u}(t), \boldsymbol{p}, t) dt$$
(5.2)

où \mathcal{G} est une fonctionnelle qui représente la contribution des conditions terminales et \mathcal{L} est une fonctionnelle qui correspond à une accumulation temporelle.

En plus du système différentiel 5.1, le problème peut être soumis à des contraintes d'égalité h ou d'inégalité g qui résultent de considérations économiques, physiques, ou de sécurité imposées au système. L'ensemble de ces contraintes définit les solutions faisables du problème. Les différents types de contraintes possibles sont les suivantes (Chen et Hwang, 1990) :

• D'égalité et d'inégalité infinie

$$h(x, u, p, t) = 0; \quad t \in [t_1, t_2]; \quad t_0 \le t_1 \le t_2 \le t_f$$
 (5.3)

$$g(x, u, p, t) \le 0; \quad t \in [t_1, t_2]; \qquad t_0 \le t_1 \le t_2 \le t_f$$
 (5.4)

• D'égalité et d'inégalité intérieure

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{p}, t_i) = \boldsymbol{0}; \quad t_0 < t_i < t_f \tag{5.5}$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, t_i) \le \boldsymbol{0}; \quad t_0 < t_i < t_f \tag{5.6}$$

• D'égalité et d'inégalité terminale

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, t_f) = \boldsymbol{0} \tag{5.7}$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, t_f) \le \boldsymbol{0} \tag{5.8}$$

La formulation du problème d'optimisation en tenant compte des contraintes différentielles et des contraintes d'égalité et d'inégalité est donnée par les relations suivantes :

$$\min_{\boldsymbol{u}(t),\boldsymbol{p},t_{f}} \quad \mathcal{J} = \mathcal{G}(\boldsymbol{x}(t_{f}),\boldsymbol{p},t_{f}) + \int_{t_{0}}^{t_{f}} \mathcal{L}(\boldsymbol{x}(t),\boldsymbol{u}(t),\boldsymbol{p},t) dt$$
s.a. $\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}(t),\boldsymbol{u}(t),\boldsymbol{p},t) \quad \boldsymbol{x}(t_{0}) = \boldsymbol{x}_{0}$

$$h(\boldsymbol{x}(t),\boldsymbol{u}(t),\boldsymbol{p},t) = 0 \quad t_{0} \leq t \leq t_{f}$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}(t),\boldsymbol{u}(t),\boldsymbol{p},t) \leq 0 \quad t_{0} \leq t \leq t_{f}$$
(5.9)

où t_f est l'horizon de temps, qui peut être également une variable de décision.

Dans l'exemple ci-dessus, le critère d'optimisation est écrit sous la forme dite de Bolza, mais il peut être exprimé sous différentes formes :

• Critère de Bolza

$$\mathcal{J} = \mathcal{G}(\boldsymbol{x}(t_f), \boldsymbol{p}, t_f) + \int_{t_0}^{t_f} \mathcal{L}(\boldsymbol{x}(t), \boldsymbol{u}(t), \boldsymbol{p}) dt$$
(5.10)

• Critère de Lagrange

$$\mathcal{J} = \int_{t_0}^{t_f} \mathcal{L}(\boldsymbol{x}(t), \boldsymbol{u}(t), \boldsymbol{p}) \mathrm{d}t$$
(5.11)

• Critère de Mayer

$$\mathcal{J} = \mathcal{G}(\boldsymbol{x}(t_f), \boldsymbol{p}, t_f) \tag{5.12}$$

Ces différentes formes sont équivalentes et le passage de l'une à l'autre peut se faire aisément. Ainsi, par exemple, en introduisant une variable $\dot{x}_{cost} = \mathcal{L}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{p})$ avec $x_{cost}(t_0) = 0$, les critères de Bolza et de Lagrange peuvent se transformer en critère de Mayer.

5.2.3 Méthodes de résolution de problèmes d'optimisation dynamique

La résolution de la plupart des problèmes d'optimisation peut très rarement se faire de manière analytique. Ainsi, il est nécessaire de recourir à des méthodes numériques basées sur des algorithmes d'optimisation itératifs. Les deux grandes méthodes de résolution des problèmes dynamiques sont les méthodes indirectes, basées sur le principe du maximum de Pontryagin (Pontryagin, 1987), et les méthodes directes, qui transforment le problème infini en un problème de programmation linéaire ou NLP (*non linear programming*). Ces deux méthodes s'intéressent à la résolution des conditions nécessaires d'optimalité; il s'agit ainsi de méthodes qui ne garantissent que des optima locaux.

Seules les méthodes directes sont considérées dans ce travail. Elles consistent à paramétrer le problème de dimension infinie afin de se ramener à un problème de dimension finie. Aujourd'hui, ce sont les méthodes les plus couramment utilisées en raison de leur facilité d'application et de leur robustesse. Les méthodes directes peuvent se diviser en deux groupes : l'approche simultanée (Biegler, 1984; Neuman et Sen, 1973) et l'approche séquentielle (Teo et al., 1989). Elles sont décrites ci-dessous.

Approche simultanée

L'approche simultanée consiste à paramétrer les variables de décision continues ainsi que les variables d'état afin d'éviter l'étape d'intégration qui est très coûteuse en temps de calcul. Il s'agit d'une approche « non faisable » puisque les équations différentielles sont satisfaites uniquement à la solution finale. Ce type de méthode est adaptée pour des problèmes ayant une dynamique complexe.

Approche séquentielle

L'approche séquentielle consiste à approximer la variable de décision continue u à l'aide de fonctions dans un certain nombre d'intervalles de l'horizon d'optimisation. Sur l'exemple de la figure 5.1, u est approximée par des fonctions constantes par morceaux dans six intervalles (méthode CVP ou *Control Vector Parameterization*, (Goh et Teo, 1988)). La variable de décision continue est alors entièrement déterminée par le vecteur de paramètres θ :

$$\boldsymbol{u}(t) = \theta_i \quad t_{i-1} \le t < t_i, \quad i = 1 \dots 6 \tag{5.13}$$

$$\boldsymbol{\theta} = [\theta_1, \dots, \theta_6]^T \tag{5.14}$$



FIGURE 5.1 – Approximation de la variable de décision continue

Contrairement à l'approche simultanée, les variables d'état ne sont pas paramétrées et doivent donc être intégrées afin de déterminer le critère d'optimisation et les contraintes. Les équations différentielles sont donc satisfaites à chaque itération de l'optimisation et c'est la raison pour laquelle cette approche est de type « faisable ».

Le problème d'optimisation paramétré peut être formulé par les relations suivantes :

$$\min_{\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{p}} \quad \mathcal{J} = \mathcal{G}(\boldsymbol{x}(t_f), \boldsymbol{p}, t_f) + \int_{t_0}^{t_f} \mathcal{L}(\boldsymbol{x}(t), \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{p}) dt$$
s.a. $\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{p}, t) \quad \boldsymbol{x}(t_0) = \boldsymbol{x}_0$

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{p}, t) = 0 \quad t_0 \leq t \leq t_f$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{p}, t) \leq 0 \quad t_0 \leq t \leq t_f$$

$$(5.15)$$

L'approche simultanée et l'approche séquentielle permettent toutes les deux de convertir le problème de dimension infinie en un problème d'optimisation de dimension finie qui peut alors être résolu à l'aide d'une méthode d'optimisation basée sur le gradient, comme la méthode SQP (*sequential quadratic programming* ou programmation quadratique successive), décrite dans la section suivante.

5.2.4 Optimisation quadratique successive

La méthode SQP est une des méthodes NLP les plus couramment utilisées du fait de son efficacité. Il s'agit d'une méthode itérative basée sur le gradient qui approxime le problème non linéaire par un sous-problème d'optimisation quadratique avec des contraintes linéaires à chaque itération. La solution x_k de chaque sous-problème est alors utilisée pour déterminer une nouvelle itération x_{k+1} :

$$\boldsymbol{x}_{k+1} = \boldsymbol{x}_k + \alpha \boldsymbol{d}_k \tag{5.16}$$

où \boldsymbol{x} est le vecteur des variables de décision, k est l'itération, α représente le pas et \boldsymbol{d}_k représente la direction de descente. Le but est d'avoir une série de solutions qui converge vers un minimum local du problème d'optimisation non linéaire quand k tend vers l'infini.

5.2.4.1 Formulation du sous-problème quadratique

Soit un problème d'optimisation statique non linéaire de la forme :

$$\begin{aligned} \min_{\boldsymbol{x}} & f(\boldsymbol{x}) \\ \text{s.a.} & \boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{0} \\ & \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}) \leq \boldsymbol{0} \end{aligned} \tag{5.17}$$

Pour chaque itération k, un sous-problème ayant les mêmes propriétés locales que le problème de base est résolu à la place du problème initial. Ainsi, la fonction f est remplacée par son approximation quadratique et les contraintes d'égalité et d'inégalité sont remplacées par des approximations linéaires. En supposant qu'à chaque point \boldsymbol{x}_k , $f(\boldsymbol{x}_k)$, $\nabla f(\boldsymbol{x}_k)$, H_f , $g(\boldsymbol{x}_k)$ et $h(\boldsymbol{x}_k)$ sont disponibles :

$$f(\boldsymbol{x}) \approx f(\boldsymbol{x}_k) + \nabla f(\boldsymbol{x}_k)(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k)^T H_f(\boldsymbol{x}_k)(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k)$$
(5.18)

$$g(\boldsymbol{x}) \approx g(\boldsymbol{x}_k) + \nabla g(\boldsymbol{x}_k)(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k)$$
(5.19)

$$h(\boldsymbol{x}) \approx h(\boldsymbol{x}_k) + \nabla h(\boldsymbol{x}_k)(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k)$$
(5.20)

où ∇f et H_f correspondent respectivement au gradient et à la matrice hessienne de f, définis par :

$$\nabla f(\boldsymbol{x}) := \left(\frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_1}, \frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_n}\right)^T$$
(5.21)

$$(H_f)_{i,j} := \frac{\partial f(\boldsymbol{x})}{\partial x_i \partial x_j}, \quad 1 \le i,j \le n.$$
(5.22)

où n est la taille du vecteur \boldsymbol{x} . En posant

$$\boldsymbol{d}_k = \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_k \tag{5.23}$$

$$B_k \approx H_f(x) \tag{5.24}$$

où B_k est une approximation de la matrice hessienne, le sous-problème ci-dessous est résolu afin de déterminer la direction de descente :

$$\min_{\boldsymbol{d}_{k}} \quad \nabla f(\boldsymbol{x}_{k})\boldsymbol{d}_{k} + \frac{1}{2}\boldsymbol{d}_{k}B_{k}\boldsymbol{d}_{k}$$
s.a.
$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}^{k}) + \nabla \boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}^{k})(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{k}) = \boldsymbol{0}$$

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}_{k}) + \nabla \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}_{k})(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{k}) \leq \boldsymbol{0}$$

$$(5.25)$$

Le sous-problème est résolu par recherche d'un point KKT, c'est-à-dire un point qui vérifie les conditions de Karush-Kuhn-Tucker (Karush, 1939; Kuhn et Tucker, 1951), conditions nécessaires d'optimalité d'un problème d'optimisation sous contraintes.

Le problème 5.25 met en évidence la nécessité de déterminer le gradient du critère d'optimisation et des contraintes ainsi que la matrice hessienne à chaque itération. Des méthodes numériques permettant de calculer ces différentes variables sont brièvement détaillées dans les sections suivantes.

5.2.4.2 Calcul du gradient du critère d'optimisation et des contraintes

La détermination analytique du gradient du critère d'optimisation et des contraintes n'est pas toujours possible et différentes méthodes numériques peuvent alors être utilisées :

- La méthode des différences finies, qui est la méthode la plus simple à appliquer. Elle consiste à perturber les variables de décision puis à évaluer la fonction aux différents points afin d'approximer son gradient. Il existe trois types de différences finies : avant, arrière ou centrées et les expressions sont obtenues à partir de développements de Taylor. Les différences finies centrées sont plus précises que les différences avant et arrière avec une erreur proportionnelle au carré du pas.
- La méthode des sensibilités, c'est-à-dire les dérivées partielles des équations d'état par rapport aux variables de décision.
- La méthode de l'adjoint qui peut se déduire directement du principe du minimum de Pontryagin (Pontryagin, 1987).

5.2.4.3 Approximation de la matrice hessienne

Différentes méthodes de quasi-Newton existant dans la littérature permettent d'approximer l'inverse de la matrice hessienne : Davidon-Fletcher-Powell (DFP), Powell Symmetric Broyden (PSB), ou encore Broyden-Fletcher-Goldfarb-Sanno (BFGS) qui est la méthode la plus couramment utilisée, entre autres.

5.2.4.4 Fonction mérite et line search

La longueur du pas α est déterminée par des approches connues sous le nom de line search methods. Pour des problèmes soumis à des contraintes, l'objectif est non seulement de faire diminuer f au cours des itérations mais aussi de se rapprocher d'un point faisable, c'est-à-dire un point qui satisfait les contraintes. Souvent, ces deux objectifs entrent en conflit et il faut donc définir une fonction mérite ou de pénalité, qui permet de déterminer si un point est meilleur qu'un autre. Il existe différentes fonctions de mérite comme la fonction l_1 de Pietrzykowski (1969) et le lagrangien augmenté (Hestenes, 1969; Powell, 1969), pour n'en citer que quelques unes.

5.3 Formulation du problème d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression

La formulation d'un problème d'optimisation nécessite de définir les quatre éléments suivants (Culioli, 2012) :

- (i) le modèle mathématique qui décrit le système étudié,
- (ii) le ou les critères d'optimisation,
- (iii) les variables de décision,
- (iv) et les éventuelles contraintes d'égalité ou d'inégalité du système.

La formulation du problème d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression fait l'objet de la présente section.

5.3.1 Modèle

Le modèle mathématique décrivant les phénomènes mis en jeu est le modèle complet de cémentation gazeuse basse pression développé dans le chapitre 2. Il s'agit d'un modèle hybride à deux modes, les phases d'enrichissement et de diffusion, caractérisé par un changement discret dû au passage d'une entrée non nulle en acétylène à une entrée nulle en acétylène dans le four. Concernant les phénomènes de surface, c'est le modèle M2A qui est adopté (cf section 4.3.2 du chapitre 4).

5.3.2 Critère d'optimisation

Un seul critère d'optimisation est considéré dans cette étude, il s'agit de la masse de composés toxiques générés, c'est-à-dire la masse de suies et HAP produits par le procédé. Le critère d'optimisation, sous sa forme de Mayer, est donné par la relation ci-dessous :

$$J = \int_{t_0}^{t_f} \dot{x}_{obj} dt = x_{obj}(t_f)$$
(5.26)

où

$$\dot{x}_{obj} = \dot{m}_{HAP} + \dot{m}_{suies}, \quad \text{avec} \quad x_{obj}(t_0) = 0 \tag{5.27}$$

et \dot{m}_{HAP} and \dot{m}_{suiss} sont les flux massiques respectivement de HAP et de suiss.

5.3.3 Contraintes

En plus des contraintes décrites par les équations différentielles du modèle, des contraintes sur les variables d'état liées au fonctionnement du procédé sont ajoutées. Elles visent à assurer la qualité industrielle des pièces métalliques.

Contraintes terminales. Parmi les contraintes à respecter, il y a naturellement des contraintes sur le profil final de carbone dans la pièce, puisque c'est ce dernier qui va lui conférer ses propriétés mécaniques. Il se peut ainsi qu'il y ait des teneurs en carbone données à respecter à certaines profondeurs. Par exemple, un paramètre couramment utilisé en industrie est l'épaisseur efficace de la pièce. Il s'agit de l'épaisseur à laquelle la dureté de la pièce doit être de 550 HV (Hosseini, 2012), ce qui pour des aciers faiblement alliés correspond à des

teneurs de l'ordre de 0,35 %. Il y a aussi souvent une teneur en carbone donnée à respecter à la surface de la pièce. Le domaine spatial est alors discrétisé en N_p points, auxquels sont associées des teneurs en carbone à respecter. Il y a ainsi N_p contraintes terminales d'égalité :

$$\omega_{C,i}(t_f) = \omega_{f,i} \quad i = 1 \dots N_p \tag{5.28}$$

où $\omega_{f,i}$ est la teneur massique en carbone dans l'acier au point *i* au temps final.

- **Bornes sur le profil final de carbone dans la pièce.** En plus des contraintes terminales d'égalité, il peut y avoir des contraintes géométriques, c'est-à-dire des bornes minimales et maximales admissibles sur le profil de carbone final des pièces. Deux cas de figure se présentent alors :
 - Si le nombre de contraintes terminales est relativement important, alors, *a priori* les bornes seront automatiquement respectées sur toute la profondeur puisque les contraintes terminales respectent les bornes. Il n'y a alors pas besoin d'ajouter des contraintes supplémentaires.
 - En revanche, si le nombre de contraintes terminales est faible ou qu'elles sont proches des bornes, il peut être nécessaire d'ajouter des contraintes supplémentaires afin de s'assurer que l'ensemble du profil soit dans l'intervalle admissible. Dans ce cas, le domaine spatial est discrétisé en N_m points (différents des N_p points ayant des contraintes terminales), auxquels sont associés les inégalités terminales suivantes :

$$\omega_{\min,j} \le \omega_{C,j}(t_f) \le \omega_{\max,j} \quad j = 1 \dots N_m \tag{5.29}$$

où $\omega_{\min,j}$ et $\omega_{\max,j}$ sont respectivement les bornes minimales et maximales au point j.

Contrainte infinie Une contrainte d'inégalité infinie sur la concentration de carbone à la surface de l'acier est fixée :

c

$$\omega_C^{surf}(t) \le \omega_{sat}, \quad t_0 \le t \le t_f \tag{5.30}$$

où ω_C^{surf} est la teneur de carbone à la surface de l'acier et ω_{sat} est la solubilité du carbone dans l'austénite à la température de travail. Cette valeur est déterminée par l'équilibre thermodynamique et dépend à la fois de la température et de la nature de l'acier. Elle est réécrite sous sa forme de Mayer :

$$g(x) = \int_{t_0}^{t_f} max(\omega_C^{surf} - \omega_{sat}, 0) dt = x_{cons}(t_f)$$
(5.31)

où

$$\dot{x}_{cons} = max(\omega_C^{surf} - \omega_{sat}, 0), \text{avec} \quad x_{cons}(t_0) = 0$$
(5.32)

Cette contrainte infinie illustre la nécessité d'éviter la formation de carbures ou de pyrocarbone dans les aciers fortement alliés et faiblement alliés respectivement, car en théorie ils empêchent l'arrivée de l'acétylène à la surface. Ces dépôts se forment lorsque le carbone continue d'être apporté à la surface après avoir atteint ω_{sat} .

Les contraintes sur les variables d'état sont ainsi données par les relations suivantes :

$$h_i(x) = \omega_{C,i}(t_f) - \omega_{f,i} = 0 \quad i = 1 \dots N_p$$
 (5.33)

$$g(x) = x_{cons}(t_f) \le 0 \tag{5.34}$$

$$\omega_{\min,j} \le \omega_{C,j}(t_f) \le \omega_{\max,j} \quad j = 1 \dots N_m \tag{5.35}$$

5.3.4 Variables de décision

Les variables de décision sont les variables sur lesquelles il est possible d'agir afin de minimiser le critère d'optimisation et satisfaire les contraintes. Pour rappel, elles peuvent être classées en deux groupes : les paramètres p, indépendants du temps, et les variables u, dépendantes du temps. Dans cette étude, les variables de décision sont les conditions opératoires suivantes :

- le nombre de cycles N_c ,
- les longueurs des étapes d'enrichissement et de diffusion, notées $a_1 \dots a_{N_c}$ et $b_1 \dots b_{N_c}$, et
- le débit volumique d'entrée d'acétylène Q, variable continue.

Le problème d'optimisation consiste à déterminer les paramètres $N_c, a_1...a_{N_c}$ et $b_1...b_{N_c}$, ainsi que le profil du débit d'acétylène Q qui minimisent le critère d'optimisation et satisfont les contraintes. Deux points importants sont à noter.

- Variable de décision entière. Il faut noter que le nombre de cycles N_c , variable entière, est une variable de décision. Cela signifie que le problème d'optimisation présenté ici est un problème d'optimisation dynamique mixte (MIDO), c'est-à-dire un problème qui fait intervenir des variables de décision discrètes et continues. Ce type de problème est complexe à résoudre et pour surmonter cette difficulté, la méthode utilisée par Chachuat (2001) a été adoptée. Elle consiste à établir des sous-problèmes pouvant être résolus par des méthodes classiques. Pour chaque sous-problème, le nombre de cycles est fixé et n'est donc pas considérée comme variable de décision du sous-problème; les seules variables de décision correspondent alors au débit d'acétylène et aux durées des étapes d'enrichissement et de diffusion. Plusieurs sous-problèmes sont alors résolus, chacun avec un nombre de cycles donné. Le nombre optimal de cycles est ensuite déterminé en choisissant le nombre de cycles qui conduit à la valeur minimale du critère d'optimisation parmi tous les sousproblèmes étudiés. Cette approche permet ainsi de se ramener à des problèmes d'optimisation classiques en considérant la variable de décision entière de manière indirecte par une énumération. Cette méthode est envisageable uniquement si le nombre de possibilités pour le nombre de cycles reste limité.
- **Problème de dimension infinie.** De par la présence de la variable continue Q, le problème d'optimisation est de dimension infinie et doit être transformé en un problème de dimension finie. Pour cela, la variable dépendante du temps est discrétisée en utilisant une approche qui consiste à diviser l'intervalle de temps en un nombre fini de segments et à approximer le profil de la variable de décision continue dans chaque segment. Dans cette étude, l'intervalle de temps est divisé en autant de segments qu'il y a d'étapes d'enrichissement et de diffusion, soit $2N_c$ segments, où N_c est le nombre de cycles du procédé. Le débit d'acétylène est nul pendant les phases de diffusion et non nul pendant les phases d'enrichissement. Dans chaque intervalle, il est approximé par une fonction constante par morceaux (figure 5.2) :

$$Q(t) = Q_k, \quad t \in [t_{enr}^{(k)}, t_{diff}^{(k)}], \quad k = 1, 2, \dots N_c$$

= 0 sinon (5.36)

Les temps de transition t_{enr} et t_{diff} sont explicitement définis, pour $1 < k \le N_c$, par :

$$t_{enr}^{(k)} = \sum_{i=1}^{k-1} (a_i + b_i)$$
(2.153)

Chapitre 5. Optimisation dynamique des fours de cémentation gazeuse basse pression

$$t_{diff}^{(k)} = a_k + \sum_{i=1}^{k-1} (a_i + b_i)$$
(2.154)

et pour k=1,

$$t_{enr}^{(1)} = t_0 \tag{2.155}$$

$$t_{diff}^{(1)} = a_1 \tag{2.156}$$



FIGURE 5.2 – Discrétisation de la variable de décision continue par l'approche CVP

Le problème d'optimisation dynamique des fours de cémentation gazeuse basse pression peut alors être formulé, pour N_c fixé, par les relations suivantes :

$$\begin{array}{l}
\min_{Q_1\dots Q_{N_c},a_1\dots a_{N_c},b_1\dots b_{N_c}} \quad \mathcal{J} = x_{obj}(t_f) \\
\text{s.a.} \quad \dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}^{(1)}(\boldsymbol{x}), \quad t_{enr}^k \leq t \leq t_{diff}^k \\
\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}^{(2)}(\boldsymbol{x}), \quad t_{diff}^{k-1} \leq t \leq t_{enr}^k \\
\quad a_{min} \leq a_k \leq a_{max} \\
\quad b_{min} \leq b_k \leq b_{max} \\
\quad Q_{min} \leq Q_k \leq Q_{max}
\end{array} \right\} k = 1 \dots N_c \\$$

$$\begin{array}{l}
h_i(\boldsymbol{x}, t_f) = 0, \quad i = 1 \dots N_p \\
g(\boldsymbol{x}, t) \leq 0, \quad t_0 \leq t \leq t_f \\
\omega_{min, i}, \leq \omega_{C,i}(t_f) \leq \omega_{max, i}, \quad j = 1 \dots N_m
\end{array}$$

5.4 Application de l'algorithme d'optimisation à un cas industriel de cémentation gazeuse basse pression

5.4.1 Étude de cas

Le four industriel de l'IRT M2P et la recette classique présentée dans le chapitre précédent sont choisis comme étude de cas. L'objectif est de proposer une recette optimisée qui respecte le cahier des charges de la recette classique mais qui réduit les produits toxiques qui sont générés. La pression et la température sont gardées constantes (T= 880 °C et P= 800 Pa), ainsi que le débit d'azote pendant les phases de diffusion ($Q_{azote}=2000 \text{ NL/h}$).

Contraintes sur les variables d'état

Les contraintes sur les variables d'état sont fixées en fonction du cahier des charges de la recette classique. Ce dernier indique qu'il y a des contraintes d'inégalité à respecter en terme de dureté à la surface et en profondeur. Le modèle développé dans cette étude ne permet pas de prédire directement la dureté des pièces. Or, il est supposé que deux pièces de même nature qui ont la même teneur en carbone à une profondeur donnée, auront la même dureté. Étant donné que la recette classique respecte les contraintes de dureté, imposer les mêmes teneurs en carbone que celles obtenues avec la recette classique aux points où il y a des contraintes de dureté permet d'assurer le respect de ces dernières. Les contraintes en terme de dureté sont alors traduites en terme de teneur en carbone dans la pièce. Une première contrainte à la surface est ainsi imposée et une deuxième contrainte est imposée à une profondeur de 0,4 mm. En effet, le cahier des charges impose une contrainte en termes de dureté au point 0,35 \pm 0,15 mm et la profondeur de 0,4 mm se trouve dans cet intervalle. Par ailleurs, le point à 0,4 mm correspond au point le plus profond qui a été analysé par microsonde de Castaing pour des pièces cémentées avec la recette classique.

Concernant la teneur en carbone dans la pièce, il n'y a pas de profil précis à respecter mais des bornes minimales et maximales à satisfaire sur toute la longueur du profil (figure 4.14).



FIGURE 4.14 – Valeurs minimales et maximales acceptables pour le profil de carbone des pièces cémentées avec la recette classique (répétée de la page 123)

Ici, le nombre N_p de points utilisés pour discrétiser le profil de carbone afin de définir les bornes est limité à quelques points choisis judicieusement en tenant compte des contraintes terminales et de l'allure « lisse » du profil de carbone. En effet, l'ajout de contraintes entraîne des intégrations supplémentaires du modèle hybride puisque le gradient des contraintes par rapport aux variables de décision doit être calculé lors des itérations. Fixer des contraintes sur toute la longueur cémentée augmenterait ainsi inutilement le temps de calcul. La contrainte terminale à la surface étant très proche de la borne minimale, il faut s'assurer que sur les premiers dixièmes de millimètres, la teneur en carbone ne dépasse pas la borne minimale. Des bornes minimales ont ainsi été ajoutées aux points de profondeur 0,1 et 0,2 mm. En l'occurrence, le profil de carbone ne risque pas de dépasser la borne supérieure sur les premiers dixièmes de millimètres si la contrainte terminale à la surface est vérifiée. En profondeur, la borne maximale devient constante à partir du point à 0,7 mm. Étant donné que la teneur en carbone est décroissante en fonction de la profondeur, assurer que la teneur en carbone au point à 0,7 mm soit inférieure à la borne maximale permet d'assurer que la teneur aux points plus profonds soit aussi inférieure à la borne maximale. Ces contraintes, en plus de la contrainte terminale à une profondeur de 0,4 mm, permettent de supposer qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des contraintes supplémentaires pour des profondeurs comprises entre 0,3 et 0,7 mm. Bien sûr, ces contraintes peuvent être ajustées en fonction des solutions obtenues par optimisation.

Concernant la contrainte d'inégalité (relation 5.30), il a été montré dans le chapitre précédent qu'elle n'est pas respectée par les prédictions du modèle avec la recette classique. Cependant, elle est prise en compte dans la recherche d'une recette optimale. En effet, plusieurs auteurs recommandent d'éviter la formation de carbures ou de pyrocarbone puisqu'elle risque de nuire à la qualité des pièces. Leur formation et dissolution étant un phénomène peu connu, il n'est pas possible de prédire s'ils seraient formés et si leur formation pourrait avoir des conséquences sur la qualité des pièces dans des conditions opératoires autres que celles de la recette classique. La valeur de la solubilité maximale du carbone dans le fer pur à 880 °C a été considérée ici.

Les contraintes sur les variables d'état sont ainsi définies par :

$$\omega_C^{surf}(t_f) = 0.6 \% \tag{5.37}$$

$$\omega_C^{0,4mm}(t_f) = 0,34 \% \tag{5.38}$$

$$\omega_C^{surf}(t) \le 1.2 \ \%, \quad t_0 \le t \le t_f \tag{5.39}$$

$$\omega_C^{0,1mm}(t_f) \ge 0.54 \% \tag{5.40}$$

$$\omega_C^{0,2mm}(t_f) \ge 0.45 \ \% \tag{5.41}$$

$$\omega_C^{0,7mm}(t_f) \le 0.26 \% \tag{5.42}$$

Bornes sur les variables de décision

Les intervalles de variation des variables de décision sont données dans le tableau 5.1. Les valeurs des bornes du débit d'acétylène sont liées au fonctionnement de la pompe utilisée pour réguler la pression. Par ailleurs, puisqu'il n'y a pas de contrainte technique qui imposerait une borne supérieure sur les durées, elles sont fixées égales à 60 min afin de limiter la durée totale de procédé. Concernant les bornes inférieures, elles sont choisies de sorte que la stabilisation des débits injectés lors du passage d'un gaz à un autre soit assurée. En pratique, le débit met quelques secondes à se stabiliser en début de chaque étape.

TABLEAU 5.1 – Données utilisées pour l'optimisation

Variable	Unité	Bornes
Durées des phases d'enrichissement	(\min)	[0,5 - 60]
Durées des phases de diffusion	(\min)	[0,5 - 60]
Débit d'acétylène en entrée	(NL/h)	[800 - 3500]

5.4.2 Implémentation de l'algorithme de résolution sous MATLAB

Le problème d'optimisation est résolu à l'aide de l'optimiseur *fmincon* et l'algorithme SQP (cf. section 5.2.4) du logiciel MATLAB. Pour information, *fmincon* est un solveur de program-
mation non linéaire qui permet de déterminer le minimum des problèmes statiques définis par la relation 5.43. (a - c(m) < 0)

$$\min_{\boldsymbol{x}} f(\boldsymbol{x}) \text{ tel que} \begin{cases} c(\boldsymbol{x}) \leq 0\\ ceq(\boldsymbol{x}) = 0\\ A \cdot \boldsymbol{x} \leq \boldsymbol{b}\\ A_{eq} \cdot \boldsymbol{x} = \boldsymbol{b}_{eq}\\ \boldsymbol{l}_{b} \leq \boldsymbol{x} \leq \boldsymbol{u}_{b} \end{cases}$$
(5.43)

où \boldsymbol{x} représente le vecteur des variables de décision, A, A_{eq} , \boldsymbol{b} et \boldsymbol{b}_{eq} sont respectivement des matrices et des vecteurs permettant de définir les contraintes linéaires d'inégalité ou d'égalité et c et ceq sont des fonctions non linéaires permettant de tenir compte de contraintes non linéaires d'inégalité.

Les contraintes sur les bornes fournies dans le tableau 5.1, sont implémentées en définissant les vecteurs l_b et u_b .

Les contraintes 5.37 à 5.42 sont communiquées au solveur à l'aide de variables auxiliaires calculées au sein d'une fonction non linéaire après intégration des équations d'état du modèle. Le solveur conduit alors ses itérations en s'assurant que l'ensemble de ces contraintes soient respectées.

En général, *fmincon* évalue le critère d'optimisation et les contraintes séparément. Cela augmente énormément le temps d'exécution lorsque les mêmes calculs, ici l'intégration des variables d'état, sont utilisés pour déterminer le critère d'optimisation et les contraintes. Des *nested functions* (fonctions imbriquées) sont alors définies, afin d'éviter d'intégrer les équations d'état inutilement.

Calcul du gradient du critère d'optimisation et des contraintes par rapport aux variables de décision

Puisque SQP est un algorithme d'optimisation basé sur la méthode du gradient, le calcul de ce dernier est nécessaire. Dans ce travail, les gradients du critère d'optimisation et des contraintes par rapport aux variables de décision sont approximés par la méthode des différences finies centrées. Ainsi, par exemple, le calcul du gradient du critère \mathcal{J} par rapport au vecteur des variables de décision u est donné par la relation suivante :

$$\nabla \mathcal{J} \approx \frac{\mathcal{J}(\boldsymbol{u} + \Delta \boldsymbol{u}) - \mathcal{J}(\boldsymbol{u} - \Delta \boldsymbol{u})}{2\Delta \boldsymbol{u}}$$
(5.44)

où Δu est le pas, calculé à chaque itération par l'optimiseur *fmincon*. Par défaut, pour les différences finies centrées le pas est fixé à $\epsilon^{1/3}$, où ϵ est la précision des nombres à virgule flottante, mais il peut être modifié en conséquence par la relation suivante (The MathWorks Inc., 2022) :

$$\Delta \boldsymbol{u} = \boldsymbol{v} \cdot \max(\operatorname{abs}(\boldsymbol{u}), \operatorname{typical}(\boldsymbol{u}))$$
(5.45)

où v et typical(u) sont des vecteurs fixés par l'utilisateur, de même taille que le vecteur des variables de décision. Typical(u) permet de spécifier l'ordre de grandeur attendu pour u.

Les valeurs des contraintes et du critère d'optimisation utilisés dans la relation 5.44 sont calculées par intégration des ODE du modèle hybride par le solveur *ode15s* de MATLAB, avec une tolérance relative de 10^{-4} et une tolérance absolue de 10^{-6} .

Critère d'arrêt et tolérances sur les contraintes

Le critère d'arrêt des itérations correspond à la longueur du pas α , utilisé dans la relation 5.16. Les itérations s'arrêtent lorsque α est inférieur à une tolérance donnée, ici fixée à 10^{-6} . Des valeurs plus faibles de cette tolérance pourraient induire des itérations inutiles alors que la convergence est atteinte. Les contraintes sont relaxées et la tolérance est fixée à 10^{-2} .

A titre d'information, le temps de calcul nécessaire pour les optimisations a un ordre de grandeur en heures avec la *Parallel Computing ToolboxTM* de MATLAB sur un processeur Intel(R) Xeon(R) W-2133 CPU 3.60GHz et une mémoire RAM de 64,0 Go.

Algorithme

Les principales étapes de l'algorithme d'optimisation sont résumées sur l'algorithme suivant :

- 1. Fixer le nombre de cycles N_c ;
- 2. Définir les contraintes;
- 3. Initialiser les variables de décision;
- 4. Intégrer le modèle hybride;
- 5. Évaluer le critère d'optimisation et les contraintes;

6. Déterminer les gradients du critère d'optimisation et des contraintes par la relation

5.44, ce qui nécessite d'intégrer le modèle hybride en utilisant des valeurs des variables de décision perturbées d'un pas Δ par rapport aux valeurs fixées à l'étape 3.;

7. Solution itérative du NLP par l'algorithme SQP (cf. section 5.2.4) :

- si le critère d'arrêt de l'algorithme d'optimisation est atteint, les itérations s'arrêtent et l'optimum pour un nombre de cycles égal à N_c est atteint
- sinon, l'algorithme est répété à partir de l'étape 3 en utilisant des nouvelles valeurs des variables de décision calculées à partir de la relation 5.16 et des gradients calculés à l'étape 6.

8. Fixer $N_c = N_c + 1$, recommencer à partir de l'étape 1 et continuer jusqu'à ce que l'optimum parmi tous les cas étudiés soit atteint.

FIGURE 5.3 – Algorithme de résolution

5.4.3 Résultats

Pour cette étude de cas, la recette classique a été considérée comme le point de départ et différents nombres de cycles ont été évalués jusqu'à ce que le nombre optimal de cycles soit trouvé. Six sous-problèmes ont ainsi été étudiés. Les résultats des optimisations sont présentés sur la figure 5.4. La recette classique est notée R0 sur cette figure. Les résultats de la masse des composés toxiques, de la quantité d'acétylène consommé, de la prise de masse des pièces et des durées des étapes d'enrichissement et de diffusion sont normalisés par rapport aux résultats obtenus avec la recette classique.

Critère d'optimisation

La figure 5.4(a) montre que par rapport à la recette classique, le critère d'optimisation diminue considérablement lors de l'optimisation des différents sous-problèmes étudiés, alors que

la quantité de carbone intégrée dans les pièces reste du même ordre de grandeur. Cela suggère que la recette classique se caractérise par un excès du réactif, ce qui contribue à la production de composés toxiques. L'optimisation permet alors de déterminer la quantité d'acétylène nécessaire pour satisfaire les besoins en carbone des pièces et limiter la conversion de l'hydrocarbure en sousproduits toxiques. Il est important de remarquer que le modèle prédit une quantité négligeable de suies et que le critère d'optimisation correspond essentiellement à la masse de HAP produits.



FIGURE 5.4 – Résultats des optimisations en fonction du nombre de cycles

Faisabilité des solutions

Parmi les six cas étudiés, uniquement trois ont des solutions faisables : les cas à 6, 7 et 8 cycles. Ainsi, l'optimisation des cas à 5, 9 et 10 cycles conduisent à des solutions qui ne respectent pas toutes les contraintes fixées.

Pour le cas à 5 cycles par exemple, les contraintes terminales sont vérifiées mais la contrainte infinie à la surface de la pièce ne l'est pas, comme montré sur la figure 5.5. La résolution du problème d'optimisation à 5 cycles conduit à des durées des étapes de diffusion très longues lors de chaque cycle et cela afin d'essayer de satisfaire la contrainte infinie à la surface. La durée totale du procédé augmente ainsi considérablement par rapport à la recette classique (figure 5.4(b)). Cependant, avec uniquement 5 cycles, il n'est pas possible d'intégrer assez de carbone dans la pièce sans dépasser la saturation.



FIGURE 5.5 – Profil spatio-temporel de carbone prédit pour le cas à 5 cycles

Les cas à 6, 7 et 8 cycles ont des solutions faisables. Comme pour le cas à 5 cycles, les durées des étapes de diffusion augmentent considérablement pour le cas à 6 cycles, mais l'ajout d'un cycle supplémentaire permet de respecter la contrainte infinie à la surface, à l'erreur près fixée (figure 5.6).



FIGURE 5.6 – Profil de carbone prédit pour le cas à 6 cycles

L'ajout de quelques cycles supplémentaires, ce qui correspond au cas à 7 et 8 cycles, permet d'avoir une plus grande souplesse dans le choix des durées des étapes d'enrichissement et de diffusion ainsi que de l'alimentation en acétylène. Cela conduit à des durées totales de procédé plus raisonnables, ainsi qu'à une diminution du critère d'optimisation. Cependant, à partir du cas à 9 cycles, la valeur du critère d'optimisation cesse de diminuer et les durées d'enrichissement et le débit d'acétylène atteignent les bornes inférieures. Les solutions deviennent alors infaisables puisque les contraintes à la surface ou à 0,4 mm ne sont plus satisfaites, la quantité de carbone dans la pièce étant trop importante. Cela est illustré sur la figure 5.4(e).

Remarque : À partir du cas à 7 cycles, aucune contrainte sur les bornes des variables d'état n'a été considérée puisque la tendance des résultats obtenus avec les cas précédents suggérait que les profils s'éloignaient naturellement des bornes. Cela est principalement dû au fait que les temps de diffusion deviennent plus raisonnables que pour les cas à 5 et 6 cycles. En effet, des temps de diffusion plus longs permettent au carbone de diffuser plus en profondeur, ce qui a tendance à « aplatir » le profil de carbone. Cela risque d'entraîner le dépassement des bornes minimales sur les premiers dixièmes de millimètre et les bornes maximales plus en profondeur.

Durées totales des étapes d'enrichissement et diffusion

La figure 5.4(b) montre une diminution de la durée totale d'enrichissement et une augmentation de la durée totale de diffusion pour les différents cas étudiés par rapport à la recette classique. Concernant la durée des étapes d'enrichissement, la tendance, décroissante lors des premiers cas étudiés, devient croissante à partir du cas à 7 cycles. Cela est simplement lié au fait que le nombre de cycles augmente alors que les variables de décision sont très proches des bornes minimales. Concernant la durée des étapes de diffusion, sa valeur relativement grande calculée pour les cas à 5 et 6 cycles peut s'expliquer par la présence de la contrainte infinie à la surface de la pièce. Aucune tendance ne peut cependant être dégagée en fonction du nombre de cycles.

Quantité d'acétylène consommé

Comme mentionné auparavant, la production de composés toxiques et la quantité d'acétylène injecté dans le four sont de toute évidence liés (figure 5.4(b)). Ainsi, en général, lorsque la quantité d'acétylène totale utilisée augmente (respectivement diminue), la production de composés toxiques augmente (respectivement diminue). Cela était prévisible étant donné que la température, la pression et la fraction molaire d'entrée d'acétylène restent les mêmes indépendamment du nombre de cycles.

Il peut être remarqué que le cas à 7 cycles consomme légèrement moins d'acétylène que le cas à 8 cycles alors qu'il s'accompagne d'une production légèrement plus importante de composés toxiques. Cela peut être expliqué par la masse de carbone intégrée dans la pièce et le profil final de carbone pour le cas à 8 cycles (figure 5.4(d)). En effet, bien que la quantité totale d'acétylène injectée dans le four soit très similaire dans les deux cas, plus de carbone est intégré dans la pièce avec le cas à 8 cycles, ce qui fait qu'il y a moins d'acétylène disponible pour la production de HAP. Cela est lié aux contraintes qui ont été fixées, qui n'imposent pas un profil de carbone donné à respecter et donc par là une masse de carbone intégrée dans le métal, mais uniquement des contraintes ponctuelles.

Cas optimal

Les résultats montrent que le cas optimal correspond au cas à 8 cycles. Ce dernier prédit une diminution de 80 % des composés toxiques générés, pour une augmentation de la durée totale

du procédé de 26 % et une diminution de la quantité totale d'acétylène consommé de 42 %.

Il a été montré dans le chapitre précédent que le modèle proposé ne permet pas de prédire la quantité de composés toxiques générés lors d'une cémentation au sein du four industriel. Cependant, les résultats en pilote de laboratoire permettent de supposer que le modèle prédit tout de même les bonnes tendances. Ainsi, une campagne expérimentale issue des calculs d'optimisation a été menée.

5.4.3.1 Expériences réalisées avec une recette optimisée

Des expériences ont été menées avec la recette optimisée correspondant au cas à 7 cycles. Il ne s'agit pas de la recette optimale de l'étude de cas présenté ici mais elle a été adoptée pour les expériences puisque ces dernières ont dû être réalisées avec des résultats préliminaires, avant que l'optimum parmi tous les cas ait été trouvé. Dans la suite du manuscrit, la recette correspondant au cas à 7 cycles est désignée par « recette optimisée ».

Le profil d'alimentation en acétylène correspondant à la recette optimisée est présenté sur la figure 5.7. Quelques remarques générales la concernant sont les suivantes :

- La durée totale de la recette optimisée a augmenté de 33 % par rapport à la durée totale de la recette classique.
- En revanche, il y a une diminution de 31 % de la durée totale des étapes d'enrichissement et de 44 % de la consommation d'acétylène par rapport à la recette classique.



FIGURE 5.7 – Profils d'alimentation de la recette classique industrielle (5 cycles) et de la recette optimisée (7 cycles)

Le profil de carbone prédit avec la recette optimisée est donné sur la figure 5.8. Il peut être remarqué qu'il y a un léger écart entre les prédictions du modèle et les mesures obtenues avec la recette classique (figure 5.8 (b)). Cela se traduit par une diminution de 6 % dans le contenu en carbone de la pièce avec la recette optimisée par rapport à la recette classique.

Des expériences ont été menées avec la recette optimisée en utilisant le même nombre et la même nature de pignons qu'avec la recette classique. La comparaison entre les résultats expérimentaux de cette série d'expériences et les résultats obtenus avec la recette classique sont présentés ci-dessous.



FIGURE 5.8 – Profil de carbone prédit par le modèle avec la recette optimisée

Analyse des pièces métalliques

Pour rappel, des pièces de même nature mais de géométries différentes sont cémentées : des pignons de boîte de vitesse de la société Stellantis et des éprouvettes de suivi de plus petite taille qui sont en général utilisées pour contrôler la qualité de la cémentation.

Les résultats des prises de masse des éprouvettes de suivi lors des trois essais réalisés avec la recette optimisée sont présentés dans le tableau 5.2.

Essai	Recette classique Prise de masse (mg)	Recette optimisée Prise de masse (mg)
Essai 1	44	40
Essai 2	32	34
Essai 3	42	41

TABLEAU 5.2 – Prise de masse des éprouvettes de contrôle - recette classique et optimisée

Les résultats de gravimétrie sur les éprouvettes de contrôle avec la recette classique indiquent une prise de masse de carbone de 39,3 mg +/- 6,4 mg. La prise de masse de l'éprouvette lorsque celle-ci est cémentée avec la recette optimisée est de 38,3 +/- 3,8 mg. Ainsi, la prise de masse des éprouvettes avec les deux recettes sont presque les mêmes. À titre d'information, les pignons ont aussi été pesés avant et après cémentation avec la recette optimisée et tout comme dans le cas des pignons cémentés avec la recette classique, la balance indiquait une prise de masse nulle ou de 0,5 g.

Des analyses de micro-dureté ont été réalisées sur un pignon situé au même emplacement que celui qui a été analysé avec la recette classique. Les résultats sur ce pignon et sur les éprouvettes de contrôle sont présentés sur la figure 5.9.

Les résultats montrent tout d'abord une bonne homogénéité de cémentation du pignon, c'est-à-dire que le même profil de dureté est retrouvé selon les différents axes (figure 5.9(b)) et une bonne répétabilité de cémentation des éprouvettes de suivi avec la recette optimisée (figure 5.9(c)). Par ailleurs, les pièces vérifient les conditions de validation du traitement en matière de



Chapitre 5. Optimisation dynamique des fours de cémentation gazeuse basse pression

(c) Recette classique et optimisée - éprouvette de suivi

FIGURE 5.9 – Profils de micro-dureté : (a) pignon cémenté avec la recette classique, (b) pignon cémenté avec la recette optimisée et (c) micro-dureté des éprouvettes de suivi cémentées avec les recettes classique et optimisée. Les contraintes sont représentées par les flèches rouges.

dureté, c'est-à-dire une dureté à la surface comprise entre 750 HV et 900 HV et une dureté de 650 HV à une profondeur comprise dans l'intervalle [0,2-0,5] mm. Les pièces cémentées avec la recette optimisée respectent ainsi le cahier des charges.

Il peut être remarqué que deux des trois profils de micro-dureté des éprouvettes cémentées avec la recette optimisée indiquent des micro-duretés légèrement plus faibles que celles obtenues avec la recette classique sur les premiers dixièmes de millimètres (figure 5.9(c)), ce qui rejoint les observations faites sur le profil de teneur en carbone prédit par simulation (figure 5.8(b)).

Des analyses SDL ont été menées sur une éprouvette de suivi cémentée avec la recette optimisée. Les résultats confirment que la concentration à la surface est de 0,6% (figure 5.10).

Toutes ces observations permettent de conclure que la recette optimisée proposée permet d'obtenir des pièces qui respectent le cahier des charges des pièces en terme de dureté et de teneur massique de carbone à la surface. Cela laisse supposer que les pièces respectent aussi les contraintes en termes de teneur de carbone sur toute l'épaisseur cémentée.

5.4.3.2 Modèles de réaction de surface

Les campagnes expérimentales ont démontré que la recette optimisée obtenue avec le modèle M2A de réaction de surface permet d'obtenir des pièces qui vérifient le cahier des charges.



FIGURE 5.10 – Analyse SDL réalisée sur une éprouvette cémentée avec la recette optimisée

Des simulations ont alors été conduites avec le modèle M2B, dont le mécanisme est rappelé par les relations ci-dessous, afin de confronter ses prédictions aux résultats de la recette optimisée. Les résultats sont présentés sur la figure 5.11.

$$C_2 H_{2(g)} \xrightarrow{k_{app,2}} 2C_{(fe)} + H_2 \tag{4.10}$$

où

$$r_{surf} = k_{app,2}[C_2 H_2] \tag{4.11}$$



FIGURE 5.11 – Profils de carbone obtenus par simulation du modèle M2A et M2B - recette optimisée

Les résultats des simulations montrent que le modèle M2B sous-estime le profil final de carbone par rapport aux prédictions du modèle M2A. En particulier, la teneur de carbone prédite à la surface par le modèle M2B est bien inférieure à 0,6%, qui est la valeur obtenue par les analyses SDL (figure 5.10).

Le modèle M2B ne permet donc pas de prédire correctement le profil de carbone des pièces dans des conditions autres que celles utilisées pour l'estimation de ses paramètres. Supposer une cinétique globale de surface comme celle de la relation 4.11 est une hypothèse trop simpliste qui limite les qualités prédictives du modèle.

5.4.3.3 Production des HAP

La quantification de la répétabilité des mesures réalisées avec la recette optimisée indique une bonne répétabilité pour les HAP les plus légers (CCL de 0,84) mais une répétabilité inexistante pour les HAP les plus lourds (tableau 5.3). Des expériences supplémentaires méritent d'être réalisées afin de quantifier correctement ces espèces.

TABLEAU 5.3 – Valeurs des coefficients de corrélation de Lin (CCL) des mesures

Série de mesure	HAP légers	HAP lourds
Recette classique - avec charge	0,90	0,13
Recette optimisée - avec charge	$0,\!84$	$0,\!05$

La figure 5.12 montre la masse totale et individuelle des HAP de l'US EPA qui a été prélevée lors de cémentations réalisées avec la recette classique et avec la recette optimisée.



 ${\rm FIGURE}~5.12$ – Masses des HAP prélevés lors des cémentations avec la recette classique et optimisée

Ces masses correspondent à la masse totale de HAP sur toute la durée du procédé de cémentation (1,7 h pour la recette classique et 2,2 h pour la recette optimisée). Le débit total prélevé par la pompe étant le même lors des deux expériences, les masses des HAP peuvent être directement comparées entre elles.

Globalement, la masse des HAP prélevés est plus faible avec la recette optimisée qu'avec

la recette classique. Cela s'explique par la nette décroissance dans la masse de naphtalène et d'acénaphtylène, les deux HAP majoritaires. Pour ce qui est des autres HAP, les différences dans les résultats ne sont pas significatives.

Les résultats obtenus mettent en évidence la nécessité d'améliorer le protocole de prélèvement des HAP au sein du four industriel.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, la formulation du problème d'optimisation dynamique visant à réduire les composés toxiques produits lors de la cémentation gazeuse basse pression a été présentée. Le modèle utilisé est un modèle qui suppose des phénomènes d'adsorption et de dissociation de l'acétylène à la surface de l'acier et qui est caractérisé par un enchaînement des étapes d'enrichissement et de diffusion. Les variables de décision du problème d'optimisation correspondent aux conditions opératoires, c'est-à-dire aux durées des étapes d'enrichissement et de diffusion ainsi qu'au débit d'entrée d'acétylène. Des contraintes d'égalité et d'inégalité ont été ajoutées pour assurer la qualité industrielle des pièces. Le problème d'optimisation résultant a été résolu par une méthode d'optimisation basée sur le gradient à l'aide du logiciel MATLAB et cela a permis de proposer une recette optimisée. Cette dernière permet de réduire la consommation d'acétylène mais s'accompagne d'une augmentation dans la durée totale du procédé et cela peut avoir des répercussions logistiques au niveau industriel. Des campagnes expérimentales ont été menées avec la recette optimisée et les résultats indiquent que les pièces cémentées avec la nouvelle recette respectent les contraintes de dureté et de teneur de carbone à la surface.

Les mesures expérimentales ont été confrontées aux prédictions d'un modèle qui suppose une réaction globale de dissociation d'acétylène à la surface des pièces et dont les paramètres ont été estimés à partir de mesures obtenues avec la recette classique. Les résultats montrent que ce modèle ne permet pas de prédire correctement le profil de carbone dans des conditions autres que celles utilisées pour l'estimation de ses paramètres et que le modèle qui considère les phénomènes d'adsorption permet de modéliser plus correctement la réalité.

Concernant les HAP, une diminution significative de la quantité des deux HAP majoritaires prélevés, le naphtalène et l'acénaphtylène, est observée avec la recette optimisée. Cependant, des améliorations au niveau du protocole de récupération des HAP sont nécessaires et des expériences supplémentaires doivent être menées pour assurer une bonne répétabilité des résultats de l'ensemble des HAP, en particulier les HAP les plus lourds.

Les résultats présentés ici sont prometteurs et suggèrent que la démarche proposée peut être adoptée pour déterminer des nouvelles conditions opératoires qui conduisent à une réduction des espèces toxiques tout en assurant la qualité des pièces cémentées.

Toutefois, même si les résultats sont encourageants, il serait très intéressant d'obtenir des données expérimentales sur la phase gazeuse et sur le profil temporel de la pièce. Cela permettrait d'approfondir et développer les connaissances sur les phénomènes ayant lieu et valider ou rejeter les différentes hypothèses supposées dans ce travail.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de proposer une méthodologie d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression afin de déterminer les conditions opératoires plus sûres pour les opérateurs exposés aux sous-produits toxiques qui sont générés, c'est-à-dire les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les suies. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet mené depuis plusieurs années à l'INRS qui vise à proposer une solution de protection collective en réduisant la quantité de HAP générée à la source.

Pour répondre à l'objectif envisagé, des campagnes expérimentales ont été menées, une modélisation phénoménologique du procédé a été établie, le modèle a été identifié et le problème d'optimisation visant à réduire les composés toxiques tout en respectant les contraintes de qualité des pièces cémentées a été formulé et résolu.

Deux séries de campagnes expérimentales ont été réalisées : (i) des études expérimentales à l'échelle de laboratoire au sein d'un réacteur auto-agité par jets gazeux et d'un réacteur tubulaire, et (ii) des études expérimentales au sein d'un four industriel de cémentation gazeuse basse pression. Les différents protocoles opératoires ont été présentés en détail dans ce manuscrit. Les expériences en pilote de laboratoire avaient pour objectif de quantifier une partie de la phase gazeuse, à savoir les espèces gazeuses « légères » majoritaires et les HAP, ainsi que les suies formées. La quantification des espèces gazeuses légères a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) branché en ligne et celle des HAP a été réalisée en différé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), après piégeage cryogénique. Malheureusement, les essais de quantification des suies se sont révélés infructueux. Au cours des expériences, la présence de pyrocarbone en quantité conséquente a été détectée et ce dernier a été quantifié par gravimétrie. La campagne expérimentale menée sur le pilote industriel a permis d'étudier la cémentation de pignons faiblement alliés et la génération de HAP. Ces derniers ont été quantifiés par la même méthode que celle adoptée en pilote de laboratoire. L'analyse des pièces métalliques cémentées a consisté à faire des analyses de microdureté, des analyses de spectrométrie de décharge luminescente (SDL) qui permettent de mesurer la teneur de carbone à la surface des pièces, et des mesures de gravimétrie.

Le point de départ de la modélisation a été un mécanisme cinétique de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse développé lors d'une première thèse conduite à l'INRS et au LRGP qui avait pour but d'étudier la formation des 16 HAP de l'US EPA (Bensabath, 2017). De manière générale, ce mécanisme cinétique permet de prédire correctement la formation des composés gazeux majoritaires de la pyrolyse ainsi que les ordres de grandeurs de la plupart des HAP à 900 °C et 8 kPa, pour des temps de passage compris entre 0,5 et 1,75 s. Cependant, des écarts importants, lesquels se creusent davantage avec l'augmentation du temps de passage et de la température, sont observés pour certains composés comme l'hydrogène et la somme des 16 HAP de l'US EPA. Un travail préliminaire de simplification du mécanisme cinétique a été réalisé. Dans le cadre de cette étude, cette simplification a permis de réduire le temps de calcul nécessaire pour la résolution des équations du modèle et par là le temps nécessaire pour les optimisations. En moyenne, le temps d'exécution nécessaire pour les simulations avec le mécanisme simplifié est sept fois plus faible qu'avec le mécanisme complet. Dans un contexte plus large, cette simplification pourra servir de point de départ pour une simplification plus poussée qui permettrait d'intégrer le mécanisme cinétique en phase gazeuse à des calculs de mécanique des fluides numérique afin de mieux tenir compte de la nature des écoulements au sein des réacteurs réels. En effet, des hypothèses d'idéalité de l'écoulement ont été supposées ici (écoulement parfaitement agité et piston) pour modéliser le pilote de laboratoire et le pilote industriel. Or, des études ont montré que le réacteur sphérique du pilote de laboratoire ne remplit pas les conditions d'idéalité (Bensabath et al., 2019). Aucun renseignement n'est disponible sur l'écoulement au sein du four industriel.

Le mécanisme en phase gazeuse a été complété par un modèle de formation de suies et de pyrocarbone. Concernant les suies, la méthode des moments a été utilisée comme moyen de résolution des équations de bilan de masse (Frenklach, 2002a). Il n'a pas été possible de trouver une base de données expérimentale correspondant aux conditions opératoires propres à la présente étude; ainsi, les paramètres du modèle ont été fixées à partir des données de la littérature (Appel et al., 2000). Avec ces données, une production très faible de suie est prédite dans les conditions de cémentation gazeuse basse pression avec l'acétylène comme réactif, que ce soit lors des expériences en pilote de laboratoire ou industriel. Pour le pyrocarbone, une approche de formation pseudo-homogène a été adoptée (Ziegler-Devin et al., 2007). Elle consiste à supposer la formation du pyrocarbone en phase gazeuse puis sa condensation ultérieure. Une analyse d'estimabilité locale a été réalisée afin de déterminer les paramètres estimables de la réaction de formation de pyrocarbone. Ils ont ensuite été identifiés à partir des mesures expérimentales de la quantité de pyrocarbone formé en pilote de laboratoire pour des températures de 900 et 950 °C et une plage de temps de passage de 0,5 à 2,5 s, en réacteur tubulaire. Des simulations en réacteur piston et en réacteur parfaitement agité ont été réalisées à l'aide des paramètres estimés et les prédictions du modèle montrent une adéquation correcte avec les mesures expérimentales pour les espèces gazeuses majoritaires, y compris l'hydrogène, ainsi que la somme des 16 HAP de l'US EPA et le pyrocarbone. L'approche pseudo-homogène permet ainsi de prédire correctement la formation de pyrocarbone. Par ailleurs, sa prise en compte permet d'améliorer les performances du modèle qui ne considère que les réactions homogènes.

Le modèle de pyrolyse d'acétylène complété par des modèles de formation de suies et de pyrocarbone a été complété davantage par des phénomènes d'interaction entre la phase gazeuse et la surface de pièces métalliques, ainsi qu'un modèle de diffusion du carbone dans l'acier. Deux modèles de réaction à la surface des pièces métalliques ont été considérés : un modèle qui suppose des phénomènes d'adsorption et de dissociation à la surface de la pièce et un modèle global de réaction d'ordre un par rapport à l'acétylène. Les paramètres cinétiques des deux modèles ont été estimés à partir du profil de carbone final dans des pièces cémentées avec une recette classique industrielle. Les simulations réalisées montrent que les deux modèles permettent de prédire correctement le profil de la pièce cémentée avec la recette classique. Il est important de souligner qu'il n'y a pas beaucoup de données concernant la réaction de surface dans la littérature et que par conséquent rien ne garantit la fiabilité des valeurs nominales utilisées pour les paramètres cinétiques inconnus dans l'analyse d'estimabilité locale menée dans cette étude. Une analyse d'estimabilité globale comme celle proposée par Bouchkira et al. (2021), qui permet de surmonter la limitation de la dépendance des valeurs initiales des paramètres, pourrait être une solution au problème rencontré. Or, comme pour toute méthode statistique, plus le nombre de points considérés dans l'échantillonnage est important, et plus la précision des résultats est meilleure. Ainsi, il serait pratique d'utiliser un mécanisme cinétique davantage simplifié (l'obtention de ce dernier est déjà un des objectifs envisagés pour des travaux futurs) pour mener l'analyse d'estimabilité globale, afin de diminuer le temps de calcul qui serait relativement important autrement.

Le modèle de surface le plus « complet » (celui qui considère les phénomènes d'adsorption) a été utilisé pour formuler et résoudre le problème d'optimisation visant à diminuer la quantité de composés toxiques produite tout en assurant la qualité industrielle. Ce problème a été formulé comme un problème d'optimisation dynamique hybride impliquant deux modes (phases d'enrichissement et de diffusion), où chaque mode est caractérisé par des équations différentielles, une condition de transition et des fonctions de transition. La recette industrielle mentionnée auparavant a été adoptée comme étude de cas et des contraintes sur le profil final de carbone basées sur cette recette ont été considérées. Le problème résultant a été transformé en un problème de programmation non linéaire (NLP) en utilisant une approche séquentielle et il a été résolu au moyen d'une méthode basée sur le gradient. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de réduire les composés toxiques en diminuant la consommation d'acétylène, mais cela entraîne une durée totale du procédé supérieure à celle obtenue dans les conditions habituelles de fonctionnement industriel.

Idéalement, avant de se servir de l'un des deux modèles de surface proposés il aurait fallu les valider au moyen d'expériences autres que celles qui ont permis d'estimer leurs paramètres cinétiques. Or, le nombre d'expériences qui pouvaient être réalisées étant limité, il a été préféré de déterminer une recette optimisée, de faire des expériences avec cette dernière et de comparer les mesures expérimentales obtenues aux prédictions des deux modèles. Les mesures expérimentales confirment que les pièces métalliques ont des profils de micro-dureté et une teneur en carbone à la surface qui correspondent au cahier des charges. Le modèle de surface considéré permet ainsi de correctement prédire le profil de carbone final dans les pièces. En revanche, des simulations avec le modèle qui considère une loi de vitesse globale à la surface des pièces montrent que ce dernier ne permet pas de bien prédire le profil de carbone dans des conditions autres que celles utilisées pour l'estimation de ses paramètres. Concernant les HAP, les mesures expérimentales indiquent que leur production est réduite avec la recette optimisée. Cependant, des améliorations du protocole opératoire de collecte de HAP en milieu industriel est nécessaire.

Bien que les résultats soient encourageants, il est nécessaire de les enrichir au moyen de campagnes expérimentales supplémentaires. En effet, des mesures en dynamique sur le contenu en carbone des pièces seraient des renseignements précieux qui permettraient d'approfondir les connaissances sur les phénomènes ayant lieu, étape primordiale afin d'améliorer le procédé. Pour cela, il pourrait être envisageable de mettre en place des protocoles opératoires visant à obtenir des mesures en temps réel sur la prise de masse des pièces. Les travaux de Khan (2008) et Sauerborn (2008), qui ont étudié le procédé de cémentation au sein de thermobalances, pourraient servir d'inspiration. En outre, en supposant que les cémentations sont répétables, le profil temporel à la surface des pièces pourrait être en partie reconstitué à partir de résultats ponctuels. Ces derniers correspondraient aux résultats des analyses SDL réalisées sur des pièces n'ayant subi qu'une partie du nombre total de cycles de cémentation d'une recette donnée.

Conclusions générales et perspectives

Par ailleurs, des données sur les produits majoritaires de la phase gazeuse, acétylène et hydrogène par exemple, sont nécessaires afin d'évaluer la performance du modèle établi lors d'une cémentation. Il faudrait dans ce cas mettre en place un système d'échantillonnage des espèces gazeuses légères au sein du pilote industriel. Une alternative serait de réaliser des cémentations au sein du banc d'essai HAPPY-END qui comporte un système d'analyse en ligne d'hydrocarbures légers et d'hydrogène. Or, cela nécessite un aménagement du système d'échantillonnage. En effet, le temps de prélèvement nécessaire pour les analyses avec le CPG est de l'ordre de 15 minutes et les pièces risquent d'atteindre la saturation à la surface, ce qui ne permettrait pas d'étudier le régime transitoire.

Finalement, les différentes pistes d'amélioration mentionnées ici permettront d'améliorer les connaissances des phénomènes ayant lieu et par là les performances de la méthodologie proposée, laquelle présente des résultats prometteurs.

Bibliographie

- J. Alexander, D. Benford, A. Cockburn, J. Cravedi, E. Dogliotti, A. Di Domenico, M. L. Fernández-Cruz, J. Fink-Gremmels, P. Fürst, C. Galli, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food. scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *The EFSA Journal*, 724, 1–114, 2008, http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2008.724.
- W. Alter, D. Borgmann, M. Stadelmann, M. Wörn, et G. Wedler. Interaction of acetylene with films of the transition metals iron, nickel, and palladium. *Journal of the American Chemical Society*, 116(22), 10041–10049, 1994, http://dx.doi.org/10.1021/ja00101a024.
- H. Antes. Calculating the gas flow rate for vacuum carburization. *Heat Treating Progress*, 8, 51–53, 2005.
- J. Appel, H. Bockhorn, et M. Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics : laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. *Combustion and flame*, 121(1), 122–136, 2000, http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00135-2.
- W. Arabczyk, F. Storbeck, et H. Müssig. Electron spectroscopy studies on carbon segregation from a mono-crystalline α-fe (111) specimen. Applied surface science, 65, 94–98, 1993, http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(93)90641-N.
- R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 235(1200), 67–77, 1956, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0065.
- R. Asimow. Analysis of the variation of the diffusion constant of carbon in austenite with concentration. *Transactions of AIME*, 3, 611–613, 1964.
- A. Back, J. Guckenheimer, et M. Myers. A dynamical simulation facility for hybrid systems. 255–267, 1992, http://dx.doi.org/10.48550/arXiv.chao-dyn/9304009.
- Z. Balogh et G. Schmitz. Diffusion in metals and alloys. , *Physical Metallurgy*, 387–559. Fifth edition édition, 2014, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00005-8.
- M. Balthasar et M. Kraft. A stochastic approach to calculate the particle size distribution function of soot particles in laminar premixed flames. *Combustion and Flame*, 133(3), 289–298, 2003, http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00003-8.
- P. I. Barton et C. C. Pantelides. Modelling of combined discrete/continuous processes. AIChE journal, 40(6), 966–979, 1994, http://dx.doi.org/10.1002/aic.690400608.

- A. Becker et K. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon—II pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime. Carbon, 36(3), 177–199, 1998, http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00175-9.
- R. Bellman. On the theory of dynamic programming. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 38(8), 716–719, 1952, http://dx.doi.org/10.1073/pnas.38.8.716.
- A. B. Bendtsen, P. Glarborg, et K. Dam-Johansen. Visualization methods in analysis of detailed chemical kinetics modelling. *Computers & chemistry*, 25(2), 161–170, 2001, http://dx.doi.org/10.1016/s0097-8485(00)00077-2.
- T. Bensabath. Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse : application à la cémentation gazeuse à basse pression. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (INPL), 2017.
- T. Bensabath, H. Monnier, et P.-A. Glaude. Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 342–354, 2016, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.007.
- T. Bensabath, H. Monnier, et P.-A. Glaude. Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process–Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical Engineering Science*, 195, 810–819, 2019, http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.028.
- W. Benzinger, A. Becker, et K. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : I. fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering. *Carbon*, 34(8), 957–966, 1996, http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)00010-3.
- A. Bhattacharya et M. Chesters. Ethylene and acetylene adsorption on Fe (110) studied by Auger electron spectroscopy. *Surface Science*, 186(1-2), 279–289, 1987, http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80049-3.
- L. T. Biegler. Solution of dynamic optimization problems by successive quadratic programming and orthogonal collocation. *Computers & chemical engineering*, 8(3-4), 243–247, 1984, http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354(84)87012-X.
- R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot. Transport phenomena. John Wiley and Sons, Inc., 1960, ISBN : 978-0-470-11539-8.
- H. Bockhorn. A short introduction to the problem—structure of the following parts. Soot formation in combustion : Mechanisms and Models, 3–7. 1994.
- A. L. Bodor, B. Franzelli, T. Faravelli, et A. Cuoci. A post processing technique to predict primary particle size of sooting flames based on a chemical discrete sectional model : Application to diluted coflow flames. *Combustion and Flame*, 208, 122–138, 2019, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.06.008.
- J. Bokros. The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed. Carbon, 3(1), 17–29, 1965, http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(65)90023-0.

- J. Bokros. Deposition structure and properties of pyrolytic carbon. Chemistry and Physics of Carbon, 5, 1–118, 1969.
- D. Borgmann, H. Behner, M. Pirner, et G. Wedler. Adsorption, decomposition, and reaction acetylene on evaporated iron films. *Langmuir*, 2(3), 261–266, 1986, http://dx.doi.org/10.1021/la00069a001.
- J. P. Boris, M. Fritts, R. Madala, B. McDonald, N. Winsor, et S. Zalesak. *Finite-difference techniques for vectorized fluid dynamics calculations*. Springer Berlin, Heidelberg, 1981, ISBN : 978-3-642-86717-0, http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-86715-6.
- C.-E. Boström, P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernström, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Törnqvist, K. Victorin, et R. Westerholm. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental health perspectives*, 110(suppl 3), 451–488, 2002, http://dx.doi.org/10.1289/ehp.110-1241197.
- I. Bouchkira, A. M. Latifi, L. Khamar, et S. Benjelloun. Global sensitivity based estimability analysis for the parameter identification of pitzer's thermodynamic model. *Reliability Engi*neering & System Safety, 207, 107263, 2021, http://dx.doi.org/10.1016/j.ress.2020.107263.
- O. Bour. Hydrocarbures aromatiques polycycliques Guide méthodologique. Rapport 66244– DESP-R01, INERIS, 2005.
- X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, et G. L. Vignoles. Low temperature pyrocarbons : a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, 17(6), 1090–1095, 2006, http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000600005.
- D. Buchholz, R. U. Khan, S. Bajohr, et R. Reimert. Computational fluid dynamics modeling of acetylene pyrolysis for vacuum carburizing of steel. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(3), 1130–1137, 2010, http://dx.doi.org/10.1021/ie900996h.
- Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés. Recommandations CNAMTS, 1984. Travail & Sécurité, R235 (avril 1984), R245 (novembre 1984). ISSN 0373-1944.
- F. Campolongo, J. Cariboni, et A. Saltelli. An effective screening design for sensitivity analysis of large models. *Environmental modelling & software*, 22(10), 1509–1518, 2007, http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.10.004.
- Y. A. Çengel et J. M. Cimbala. Fluid Mechanics : Fundamentals and Applications. McGraw-Hill Higher Education, 2010, ISBN : 978-0073380322.
- Centre international de Recherche sur le Cancer. Monographies du CIRC sur l'identification des dangers cancérogènes pour l'Homme. Volume 5 : Some Organochlorine Pesticides. 5, 1974.
- Centre International de Recherche sur le Cancer. Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'Homme, 2022. https://monographs.iarc.who.int/fr/agents-classes-par-les-monographies-du-circ-2/, consulté le 12 octobre 2022.
- B. Chachuat. Méthodologie d'optimisation dynamique et de commande optimale des petites stations d'épuration à boues activées. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), 2001.

- C. Champmartin, F. Jeandel, et H. Monnier. Traitements thermiques : recommandations pour limiter l'exposition aux HAP, 2015. Hygiène et sécurité du travail (Revue technique de l'INRS, 239). https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=NT%2027, consulté le 12 octobre 2022.
- C. Champmartin, F. Jeandel, et H. Monnier. Maintenance of low-pressure carburising furnaces : a source of PAH exposure. Annals of work exposures and health, 61(3), 321–332, 2017, http://dx.doi.org/10.1093/annweh/wxw024.
- C.-T. Chen et C. Hwang. Optimal control computation for differential-algebraic process systems with general constraints. *Chemical Engineering Communications*, 97, 9–26, 1990, http://dx.doi.org/10.1080/00986449008911501.
- V. Chernov, M. J. Thomson, S. B. Dworkin, N. A. Slavinskaya, et U. Riedel. Soot formation with C1 and C2 fuels using an improved chemical mechanism for PAH growth. *Combustion* and Flame, 161(2), 592–601, 2014, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.09.017.
- M. Chu et C. Chen. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). U.S. Environmental Protection Agency, 1985.
- T. M. K. Coles. *Model simplification of chemical kinetic systems under uncertainty*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 2011.
- R. Collin, S. Gunnarson, et D. Thulin. A mathematical model for predicting carbon concentration profiles of gas-carburized steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 10, 785–789, 1972.
- J. Collonge. Analyse post-Pareto en Optimisation Vectorielle Stochastique et Déterministe : étude théorique et algorithmes. Thèse de doctorat, Université de Nouvelle Calédonie, 2014.
- H. M. Colman. Modeling soot formation in turbulent flames using a virtual chemistry approach. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2021.
- M. M. Constantine et A. D. Richard. Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non-smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 66(1-3), 1–16, 1989, http://dx.doi.org/10.1080/00102208908947136.
- J. W. Cook, C. L. Hewett, et I. Hieger. The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar-parts I, II and III. Journal of the Chemical Society Transactions, 1, 395–405, 1933, http://dx.doi.org/10.1039/JR9330000395.
- M. Cooke et A. J. Dennis. Polynuclear aromatic hydrocarbons : formation, metabolism and measurement. *International symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons*, Columbus, OH, 1983.
- J.-C. Culioli. Introduction à l'optimisation. Ellipses, 2012, ISBN : 9782729876241.
- C. Cullis et N. Franklin. The pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000 °C. 280, 139–152. The Royal Society London, 1964.
- L. S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Trans. Aime, 175, 184–201, 1948, http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0177-7.
- S. Datta et S. Ghosal. Characterizing dispersion in microfluidic channels. Lab on a Chip, 9(17), 2537–2550, 2009, http://dx.doi.org/10.1039/B822948C.

- R. David et D. Matras. Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53(3), 297–300, 1975, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.5450530309.
- L. Decoster. Contribution à l'étude et à la modélisation du dépôt des suies lors d'un incendie. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2017.
- A. Delaroque. Élaboration d'un outil numérique pour la réduction et l'optimisation des mécanismes cinétiques pour les systèmes de combustion. Thèse de doctorat, Sorbonne université, 2018.
- M. Y. Derevyanov, M. Y. Livshitc, et E. Yakubovich. Energy-efficient vacuum carburising of drill bit parts. 87(8), 2017, http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/87/8/082012.
- S. T. Dimitrijevic, S. Paterson, et P. D. Pacey. Pyrolysis of acetylene during viscous flow at low conversions; influence of acetone. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 53(1), 107–122, 2000, http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00060-1.
- J. L. Dossett et H. E. Boyer. *Practical heat treating*. ASM International, Ohio, 2006, ISBN : 978-0-87170-829-8.
- W. Dreifuss et B. Bloch. Über die künstliche Erzeugung von metastasierenden Mäusecarcinomen durch Bestandteile des Teerpeches. Archiv für Dermatologie und Syphilis, 140(1), 6–63, 1922.
- C. Dufresne. *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. Organisation International du travail, 3ème édition, 2000.
- J. Dulcy et M. Gantois. Théorie des traitements thermochimiques : Cémentation. carburation. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 1222, 2007.
- A. D'Anna, M. Sirignano, et J. Kent. A model of particle nucleation in premixed ethylene flames. Combustion and Flame, 157(11), 2106–2115, 2010, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.019.
- Z. Eghtesadi, S. Wu, et K. B. McAuley. Development of a model selection criterion for accurate model predictions at desired operating conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(35), 12297–12308, 2013, http://dx.doi.org/10.1021/ie302408b.
- A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. Annalen der physik, 4, 1905.
- A. Fick. Ueber diffusion. Annalen der Physik, 170(1), 59-86, 1855.
- H. S. Fogler. *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A, 1999, ISBN : 0-13-531708-8.
- M. Frenklach. Dynamics of discrete distribution for smoluchowski coagulation model. Journal of colloid and interface science, 108(1), 237–242, 1985, http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(85)90256-5.
- M. Frenklach. Method of moments with interpolative closure. *Chemical Engineering Science*, 57(12), 2229–2239, 2002a, http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00113-6.

- M. Frenklach. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical chemistry chemical Physics*, 4(11), 2028–2037, 2002b, http://dx.doi.org/10.1039/B110045A.
- M. Frenklach et S. J. Harris. Aerosol dynamics modeling using the method of moments. Journal of colloid and interface science, 118(1), 252–261, 1987, http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(87)90454-1.
- M. Frenklach et A. M. Mebel. On the mechanism of soot nucleation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(9), 5314–5331, 2020, http://dx.doi.org/10.1039/D0CP00116C.
- M. Frenklach et H. Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. 23(1), 1559–1566, 1991a, http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1.
- M. Frenklach et H. Wang. Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition. *Physical review B*, 43(2), 1520, 1991b, http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.43.1520.
- M. Frenklach et H. Wang. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. , *Soot formation in combustion : Mechanisms and Models*, 165–192. 1994.
- M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr, et S. E. Stein. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. 20(1), 887–901, 1985, http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80578-6.
- R. Gilbert, K. Luther, et J. Troe. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. weak collision rate constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 87(2), 169–177, 1983, http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19830870218.
- H. T. Girao. *Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO2*. Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2018.
- C. Goh et K. L. Teo. Control parametrization : a unified approach to optimal control problems with general constraints. *Automatica*, 24(1), 3–18, 1988, http://dx.doi.org/10.1016/0005-1098(88)90003-9.
- J. Goldstein et A. Moren. Diffusion modeling of the carburization process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 9(11), 1515–1525, 1978, http://dx.doi.org/10.1007/BF02661934.
- A. Goldsteinas et L. Pelissier. Procédé de cémentation basse pression, 2002. Brevet WO 02/068707 A1.
- S. Gordon et B. J. McBride. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations. Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space Administration, 1976.
- H. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, et H. Viefhaus. Equilibrium surface segregation of dissolved nonmetal atoms on iron (100) faces. *Surface Science*, 63, 377–389, 1977, http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(77)90353-3.
- R. G. Harvey. *Polycyclic aromatic hydrocarbons : chemistry and carcinogenicity*. Cambridge University Press, Cambridge, 1st edition, 1991, ISBN : 978-0521292047.
- B. S. Haynes et H. G. Wagner. Soot formation. Progress in Energy and Combustion Science, 7 (4), 229–273, 1981, http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(81)90001-0.

- P. Heitjans et J. Kärger. Diffusion in condensed matter : methods, materials, models. Springer Science & Business Media, 2006, ISBN : 9783540309703.
- D. H. Herring. A case for acetylene based low pressure carburizing of gears. *Thermal Processing* for Gear Solutions, (3), 40–45, 2012.
- M. R. Hestenes. Multiplier and gradient methods. Journal of optimization theory and applications, 4(5), 303–320, 1969, http://dx.doi.org/10.1007/BF00927673.
- S. E. Hosseini. Simulation of case depth of cementation steels according to fick's laws. Journal of Iron and Steel Research, International, 19(11), 71–78, 2012, http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60023-0.
- C. W. Jameson. Polycyclic aromatic hydrocarbons and associated occupational exposures. *Tu-mour Site Concordance and Mechanisms of Carcinogenesis*, chapitre 7. 2019.
- D. Jiang, G. Wang, L. Li, X. Wang, W. Li, X. Li, L. Shao, et F. Li. Occurrence, dietary exposure, and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled and fried meats in shandong of china. *Food Science & Nutrition*, 6(8), 2431–2439, 2018, http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.843.
- O. Karabelchtchikova. *Fundamentals of mass transfer in gas carburizing*. Thèse de doctorat, Worcester Polytechnic Institute Worchester, Massachusetts, 2007.
- W. Karush. Minima of functions of several variables with inequalities as side constraints. M. Sc. Dissertation. Dept. of Mathematics, Univ. of Chicago, 1939.
- A. Kazakov et M. Frenklach. Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation : Implementation with the method of moments and application to highpressure laminar premixed flames. *Combustion and flame*, 114(3-4), 484–501, 1998, http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00322-2.
- R. J. Kee, F. M. Rupley, E. Meeks, et J. A. Miller. CHEMKIN-III : A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Technical report, Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States), 1996.
- E. L. Kennaway. Further experiments on cancer-producing substances. Biochemical Journal, 24 (2), 497, 1930, http://dx.doi.org/10.1042/bj0240497.
- I. M. Kennedy. Models of soot formation and oxidation. Progress in Energy and Combustion Science, 23(2), 95–132, 1997, http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00007-5.
- R. U. Khan. Vacuum gas carburizing-fate of hydrocarbons. Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe, Allemagne, 2008.
- J. H. Kiefer, W. A. Von Drasek, et W. A. Von Drasek. The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene. *International journal of chemical kinetics*, 22(7), 747–786, 1990, http://dx.doi.org/10.1002/kin.550220710.
- D. E. Kirk. *Optimal control theory : an introduction*. Courier Corporation, 2004, ISBN : 9780486434841.
- H. Kuhn et A. Tucker. Nonlinear programming. Proceedings of 2nd Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 481–492, 1951.

- **R**. et K. Р. Kula, Pietrasik, Dybowski. Vacuum carburizing—process opti-Journal of Materials mization. Processing Technology, 164, 876-881, 2005.http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.145.
- Ρ. Kula. Κ. Dybowski, E. Wolowiec, et R. Pietrasik. "Boost-diffusion" vacuum carburising-Process optimisation. Vacuum, 99. 175 - 179.2014.http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.05.021.
- R. Lacroix. *Mécanisme cinétique hétérogène détaillé de dépôt de pyrocarbone*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- R. Lacroix, R. Fournet, I. Ziegler-Devin, et P.-M. Marquaire. Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon*, 48(1), 132–144, 2010, http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.041.
- C. Leroux. Cémentation par le carbone et carbonitruration-mise en œuvre des traitements. *Techniques de l'ingénieur Traitements des métaux*, base documentaire : TIP553WEB.(ref. article : m1226), 2011, http://dx.doi.org/10.51257/a-v2-m1226.
- O. Levenspiel. Chemical reaction engineering. John Wiley & Sons, 1962, ISBN: 9780471530190.
- L. I.-K. Lin. A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*, 45 (1), 255–268, 1989, http://dx.doi.org/10.2307/2532051.
- F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. Dhar, J. Perrin, et W. C. M. Lewis. Discussion on "the radiation theory of chemical action". *Transactions of the Faraday Society*, 17, 598–606, 1922, http://dx.doi.org/10.1039/TF9221700598.
- T. Lu et C. K. Law. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 1333–1341, 2005, http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.145.
- E. Madadi-Kandjani et A. Passalacqua. An extended quadrature-based moment method with log-normal kernel density functions. *Chemical Engineering Science*, 131, 323–339, 2015, http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.005.
- D. L. Marchisio et R. O. Fox. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science*, 36(1), 43–73, 2005, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.07.009.
- I. Martorell, G. Perelló, R. Martí-Cid, V. Castell, J. M. Llobet, et J. L. Domingo. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain : temporal trend. *Environment international*, 36(5), 424–432, 2010, http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2010.03.003.
- F. Matamoros Marin, A. M. Latifi, P.-A. Glaude, R. Bounaceur, et H. Monnier. Dynamic optimization of low-pressure carburizing furnaces. 2021 23rd International Conference on Process Control (PC), 72–77, 2021, http://dx.doi.org/10.1109/PC52310.2021.9447496.
- D. Matras et J. Villermaux. Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chemical Engineering Science*, 28(1), 129–137, 1973, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)85093-6.

- R. S. Mehta. Detailed modeling of soot formation and turbulence-radiation interactions in turbulent jet flames. Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University, 2008.
- T. Mendiara, M. Domene, A. Millera, R. Bilbao, et M. Alzueta. An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1-2), 486–493, 2005, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.019.
- J. A. Miller, R. J. Kee, et C. K. Westbrook. Chemical kinetics and combustion modeling. Annual Review of Physical Chemistry, 41(1), 345–387, 1990, http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002021.
- P. Mitchell et M. Frenklach. Particle aggregation with simultaneous surface growth. *Physical review E : Statistical, nonlinear, and soft matter physics,* 67(6), 2003, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.67.061407.
- M. D. Morris. Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. *Technometrics*, 33(2), 161–174, 1991, http://dx.doi.org/10.2307/1269043.
- M. E. Mueller, G. Blanquart, et H. Pitsch. A joint volume-surface model of soot aggregation with the method of moments. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1), 785–792, 2009, http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.207.
- S. M. Mustafa. Nanoscale Size Dependent Lattice Volume for Si Nanoparticles and Nanowires. Thèse de doctorat, Salahaddin University-Erbil, 2011.
- K. D. Nagy, B. Shen, T. F. Jamison, et K. F. Jensen. Mixing and dispersion in smallscale flow systems. Organic Process Research & Development, 16(5), 976–981, 2012, http://dx.doi.org/10.1021/op200349f.
- C. Neuman et A. Sen. A suboptimal control algorithm for constrained problems using cubic splines. *Automatica*, 9(5), 601–613, 1973, http://dx.doi.org/10.1016/0005-1098(73)90045-9.
- I. C. Nisbet et P. K. Lagoy. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory toxicology and pharmacology, 16(3), 290–300, 1992, http://dx.doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X.
- K. Norinaga et O. Deutschmann. Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Industrial & engineering chemistry* research, 46(11), 3547–3557, 2007, http://dx.doi.org/10.1021/ie061207p.
- K. Norinaga, O. Deutschmann, et K. J. Hüttinger. Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, 44(9), 1790–1800, 2006, http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.050.
- K. Norinaga, O. Deutschmann, N. Saegusa, et J.-i. Hayashi. Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 148–160, 2009, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2009.05.001.
- G. Noussaiba et B. Fatma. Comportements mécaniques Des aciers faiblement alliés avant et après cémentation. Thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2016.

- H. Ogura. Pyrolysis of acetylene behind shock waves. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50(5), 1044–1050, 1977, http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.50.1044.
- Organisation Mondiale de la Santé. Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinkingwate. background document for development of who guidelines for drinking-water quality, 2003. https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/ wash-chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf?sfvrsn=f7cd2fc2_4, consulté le 12 octobre 2022.
- F.-X. Ouf, J. Vendel, A. Coppalle, M. Weill, et J. Yon. Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 180(4), 674–698, 2008, http://dx.doi.org/10.1080/00102200701839154.
- Parlement Européen. Règlement (CE) No 1272/2008 du Parlement Européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) No. 1907/2006, 2008. http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj, consulté le 12 octobre 2022.
- B. L. Partik, A. Stadler, S. Schamp, A. Koller, M. Voracek, G. Heinz, et T. H. Helbich. 3d versus 2d ultrasound : accuracy of volume measurement in human cadaver kidneys. *Investigative* radiology, 37(9), 489–495, 2002, http://dx.doi.org/10.1097/01.RLI.0000023573.59066.43.
- S. V. Patankar. Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, 1980, ISBN : 0070487405.
- W. Pejpichestakul, A. Frassoldati, A. Parente, et T. Faravelli. Kinetic modeling of soot formation in premixed burner-stabilized stagnation ethylene flames at heavily sooting condition. *Fuel*, 234, 199–206, 2018, http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.022.
- P. Pepiot-Desjardins et H. Pitsch. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 154(1-2), 67–81, 2008, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020.
- T. Pietrzykowski. An exact potential method for constrained maxima. SIAM Journal on numerical analysis, 6(2), 299–304, 1969, http://dx.doi.org/10.1137/0706028.
- L. S. Pontryagin. *Mathematical theory of optimal processes*. CRC press, 1987, ISBN : 9782881240775.
- M. J. Powell. A method for nonlinear constraints in minimization problems. *Optimization*, 283–298, 1969.
- S. E. Pratsinis. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors. Journal of colloid and interface science, 124(2), 416–427, 1988, http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(88)90180-4.
- A. Raj, M. Sander, V. Janardhanan, et M. Kraft. A study on the coagulation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters to determine their collision efficiency. *Combustion and Flame*, 157(3), 523–534, 2010, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.10.003.
- E. Y. Rapoport. Alternance method in applied optimization problems. Science, Moscow, 2000.

Reaction Design. Ansys chemkin theory manual 17.0 (15151). 2015.

- J. N. Reddy. An introduction to the finite element method. McGraw-Hill Education, New York, U.S.A, 2005, ISBN : 0072466855.
- B. Reznik et K. Hüttinger. On the terminology for pyrolytic carbon. *Carbon*, 40(4), 621–624, 2002.
- H. Richter et J. B. Howard. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11), 2038–2055, 2002.
- M. Rouaud. Calcul d'incertitudes. 2014, ISBN : 978-2-9549309-0-9.
- M. P. Ruiz, R. Guzmán de Villoria, Á. Millera, M. U. Alzueta, et R. Bilbao. Influence of different operation conditions on soot formation from C2H2 pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(23), 7550–7560, 2007, http://dx.doi.org/10.1021/ie070008i.
- N. Ryzhov, A. Smirnov, R. Fakhurtdinov, L. Mulyakaev, et V. Gromov. Special features of vacuum carburizing of heat-resistant steel in acetylene. *Metal science and heat treatment*, 46 (5), 230–235, 2004, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000043108.71523.08.
- A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, et U. Pöschl. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742, 2005, http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- C. Saggese, N. E. Sánchez, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, M. U. Alzueta, et E. Ranzi. Kinetic modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot formation in acetylene pyrolysis. *Energy & fuels*, 28(2), 1489–1501, 2014.
- A. Saltelli, K. Chan, et E. Scott. Sensitivity analysis. Wiley : New York, 2000, ISBN : 978-0-470-74382-9.
- N. E. Sánchez, A. Millera, R. Bilbao, et M. U. Alzueta. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures : effect of fuel concentration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 126–133, 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.027.
- N. Sánchez, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao, et M. Alzueta. Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures. *Energy*, 43(1), 30–36, 2012, http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.009.
- C. Sauerborn. *Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckaufkohlen mit Acetylen*. Thèse de doctorat, Université de Karlsruhe, Allemagne, 2008.
- K. Schneider, M. Roller, F. Kalberlah, et U. Schuhmacher-Wolz. Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures. *Journal of Applied Toxicology : An International Journal*, 22(1), 73–83, 2002, http://dx.doi.org/10.1002/jat.828.
- J. H. Seinfeld et S. N. Pandis. Atmospheric Chemistry and Physics : from air pollution to climate change. John Willey & Sons, New York, U.S.A, 1998, ISBN : 1118947401.

- U. Seip, M.-C. Tsai, J. Küppers, et G. Ertl. Interaction of acetylene and ethylene with an Fe (111) surface. *Surface science*, 147(1), 65–88, 1984, http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(84)90167-5.
- M. Y. Semenov, A. Smirnov, et M. Y. Ryzhova. Computation of carbon concentration curves in vacuum carburizing of steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 55(1), 38–42, 2013, http://dx.doi.org/10.1007/s11041-013-9576-x.
- C. Silcocks. The kinetics of the thermal polymerization of acetylene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 242(1231), 411–429, 1957, http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1957.0185.
- W. D. Silva. Mise au point de la carbonitruration gazeuse des alliages 16NiCrMo13 et 23Mn-CrMo5 : modélisation et procédés. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.
- M. Sirignano, J. Kent, et A. D'Anna. Modeling formation and oxidation of soot in nonpremixed flames. *Energy & Fuels*, 27(4), 2303–2315, 2013, http://dx.doi.org/10.1021/ef400057r.
- N. Slavinskaya, A. Mirzayeva, R. Whitside, J. Starke, M. Abbasi, M. Auyelkhankyzy, et V. Chernov. A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis. *Combustion and flame*, 210, 25–42, 2019, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.024.
- A. Smirnov, M. Y. Ryzhova, et M. Y. Semenov. Choice of boundary condition for solving the diffusion problem in simulation of the process of vacuum carburizing. *Metal Science and Heat Treatment*, 59(3), 237–242, 2017, http://dx.doi.org/10.1007/s11041-017-0135-8.
- R. Smith. The diffusivity of carbon in Fe-Co alloys. Trans. AIME, 230, 476-480, 1964.
- M. Smoluchowski. The kinetic theory of brownian molecular motion and suspensions. Ann. Phys, 21, 756–780, 1906.
- M. Smoluchowski. Drei vorträge über diffusion, brownsche bewegung und koagulation von kolloidteilchen. Zeitschrift fur Physik, 17, 557–585, 1916.
- J. Sternberg, W. Gallaway, et D. Jones. The mechanism of response of flame ionization detectors. Gas Chromatography, Third International Symposium, Academic Press, New York, 1962.
- P. Stewart, C. Larson, et D. Golden. Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to 2CH3→ C2H5+ H. Combustion and Flame, 75 (1), 25–31, 1989, http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(89)90084-9.
- W. Sun, Z. Chen, X. Gou, et Y. Ju. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 157(7), 1298–1307, 2010, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.03.006.
- J. E. Szulejko, Y.-H. Kim, et K.-H. Kim. Method to predict gas chromatographic response factors for the trace-level analysis of volatile organic compounds based on the effective carbon number concept. *Journal of Separation Science*, 36(20), 3356–3365, 2013, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/jssc.201300543.
- B. Tang. Orthogonal array-based latin hypercubes. Journal of the American statistical association, 88(424), 1392–1397, 1993, http://dx.doi.org/10.2307/2291282.

- Q. Tao, J. Wang, L. Fu, Z. Chen, C. Shen, D. Zhang, et Z. Sun. Ultrahigh hardness of carbon steel surface realized by novel solid carburizing with rapid diffusion of carbon nanostructures. *Journal of materials science & technology*, 33(10), 1210–1218, 2017, http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2017.04.022.
- G. I. Taylor. Dispersion of a solute in a solvent under laminar conditions. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 219, 186–203, 1953, http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1953.0139.
- K. Teo, C. Goh, et C. Lim. A computational method for a class of dynamical optimization problems in which the terminal time is conditionally free. *IMA Journal of Mathematical Control and Information*, 6(1), 81–95, 1989, http://dx.doi.org/10.1093/imamci/6.1.81.
- The MathWorks Inc. Optimization ToolboxTM : User's Guide (R2022b). 2022.
- P. A. Thrower. Chemistry & Physics of Carbon. CRC Press, 1984, ISBN: 9780824772451.
- G. G. Tibbetts. Diffusivity of carbon in iron and steels at high temperatures. Journal of Applied Physics, 51(9), 4813–4816, 1980, http://dx.doi.org/doi.org/10.1063/1.328314.
- US Environmental Protection Agency. Health assessment document for diesel engine exhaust (final 2002), 2002.
- S. Vajda, H. Rabitz, E. Walter, et Y. Lecourtier. Qualitative and quantitative identifiability analysis of nonlinear chemical kinetic models. *Chemical Engineering Communications*, 83(1), 191–219, 1989, http://dx.doi.org/10.1080/00986448908940662.
- J. Villermaux. Génie de la Réaction Chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs. Lavoisier Paris, 1985, ISBN : 978-2852067592.
- G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2), 121–127, 1957, http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8.
- C.-S. Wang et S. Friedlander. The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion : II. Small particle slip correction and simultaneous shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(2), 170–179, 1967, http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(67)90215-9.
- Y. Wei, L. Zhang, et R. Sisson. Modeling of carbon concentration profile development during both atmosphere and low pressure carburizing processes. *Journal of materials engineering* and performance, 22(7), 1886–1891, 2013, http://dx.doi.org/10.1007/s11665-012-0353-6.
- C. Wells, W. Batz, et R. F. Mehl. Diffusion coefficient of carbon in austenite. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2(3), 553–560, 1950, http://dx.doi.org/10.1007/BF03399032.
- H. Westeren. Vacuum furnace carburizes faster, more efficiently. Metal Progress, 102, 101–107, 1972.
- E. Wołowiec-Korecka, M. Korecki, M. Sut, A. Brewka, et P. Kula. Calculation of the mixture flow in a low-pressure carburizing process. *Metals*, 9(4), 439, 2019, http://dx.doi.org/10.3390/met9040439.

- S. Wu, K. A. McLean, T. J. Harris, et K. B. McAuley. Selection of optimal parameter set using estimability analysis and mse-based model-selection criterion. *International Journal of Advanced Mechatronic Systems*, 3(3), 188–197, 2011, http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1504/IJAMECHS.2011.042615.
- K. Yada et O. Watanabe. Reactive flow simulation of vacuum carburizing by acetylene gas. *Computers & Fluids*, 79, 65–76, 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.03.005.
- K. Yamagiwa et K. Ichikawa. Experimentelle Studie über die Pathogenese der Epithelialgeschwülste. Medizinische Fakultat der kaiserlichen Universitat zu Tokyo, 15, 295–344, 1915.
- K. Z. Yao, B. M. Shaw, B. Kou, K. B. McAuley, et D. Bacon. Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts : parameter estimability and experimental design. *Polymer Reaction Engineering*, 11(3), 563–588, 2003, http://dx.doi.org/10.1081/PRE-120024426.
- K. Yoshida et G. Somorjai. The chemisorption of CO, CO2, C2H2, C2H4, H2 and NH3 on the clean Fe (100) and (111) crystal surfaces. Surface Science, 75(1), 46–60, 1978, http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(78)90051-1.
- C. Yuan, F. Laurent, et R. Fox. An extended quadrature method of moments for population balance equations. *Journal of Aerosol Science*, 51, 1–23, 2012, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.04.003.
- M. Zajusz, K. Tkacz-Śmiech, et M. Danielewski. Modeling of vacuum pulse carburizing of steel. *Surface and Coatings Technology*, 258, 646–651, 2014, http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.023.
- I. Ziegler. Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- I. Ziegler, R. Fournet, et P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon : Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(2), 231–247, 2005, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.007.
- I. Ziegler-Devin, R. Fournet, et P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon : Part III : Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1-2), 268–277, 2007, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.004.
- I. Ziegler-Devin, R. Fournet, R. Lacroix, et P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part IV : Main pathways involved in pyrocarbon deposit. *Journal of Analytical* and Applied Pyrolysis, 104, 48–58, 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.010.

ANNEXE A

Mécanisme simplifié de pyrolyse d'acétylène

					_
	MASSE		COMPOSITION		
ESPECES	MULAIRE	н	С	N	
1. H2	2.0159E+00	2	0	0	
2. N2	2.8013E+01	0	0	2	
3. CH4	1.6043E+01	4	1	0	
4. C2H2	2.6038E+01	2	2	0	
5. C2H4Z	2.8054E+01	4	2	0	
6. aC3H4	4.0065E+01	4	3	0	
7. pC3H4	4.0065E+01	4	3	0	
8. C4H2	5.0061E+01	2	4	0	
9. C4H4	5.2076E+01	4	4	0	
10. C4H6Z2	5.4092E+01	6	4	0	
11. C4H6-12	5.4092E+01	6	4	0	
12. C4H6-1	5.4092E+01	6	4	0	
13. iC5H8	6.8120E+01	8	5	0	
14. C5H6#	6.6104E+01	6	5	0	
15. C6H6#	7.8115E+01	6	6	0	
16. toluene	9.2142E+01	8	7	0	
17. R1H	1.0080E+00	1	0	0	
18. R4CH3	1.5035E+01	3	1	0	
19. R9C2H	2.5030E+01	1	2	0	
20. R10C2H3V	2.7046E+01	3	2	0	
21. C3H3	3.9057E+01	3	3	0	
22. C3H5Y	4.1073E+01	5	3	0	
23. sC3H5	4.1073E+01	5	3	0	
24. nC4H3	5.1069E+01	3	4	0	
25. iC4H3	5.1069E+01	3	4	0	
26. nC4H5	5.3084E+01	5	4	0	
27. C4H5-1s	5.3084E+01	5	4	0	
28 10685	7.7107E+01	5	6	0	

A A	۰ <i>۲</i>	· 1.c.	1 1	1, 1, 1
Annexe A	Mecanisme	e simpline	de pyroi	vse a acetviene
rinnono ri	. mooundine	bimpinio	uc pyror	ybe a acceptence

29.	C6H5#	7.7107E+01	5	6	0
30.	C6H5#C2H	1.0214E+02	6	8	0
31.	etC6H5	1.0617E+02	10	8	0
32.	styrene	1.0415E+02	8	8	0
33.	fulvene	7.8115E+01	6	6	0
34.	C5H5#	6.5096E+01	5	5	0
35.	1C5H5	6.5096E+01	5	5	0
36.	stilbene	1.8025E+02	12	14	0
37.	benzvl	9.1134E+01	7	7	0
38.	C8H9#-1	1.0516E+02	9	8	0
39.	C6H5C2H2	1.0314E+02	7	8	0
40.	naphtalene	1.2818E+02	8	10	0
41.	naphtvl1	1.2717E+02	7	10	0
42.	naphty12	1.2717E+02	7	10	0
43	indenvl	1 1516E+02	7	9	0
44	indene	1 1616E+02	8	9	0
11. 45	indene	1.1010E+02	10	9	0
46 46	nh#C3H4-1	1.1010E+02	10 Q	9	0
40. 17	ADCOH_1	1 52205+02	8	10	0
47. 70	A2C2H-1	1.5220E+02	0	12	0
40. 10	A2C2n-2	1.3220E+02	10	12	0
49. 50	A2CH3-2	1.4220E+02	10	11	0
50.	nhononthrono	1 790/E+02	10	14	0
51.	phenanchrene	1.7024E+02	10	14	0
5∠.	pyrene	2.0226E+02	10	10	0
53.	AZRO	1.5220E+02	10	12	0
54. EE	chrysene	2.2030E+02	12	10	0
55.	antra	1.7824E+02	10	14	0
56.	styryl	1.0314E+02	10	8	0
57.	A2R5H2	1.5421E+02	10	12	0
58.	fluorene	1.6622E+02	10	13	0
59.	BENZYLB*	1.6/23E+02	11	13	0
60.	BENZYLB	1.6824E+02	12	13	0
61.	FLTHN	2.0226E+02	10	16	0
62.	FLTHN-1	2.0125E+02	9	16	0
63.	FLTHN-3	2.0125E+02	9	16	0
64.	A2T1	1.2616E+02	6	10	0
65.	A3R5	2.0226E+02	10	16	0
66.	A3LR5	2.0226E+02	10	16	0
67.	A3LR5*	2.0125E+02	9	16	0
68.	BGHIF	2.2628E+02	10	18	0
69.	CPCDFL	2.2628E+02	10	18	0
70.	CPCDFL*	2.2527E+02	9	18	0
71.	CPBFL	2.5030E+02	10	20	0
72.	A2R5E-1	1.7622E+02	8	14	0
73.	A2R5E-3	1.7622E+02	8	14	0
74.	A2R5E-4	1.7622E+02	8	14	0
75.	A2R5E-5	1.7622E+02	8	14	0
76.	A2R5E45	1.7521E+02	7	14	0
77.	A2R5E54	1.7521E+02	7	14	0
78.	A2R5E34	1.7521E+02	7	14	0
79.	A2R5E43	1.7521E+02	7	14	0
80.	A2R5-1	1.5119E+02	7	12	0
81.	A2R5-3	1.5119E+02	7	12	0
82.	A2R5-4	1.5119E+02	7	12	0
83.	A2R5-5	1.5119E+02	7	12	0
84.	A1C2H*	1.0113E+02	5	8	0
85.	A1C2H)2	1.2616E+02	6	10	0
86.	A3-1	1.7723E+02	9	14	0
87.	A3-4	1.7723E+02	9	14	0

88.	A3-9	1.7723E+02	9	14	0	
89.	A3R5-7*	2.0125E+02	9	16	0	
90.	A3R5-10*	2.0125E+02	9	16	0	
91.	A3L-1	1.7723E+02	9	14	0	
92.	A3L-2	1.7723E+02	9	14	0	
93.	A2C2H-2*	1.5119E+02	7	12	0	
94.	A2C2H-23	1.5119E+02	7	12	0	
95.	A3C2H-4	2.0226E+02	10	16	0	
96.	A3LE-2	2.0226E+02	10	16	0	
97.	A3LE-2S	2.0125E+02	9	16	0	
98	CRYSN-4	2 2729E+02	11	18	0	
99	CRYSN-5	2.2720E+02	11	18	Õ	
100	REPVR	2.2720E+02	12	20	Õ	
100.	BEDVR*	2.0202E+02	11	20	Õ	
101.		2.0101E+02	10	20	0	
102.		2.52526+02	12	20	0	
103.	BAPIK*	2.5131E+02	11	20	0	
104.	BAPYR-2	2.5131E+02	11	20	0	
105.	BAA3L-12	2.2729E+02	11	18	0	
106.	BAA3L-4	2.2729E+02	11	18	0	
107.	BAA3L	2.2830E+02	12	18	0	
108.	BBFLTHN	2.5232E+02	12	20	0	
109.	BBFLTHN*	2.5131E+02	11	20	0	
110.	A4C2H-2*	2.2527E+02	9	18	0	
111.	A4C2H-2	2.2628E+02	10	18	0	
112.	A4-1	2.0125E+02	9	16	0	
113.	A4-2	2.0125E+02	9	16	0	
114.	A4-4	2.0125E+02	9	16	0	
115.	ANTHAN	2.7634E+02	12	22	0	
116.	CPCDA4	2.2628E+02	10	18	0	
117.	CPCDA4*	2.2527E+02	9	18	0	
118.	DCPA4	2.5030E+02	10	20	0	
119.	TNA4	2.7634E+02	12	22	0	
120	BGHTPE	2 7634E+02	12	22	0	
121	BCHTPE*	2.7533E+02	11	22	Õ	
121.	BKEI THN	2.1000E+02	12	20	Õ	
102	CODONEN	2.02020102	10	20	0	
123.	DENZNAD	3.0030E+02	14	24	0	
124.	DDAUACI	2.1830E+02	14	17	0	
125.	DBAHASL	2.7836E+02	14	22	0	
126.	BAA3L-9	2.2729E+02	11	18	0	
127.	A3-3	1.7723E+02	9	14	0	
128.	A3C2H-3	2.0226E+02	10	16	0	
129.	A3-2	1.7723E+02	9	14	0	
130.	A3C2H-2*	2.0125E+02	9	16	0	
131.	A3C2H-2P	2.0125E+02	9	16	0	
132.	A3C2H-2	2.0226E+02	10	16	0	
133.	CRYSN-1	2.2729E+02	11	18	0	
134.	A3C2H-3*	2.0125E+02	9	16	0	
135.	BAA3L-6	2.2729E+02	11	18	0	
136.	C8H8	1.0415E+02	8	8	0	
137.	DPETE*	1.7924E+02	11	14	0	
138.	ph#C4H4	1.2918E+02	9	10	0	
139.	C10H10	1.3019E+02	10	10	0	
140.	C10H9	1.2918E+02	9	10	0	

		(k = A	T**n exp	o(-E/RT))
	REACTIONS	Α	n	E
		(cm, mol,	s)	(cal/mol)
1.	2R1H+M=H2+M	1.87E+18	-1.0	0.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	H2 Enhanced by 0.000E+00			
2.	2R4CH3=C2H4Z+H2	2.10E+14	0.0	19300.0
3.	R1H+R4CH3(+M) =>CH4(+M)	1.67E+14	0.0	0.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	Low pressure limit: 0.14080E+25 -0.18000E+01	0.00000	E+00	
	TROE centering: 0.37000E+00 0.33150E+04	0.61000	E+02	
4.	CH4(+M) = R4CH3 + R1H(+M)	2.40E+16	0.0	105000.0
	CH4 Enhanced by 0.000E+00			
	Low pressure limit: 0.12900E+19 0.00000E+00	0.909001	E+05	
	TROE centering: 0.00000E+00 0.13500E+04	0.10000	E+01 0.7	′8300E+04
5.	CH4(+CH4) = R4CH3+R1H(+CH4)	2.40E+16	0.0	105000.0
	Low pressure limit: 0.84300E+18 0.00000E+00	0.909001	E+05	
	TROE centering: 0.69000E+00 0.90000E+02	0.22100	E+04	
6.	CH4+R1H=R4CH3+H2	1.30E+04	3.0	8000.0
7.	R9C2H+CH4=C2H2+R4CH3	1.20E+12	0.0	0.0
8.	C2H2+M=R9C2H+R1H+M	1.14E+17	0.0	107000.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
9.	C2H2+R1H=R9C2H+H2	6.60E+13	0.0	27700.0
10.	R10C2H3V(+M) = C2H2 + R1H(+M)	2.00E+14	0.0	39800.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	Low pressure limit: 0.11900E+43 -0.75000E+01	0.455501	E+05	
	TROE centering: 0.35000E+00 0.10000E+01	0.10000	E+09	
11	. R10C2H3V+R1H=C2H2+H2	1.20E+13	3 0.0	0.0
12	. R10C2H3V+R4CH3=CH4+C2H2	3.90E+1:	1 0.0	0.0
13	. 2R10C2H3V=C2H4Z+C2H2	9.60E+1	1 0.0	0.0
14	. R10C2H3V+R9C2H=2C2H2	9.60E+1	1 0.0	0.0
15	. C2H4Z+M=C2H2+H2+M	9.97E+16	5 0.0	71600.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
16	. C2H4Z+M=R10C2H3V+R1H+M	7.40E+1	7 0.0	96700.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
17	. C2H4Z+R1H=R10C2H3V+H2	1.33E+06	3 2.5	12240.0
18	. C2H4Z+R4CH3=CH4+R10C2H3V	2.27E+0	5 2.0	9200.0
19	. C2H2+R4CH3=>aC3H4+R1H	6.70E+19	9 -2.1	31600.0
20	. 2C2H2=C4H4	5.50E+12	2 0.0	37000.0
21	. R10C2H3V+R9C2H=>C4H4	1.80E+13	3 0.0	0.0
22	. 2C3H3=C6H6#	1.00E+12	2 0.0	0.0
23	. 2C3H3=C6H5#+R1H	3.00E+12	2 0.0	0.0
24	. pC3H4+M=C3H3+R1H+M	4.70E+18	3 0.0	80000.0
25	. pC3H4=R9C2H+R4CH3	4.20E+1	5 0.0	125000.0
26	. pC3H4+R1H=C2H2+R4CH3	1.30E+0	5 2.5	1000.0
27	. pC3H4+R1H(+M)=sC3H5(+M)	5.80E+12	2 0.0	3100.0
	Low pressure limit: 0.38000E+26 -0.72700E+01	0.798001	E+04	
28	. pC3H4+R1H=C3H3+H2	1.70E+0	5 2.5	2500.0
29	. рСЗН4+R4CH3=C3H3+CH4	2.20E+00	3.5	5700.0
30	. pC3H4+R10C2H3V=C3H3+C2H4Z	2.20E+00	3.5	4700.0
31	. pC3H4+R9C2H=C3H3+C2H2	3.60E+12	2 0.0	0.0
32	. aC3H4(+M)=pC3H4(+M)	1.07E+14	4 0.0	64400.0
	Low pressure limit: 0.34800E+18 0.00000E+00	0.485001	E+05	
33	. aC3H4+M=C3H3+R1H+M	2.00E+18	3 0.0	80000.0
34	aC3H4+R1H(+M)=C3H5Y(+M)	4.00E+12	2 0.0	2700.0

	Low pressure limit: 0.56000E+34 -	0.50000E+01	0.44400E+0)4	
35.	aC3H4+R1H=C3H3+H2		1.30E+06	2.5	9200.0
36.	aC3H4+R4CH3=C3H3+CH4		2.00E+12	0.0	7700.0
37.	aC3H4+R10C2H3V=C2H4Z+C3H3		5.00E+14	0.0	19800.0
38.	aC3H4+R9C2H=C3H3+C2H2		1.00E+13	0.0	0.0
39.	C3H5Y+R1H=aC3H4+H2		1.80E+13	0.0	0.0
40.	C3H5Y+R4CH3=aC3H4+CH4		3.00E+12	-0.3	-100.0
41.	C3H5Y+R10C2H3V=aC3H4+C2H4Z		2.40E+12	0.0	0.0
42.	sC3H5=C3H5Y		5.00E+13	0.0	37000.0
43.	R4CH3+C2H2=sC3H5		6.00E+11	0.0	7700.0
44.	2R9C2H=C4H2		1.80E+13	0.0	0.0
45.	2C2H2=C4H2+H2		1.50E+13	0.0	42700.0
46.	C2H2+R9C2H=C4H2+R1H		9.00E+13	0.0	0.0
47.	2C2H2=nC4H3+R1H		1.00E+12	0.0	64100.0
48.	R9C2H+R10C2H3V=nC4H3+R1H		1.80E+13	0.0	0.0
49.	nC4H3(+M)=C4H2+R1H(+M)		1.00E+14	0.0	36000.0
	Low pressure limit: 0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+0)5	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.10000E+0)9	
50.	nC4H3+R1H=iC4H3+R1H		2.40E+11	0.8	2410.0
51.	nC4H3+R1H=C4H2+H2		6.00E+12	0.0	0.0
52.	nC4H3+C2H2=1C6H5		1.73E+11	-0.4	4000.0
53.	nC4H3+C2H2=C6H5#		3.33E+24	-3.9	9200.0
54.	iC4H3=nC4H3		1.50E+13	0.0	67800.0
55.	iC4H3(+M)=C4H2+R1H(+M)		1.00E+14	0.0	55000.0
	Low pressure limit: 0.20000E+16	0.00000E+00	0.48000E+0)5	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.10000E+0)9	
56.	iC4H3+R1H=2C2H2		2.40E+19	-1.6	2800.0
57.	iC4H3+R1H=C4H2+H2		1.20E+13	0.0	0.0
58.	iC4H3+R10C2H3V=2C3H3		4.00E+12	0.0	0.0
59.	iC4H3+R10C2H3V=>1C6H5+R1H		6.00E+12	0.0	0.0
60.	R10C2H3V+C2H2=C4H4+R1H		1.32E+12	0.2	8312.0
61.	C2H4Z+R9C2H=C4H4+R1H		1.20E+13	0.0	0.0
62.	C4H4+R1H=nC4H3+H2		6.65E+05	2.5	12231.0
63.	C4H4+R1H=iC4H3+H2		3.33E+05	2.5	9240.0
64.	R9C2H+C4H4=>C2H2+iC4H3		4.00E+13	0.0	0.0
65.	C2H2+iC4H3=>R9C2H+C4H4		3.00E+13	0.0	27900.0
66.	R10C2H3V+C4H4=>C2H4Z+nC4H3		5.00E+11	0.0	16300.0
67.	nC4H3+C2H4Z=>R10C2H3V+C4H4		3.50E+11	0.0	13400.0
68.	R10C2H3V+C4H4=>C2H4Z+iC4H3		5.00E+11	0.0	16300.0
69.	iC4H3+C2H4Z=>R10C2H3V+C4H4		1.30E+11	0.0	24100.0
70.	C4H4+C2H2=C6H5#+R1H		1.00E+09	0.0	30020.0
71.	C4H4+R10C2H3V=C6H6#+R1H		1.90E+12	0.0	2500.0
72.	2aC3H4=C2H4Z+C4H4		1.00E+15	0.0	48000.0
73.	nC4H5(+M) = R1H+C4H4(+M)		1.00E+14	0.0	37000.0
	Low pressure limit: 0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+0)5	
74.	nC4H5+R1H=C4H4+H2		1.50E+13	0.0	0.0
75.	nC4H5=C2H2+R10C2H3V		1.00E+14	0.0	43900.0
76.	nC4H5+C2H2=C6H6#+R1H		1.90E+07	1.5	4200.0
77.	R10C2H3V+nC4H5=C6H6#+H2		2.80E-07	5.6	-1900.0
78.	C4H5-1s=R1H+C4H4		6.00E+13	0.0	50400.0
79.	C4H5-1s+R1H=C4H4+H2		2.00E+13	0.0	0.0
80.	2R10C2H3V=C4H6Z2		9.80E+14	-0.5	0.0
81.	C4H6Z2=C4H4+H2		2.50E+15	0.0	94700.0
82.	C2H4Z+R10C2H3V=C4H6Z2+R1H		7.40E+14	-0.7	8420.0
83.	C4H6Z2+C3H3=nC4H5+aC3H4		1.00E+13	0.0	22500.0
84.	C4H6Z2+R1H=nC4H5+H2		1.30E+06	2.5	12200.0
85.	C4H6Z2+R4CH3=nC4H5+CH4		7.00E+13	0.0	18500.0
86.	C4H6Z2+R10C2H3V=nC4H5+C2H4Z		5.00E+14	0.0	22800.0
87.	C4H6-12=C4H6Z2		2.50E+13	0.0	63000.0

88.	C4H6-12+R1H=R10C2H3V+C2H4Z	4.00E+11	0.0	0.0
89.	C4H6-12=C3H3+R4CH3	7.30E+14	0.0	75400.0
90.	C4H6-1=C4H6-12	2.50E+13	0.0	65000.0
91.	C4H6-1=C4H5-1s+R1H	7.70E+14	0.0	87900.0
92.	C4H6-1=>C3H3+R4CH3	3.00E+15	0.0	75800.0
93.	C4H6-1+R1H=R4CH3+aC3H4	3.20E+12	0.0	1700.0
94.	C4H6-1+R1H=H2+C4H5-1s	5.40E+04	2.5	-1900.0
95.	C4H6-1+R4CH3=CH4+C4H5-1s	1.50E+12	0.0	7100.0
96.	C6H5#+R1H(+M)=C6H6#(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	C6H6# Enhanced by 3 000E+00			
	Low pressure limit: $0.66000F+76 = 0.16300F+02$	0 70000F+	04	
	TRUE centering: 0 10000E+01 0 10000E+00	0.58500E+	03 0 6'	11305+04
97	C6H6#+B1H=C6H5#+H2	1 22F+08	2 0	15880 0
97.	C6H6#+BACH3=C6H5#+CHA	2 07E+00	30	13300.0
90. 00	C6U6#+R4Ch3=C0h3#+Ch4	2.07E+00	0.0	13300.0
99. 100		7.90E+11	0.0	0400.0
100.	CONO#+R9C2H=CONO#C2H+R1H	5.00E+13	0.0	15000.0
101.	COHO # + HC 4HD = COHD # + C4HOZZ	6.30E+11	0.0	15000.0
102.	C6H5#+C2H4Z=C6H6#+R10C2H3V	9.45E-03	4.5	4471.0
103.	C6H5#+C2H2=C6H5#C2H+R1H	4.00E+13	0.0	10100.0
104.	C6H5#+R10C2H3V=styrene	5.00E+12	0.0	0.0
105.	C6H5#=1C6H5	5.00E+13	0.0	72500.0
106.	1C6H5=>2C2H2+R9C2H	2.00E+13	0.0	51000.0
107.	C5H5#=1C5H5	1.00E+14	0.0	45500.0
108.	1C5H5=C3H3+C2H2	2.00E+13	0.0	50000.0
109.	C5H6#(+M) = C5H5#+R1H(+M)	5.09E+64	-0.8	84100.0
	Low pressure limit: 0.59000E-53 -0.19600E+02	0.10000E+	06	
110.	C5H5#=C2H2+C3H3	2.79E+79	-18.3	131000.0
111.	C5H6#+R1H=C5H5#+H2	6.67E+07	1.9	4259.0
112.	C5H6#+R1H=C3H5Y+C2H2	6.60E+14	0.0	12344.0
113.	C5H6#+R4CH3=C5H5#+CH4	3.11E+11	0.0	5500.0
114.	C5H6#+C3H3=C5H5#+aC3H4	8.00E+11	0.0	15100.0
115.	C5H6#+C3H3=C5H5#+pC3H4	8.00E+11	0.0	15100.0
116.	C5H6#+iC4H3=C5H5#+C4H4	1.60E+12	0.0	15100.0
117.	C5H6#+nC4H5=C5H5#+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	11100.0
118.	toluene=benzyl+R1H	2.09E+15	0.0	87510.0
119.	toluene=C6H5#+R4CH3	2.66E+16	0.0	97880.0
120.	toluene+R1H=C6H6#+R4CH3	5.67E+08	1.4	5650.0
121.	toluene+C3H3=benzyl+pC3H4	1.60E+12	0.0	15100.0
122.	toluene+nC4H5=benzvl+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	11100.0
122.	$t_0]u_ene+C5H5#=benzy]+C5H6#$	1 60E+11	0.0	15100.0
120.	$t_0]uene+C6H5#=benzy]+C6H6#$	7 90E+13	0.0	12000 0
121.	$t_0]u_ene+B1H=b_enzu]+H2$	2 92F+06	24	5810 0
120.	toluene+ $B4CH3$ =benzy1+ $CH4$	3 91F+00	2.7	6980 0
107	toluono+P10C2U2U-bongu1+C2U47	4 00E+12	0.0	8000.0
100	bongwi = CEUE#+COUO	4.00E+12	0.0	70000.0
120.	benzy1 = 0.0013 + 0.0012	0.00E+13	0.0	70000.0
129.	$\frac{Denzy1=>0.3n3+0.4n4}{DAGU2}$	2.00E+14	0.0	83600.0
130.	etcon5=benzy1+R4CH3	6.10E+15	0.0	75120.0
131.	etC6H5+R1H=C8H9#-1+H2	7.20E+08	1.5	6790.0
132.		2.43E+06	1.9	10300.0
133.	etC6H5+C6H5#=C6H6#+C8H9#-1	5.85E+10	0.0	3830.0
134.	C8H9#-1=C2H4Z+C6H5#	2.00E+13	0.0	35500.0
135.	styrene+K1H=C8H9#-1	1.32E+13	0.0	3260.0
136.	styrene+R1H=C6H5C2H2+H2	3.30E+05	2.5	9200.0
137.	styrene+R4CH3=C6H5C2H2+CH4	3.50E+13	0.0	15500.0
138.	C6H5C2H2+R1H=C6H5#C2H+H2	1.00E+13	0.0	0.0
139.	C6H5#C2H=>C6H5#+R9C2H	2.20E+16	0.0	98000.0
140.	stilbene+R1H=>C6H6#+C2H2+C6H5#	5.67E+08	1.4	5650.0
141.	2C5H5#=naphtalene+2R1H	2.00E+13	0.0	4000.0
142.	C6H5#+iC4H3=naphtalene	3.18E+23	-3.2	4230.0

Annexe A. Mécanisme simplifié de pyrolyse d'acétylène
143.	C6H5#+C4H4=naphtalene+R1H	3.30E+33	-5.7	25500.0
144.	benzyl+C3H3=>naphtalene+2R1H	6.00E+11	0.0	0.0
145.	C6H5C2H2+C2H2=naphtalene+R1H	1.60E+16	-1.3	6560.0
146.	indenyl+C5H5#=>phenanthrene+2R1H	4.30E+13	0.0	9710.0
147.	indene+R1H=indenyl+H2	1.08E+05	2.5	-1900.0
148.	indene+R1H=>benzy1+C2H2	1.20E+03	0.1	27600.0
149.	indene+R1H=ph#C3H4-1	5.80E+13	0.0	8100.0
150.	indene+R4CH3=indeny1+CH4	2.00E+11	0.0	7300.0
151.	indenyl=>C5H5#+C4H2	5.00E+13	0.0	74450.0
152.	indenyl+R1H=indene	1.00E+14	0.0	0.0
153.	indenyl+C3H3=>A2C2H-1+2R1H	6.00E+11	0.0	0.0
154.	indenyl+C3H3=>A2C2H-2+2R1H	6.00E+11	0.0	0.0
155.	phenanthrene=>naphtalene+C4H2	1.00E+11	0.0	89420.0
156.	phenanthrene=A2R5+C2H2	2.00E+11	0.0	89420.0
157.	- naphtyl1+C6H6#=pyrene+R1H+H2	1.00E+12	0.0	4970.0
158.	naphtyl1+C6H5#=>pyrene+H2	4.30E+37	-6.3	44870.0
159.	chrysene=>C4H2+phenanthrene	1.00E+11	0.0	89420.0
160.	chrysene=C2H2+pyrene	1.00E+11	0.0	89420.0
161.	antra=phenanthrene	7.94E+12	0.0	65000.0
162.	C6H5#+C3H3=indene	6.46E+12	0.0	0.0
163.	ph#C3H4-1=benzvl+C2H2	2.00E+13	0.0	30000.0
164.	benzvl+C2H2=>indene+R1H	6.91E+03	-1.9	-4250.0
165.	fulvene+B1H=C6H6#+B1H	3.00E+12	0.5	2000.0
166.	fulvene=C6H6#	5.62E+81	-19.4	121500.0
167.	fulvene=C6H5#+B1H	2.57E+97	-23.2	153470.0
168.	2C3H3=fulvene	1.26E+56	-12.6	23520.0
169	C3H3+C3H5Y=>fulvene+2B1H	3 26E+29	-5.4	3390 0
170	nC4H3+B10C2H3V=fulvene	4 00F+12	0.1	0.0
171	iC4H3+B10C2H3V=fulvene	1.00E+12	0.0	0.0
172	nC4H5+C2H2=fulvene+B1H	2 52E-09	-0.8	4412 0
TIZ .				
173	nC4H5+B9C2H=fulvene	4 00F+12	0.0	0.0
173. 174	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+B1H(+M)=styrene(+M)	4.00E+12 1.00E+14	0.0	0.0
173. 174.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000F+76 -0.16300F+02	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+	0.0	0.0
173. 174.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TRDE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+	0.0 0.0 0.0 04	0.0 0.0
173. 174.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14	0.0 0.0 04 03 0.6	0.0 0.0 1130E+04 78127_0
173. 174. 175.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtwl1+C2H47=A2R5H2+B1H	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0
173. 174. 175. 176.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13	0.0 0.0 -04 -03 0.6 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0
173. 174. 175. 176. 177.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 PENZYL B+B1H=EENZYL B*+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07	0.0 0.0 04 03 0.6 0.0 0.0 0.0 0.0 2 1	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0
 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+B1H	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11	0.0 0.0 04 03 0.6 0.0 0.0 0.0 0.0 2.1 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0
 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180 	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB++H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.1 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB henzyl+C6H6#=>BENZYLB+BENH	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=ET TM+H2+B1H</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TR0E centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H5#=>FLTHN+2R1H paphtyl1+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H ELTHN+B1H=ETTHN=1+H2</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 ELTYM+P1H=ETTYM=2+H2</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 2.23E+07	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=SENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H haphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 15843.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.97E+07	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 15843.0 0.0 220.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H FLTHN-2+P14-FLTHM	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 184. 185. 186. 187. 188. 189.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB*R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H5#=BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H fLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+C1H2=BGHIF+R1H FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H FLTHN-3+R1H=FLTHN	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 2.80E+22	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 15941.0 3987.0 15843.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TR0E centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H fLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H A2R5FLTHN</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 188. 189. 190. 191.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB*R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H A3R5=FLTHN	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TR0E centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H fLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H A3R5=FLTHN A3LR5=FLTHN</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 62862.0 62862.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+CH2=BGHIF+R1H FLTHN-3+CH2=CPCDFL+R1H A3R5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+13 8.51E+11 8.51E+11 8.51E+11 8.51E+11 8.51E+11 8.51E+12 8.51	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 62862.0 5202.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TR0E centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+CH2=BGHIF+R1H FLTHN-1+CH2=BGHIF+R1H FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+CH2=CPCDFL+R1H A3R5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H A1C2H)2+R1H=A2T1+R1H</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 5.20E+64 2.70E+76 5.02E+76	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 52202.0 58201.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195.	<pre>nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TR0E centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*=fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-1+CH2=BGHIF+R1H FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN A3LR5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H A2T1+R1H=naphtyl1 orack=11+B440T1+100</pre>	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 5.20E+64 2.70E+76 5.90E+61 4.40E	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0$	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 15843.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 5202.0 58201.0 36500.0 0201.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB*R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN A3LR5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H A2T1+R1H=naphtyl1 naphtyl1+R1H=A2T1+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 3.23E+07 3.23E+07 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 5.20E+64 2.70E+76 5.90E+61 4.40E-13 2.22E-07	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 5202.0 58201.0 36500.0 9261.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB*R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H A3CR5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H A2T1+R1H=naphtyl1 naphtyl1+R1H=A2T1+H2 phenanthrene+R1H=A3-1+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+11 1.32E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+13 8.51E+13 8.51E+11 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 220.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 52202.0 58201.0 36500.0 9261.0 15843.0
173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198.	nC4H5+R9C2H=fulvene styryl+R1H(+M)=styrene(+M) Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 styrene=C6H6#+C2H2 naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H A2R5H2=A2R5+H2 BENZYLB+R1H=BENZYLB*+H2 BENZYLB*fluorene+R1H benzyl+C6H5#=BENZYLB benzyl+C6H6#=>BENZYLB+R1H naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2 FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2 FLTHN-1+R1H=FLTHN FLTHN-3+R1H=FLTHN FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H A32R5=FLTHN A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H A2T1+R1H=naphtyl1 naphtyl1+R1H=A2T1+H2 phenanthrene+R1H=A3-1+H2 phenanthrene+R1H=A3-2+H2	4.00E+12 1.00E+14 0.70000E+ 0.58490E+ 2.40E+14 2.51E+12 4.70E+13 3.23E+07 4.00E+11 1.19E+13 1.20E+12 8.51E+11 1.39E+13 8.51E+11 3.23E+07 5.00E+13 1.87E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+13 3.23E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+11 1.32E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+12 8.51E+13 8.51E+11 1.32E+07 5.00E+13 3.80E+22 8.51E+12 8.52E+07 8.52	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	1112.0 0.0 0.0 0.0 1130E+04 78127.0 6200.0 61602.0 15843.0 12000.0 15941.0 3987.0 110.0 3987.0 15843.0 15843.0 0.0 3262.0 0.0 16881.0 62862.0 52202.0 58201.0 36500.0 9261.0 15843.0 15843.0

200.	phenanthrene+R1H=A3-4+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
201.	phenanthrene+R4CH3=A3-4+CH4		2.00E+12	0.0	15059.0
202.	phenanthrene+R10C2H3V=A3-4+C2H4Z		6.00E+11	0.0	12978.0
203.	A3-1+C2H2=A3R5+R1H		3.59E+22	-2.5	16161.0
204.	A3-1+R1H=A3-4+R1H		9.30E+58	-11.4	71103.0
205.	A3-1+C4H4=chrysene+R1H		9.90E+30	-5.1	21101.0
206.	A3-1+C6H6#=>BBFLTHN+H2+R1H		4.00E+11	0.0	4001.0
207.	A3-1+C6H5#=>BBFLTHN+2R1H		5.00E+12	0.0	0.0
208.	A3-1+R1H(+M)=phenanthrene(+M)		1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.40000+149 -	0.37505E+02	0.86190E+	02	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.14490E+	03 0.5	6328E+04
209.	A3-2+C2H2=A3C2H-2+R1H		1.03E+26	-3.4	22249.0
210.	A3-2+R1H=phenanthrene		2.15E+19	-1.6	1699.0
211.	A3-2+C4H4=chrysene+R1H		9.90E+30	-5.1	21101.0
212.	A3-2+C6H5#C2H=DBAHA3L+R1H		8.51E+11	0.0	3987.0
213.	A3-3+C2H2=A3C2H-3+R1H		1.03E+26	-3.4	22249.0
214.	A3-3+R1H=phenanthrene		2.15E+19	-1.6	1699.0
215.	A3-3+C4H4=BAA3L+R1H		9.90E+30	-5.1	21101.0
216.	A3-4+C2H2=A3C2H-4+R1H		3.40E+12	0.3	19701.0
217.	A3-4+C2H2=pyrene+R1H		1.87E+07	1.8	3262.0
218.	A3-4+C6H6#=>BEPYR+H2+R1H		8.51E+11	0.0	3987.0
219.	A3-4+R1H(+M)=phenanthrene(+M)		1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.21000+140 -	0.34803E+02	0.76990E+	02	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.17140E+	03 0.4	9928E+04
220.	pvrene+R1H=A4-1+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
221.	pvrene+R1H=A4-2+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
222.	pvrene+R1H=A4-4+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
223.	A4-1+C2H2=CPCDA4+B1H		3.80E+22	-2.5	16881.0
224.	A4-1+B1H=pyrene		5.00E+13	0.0	0.0
225.	A4-1+C6H5#=>TNA4+2R1H		5.00E+12	0.0	0.0
226.	A4-1+C6H6#=>TNA4+H2+R1H		4.00E+11	0.0	4001.0
227.	A4-2+C2H2=A4C2H-2+B1H		1.26E+29	-4.2	24462.0
228	A4-2+B1H=pyrene		5 00E+13	0.0	0.0
229.	A4-4+C2H2=CPCDA4+B1H		3.80E+22	-2.5	16881.0
230.	A4-4+R1H=pvrene		5.00E+13	0.0	0.0
231.	A2R5+R1H=A2R5-1+H2		3.23E+07	2.1	19801.0
232.	A2B5+B1H=A2B5-3+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
233.	A2R5+B1H=A2R5-4+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
234.	A2R5+R1H=A2R5-5+H2		3.23E+07	2.1	15843.0
235	$\Delta 2B5 - 1 + B1H = \Delta 2B5$		1 24F+33	-5.7	8910.0
236	A2R5 - 3 + B1H = A2R5		1 15E+32	-5.4	8461 0
237.	A2R5-4+R1H=A2R5		1.15E+32	-5.4	8461.0
238.	A2R5-5+R1H=A2R5		1.15E+32	-5.4	8461.0
239	$\Delta 2B5 - 1 + C2H2 = \Delta 2B5E - 1 + B1H$		1 12E+26	-3.4	20869 0
200.	$\Delta 2B5 - 3 + C2H2 = \Delta 2B5E - 3 + B1H$		1 12E+26	-3.4	20869 0
240. 241	A2R5 - 4 + C2H2 = A2R5E - 4 + R1H		1 125+26	-3.4	20000.0
242	$\Delta 2R5 - 5 + C2H2 = \Delta 2R5E - 5 + B1H$		2 50F-09	6.6	8850.0
242.	A2R5F-3+B1H=A2R5F34+H2		3 23F+07	2 1	15843 0
240.	A2R5E - A + B1H = A2R5E A5 + H2		3.23E+07	2.1	158/3 0
244.	A2R5E - 4 + R1H = A2R5E + 3 + H2		3.23E+07	2.1	158/3 0
240.	$A \ge B = F + B + H = A \ge B = F = A = A \ge B = F = A \ge B = A \ge B = B = A \ge B = B = B = B = B = B = B = B = B = B$		3.23E+07	2.1	158/3 0
240. 247	$\Delta 2B5E34+C2H2=A3LB5*$		1 875+07	2.1 1 Q	3262 0
248	A2R5F43+C2H2=A3LR5*		1 875+07	1 8	3262.0
270. 240	A2R5F45+C2H2=A2R5-7*		1 87F±07	1 Q	3202.0
250	A2R5E54+C2H2=A3R5-10*		1 875+07	1 8	3262.0
250.	henanthrene+B9C2H=13C2H-1+B1H		5 008+13	0.0	0202.0
201.	A3C2H-4+B1H=pyrana+B1H		4 20F+27	-4 0	10001 0
202. 252	A2C2H-23+C2H2=A3I-1		1.205+21 4 67F+06	-τ.∠ 1 Ω	3080 V
255.	antra+B1H=A3I - 1+H2		3 23F+07	1.0 2 1	15843 0
201.	anora intii non riik		0.200.01	2 · 1	10010.0

Annexe A. Mécanisme simplifié de pyrolyse d'acétylène

255.	naphtyl2+C4H2=A3L-2	4.67E+06	1.8	3262.0	
256.	antra+R1H=A3L-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
257.	A3L-1+C2H2=A3LR5+R1H	3.59E+22	-2.5	16161.0	
258.	A3L-1+R1H=antra	2.15E+19	-1.6	1699.0	
259.	A3L-1+C4H4=BAA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0	
260.	A3L-2+C2H2=A3LE-2+R1H		1.03E+2	6 -3.4	22249.0
261.	A3L-2+R1H=antra	2.15E+19	-1.6	1699.0	
262.	A3L-2+C4H4=BAA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0	
263.	A3LR5*+R1H=A3LR5	5.00E+13	0.0	0.0	
264.	A3R5-7*+R1H=A3R5	5.00E+13	0.0	0.0	
265.	A3R5-10*+R1H=A3R5	5.00E+13	0.0	0.0	
266.	A3LR5=A3R5	8.51E+12	0.0	62862.0	
267.	CPCDFL+R1H=CPCDFL*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
268.	CPCDFL*+C2H2=CPBFL+B1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
269	1^{-1} 1	1 00F+14	0.0	0.0	
200.	L_{OV} pressure limit: 0.66000F+76 -0.16300F+02	0 29290F+	0.0	0.0	
	TRUE centering: 0.10000E+01 0.10000E+02	0.58490F+	02 0 61	1305+04	
270	$1101 \text{ centering.} \qquad 0.10000101 0.10000100 \\ 110214 \pm 10212 = nonhtul 1$	2 00F+72	-17 7	36600 0	
270.	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	2.00E+72	_1 6	26001.0	
271.	A1C2H + CCH2 + a1C2H / 2 + R1H	4.00E+29	-4.0	20001.0	
272.	A1C2H $+$ +COHO#-phenanchiene+Kin	4.195+04	2.1	3513.0	
213.	A102n + CONS + C2n = pyrene + R1n	0.51E+11	0.0	3987.0	
274.		2.50E+14	0.0	16001.0	
275.	C6H5#C2H+R4CH3=A1C2H*+CH4	1.6/E+12	0.0	15057.0	
276.	naphtalene+A1C2H*=BAA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0	
277.	naphtalene+A1C2H*=chrysene+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0	
278.	A2C2H-1+A1C2H*=BAPYR+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0	
279.	C6H5#C2H+R9C2H=A1C2H)2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0	
280.	A1C2H)2+R1H=naphtyl1	4.00E+75	-18.1	34500.0	
281.	A2C2H-2*+C2H2=A3-1	2.00E+72	-17.7	36600.0	
282.	A2C2H-2*+R1H(+M)=A2C2H-2(+M)	1.00E+14	0.0	0.0	
	Low pressure limit: 0.38000+128 -0.31434E+02	0.78240E+	02		
	TROE centering: 0.20000E+00 0.12280E+03	0.47840E+	03 0.54	119E+04	
283.	A2C2H-2+R1H=A2C2H-2*+H2	2.50E+14	0.0	16001.0	
284.	A2C2H-2+R1H=A2C2H-23+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
285.	naphtyl2+C6H5#C2H=BAA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0	
286.	2indenyl=>BAA3L+2R1H	1.00E+12	0.0	7999.0	
287.	A3LE-2S+C2H2=BAA3L-12	1.87E+07	1.8	3262.0	
288.	A3LE-2+R1H=A3LE-2S+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
289.	BAPYR+R1H=BAPYR*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
290.	BAPYR+R4CH3=BAPYR*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
291.	BAPYR+R10C2H3V=BAPYR*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
292.	BAPYR+R1H=BAPYR-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
293.	BAPYR+R4CH3=BAPYR-2+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
294.	BAPYR+R10C2H3V=BAPYR-2+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
295.	BAPYR*+C2H2=ANTHAN+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
296.	BAPYR-2+C2H2=ANTHAN+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
297.	BAPYR*+R1H=BAPYR	5.00E+13	0.0	0.0	
298.	BAPYR-2+R1H=BAPYR	5.00E+13	0.0	0.0	
299.	CRYSN-4+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
300.	CRYSN-5+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
301.	CRYSN-4+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0	
302.	CRYSN-5+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0	
303	A4C2H-2*+C2H2=BAPYR*	1.87E+07	1.8	3262.0	
304	chrysene+R1H=CRYSN-1+H2	3.23E+07	2.1	15822.0	
305	chrysene+R1H=CRYSN-4+H2	3.23E+07	2.1	15822.0	
306	chrvsene+R4CH3=CRYSN-4+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
307	chrysene+B10C2H3V=CRYSN-4+C2H47	6.00E+11	0.0	12978 0	
308	chrysene+B1H=CRYSN-5+H2	3.23E+07	2 1	15822 0	
309	chrysene+B4CH3=CBYSN-5+CH4	2.00E+12	0 0	15059 0	
	,				

	abmuc am a + D100002W - ODVOW - E + COUA7	6 005+11	0 0	10070 0
010.		0.00E+11	0.0	12978.0
311.	A4C2H-2+K1H=A4C2H-2*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
312.	CPCDA4+R1H=CPCDA4*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
313.	CPCDA4*+C2H2=DCPA4+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0
314.	phenanthrene+C6H5#=>BEPYR+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
315.	BEPYR*+R1H=BEPYR	5.00E+13	0.0	0.0
316.	BEPYR*+C2H2=BGHIPE+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
317.	BEPYR+R1H=BEPYR*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
318.	BEPYR+R4CH3=BEPYR*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
319	BEPYB+B10C2H3V=BEPYB*+C2H47	6 00E+11	0 0	12978 0
320	A3-9+C6H5#=>BBFLTHN+2B1H	5 00E+12	0.0	0.0
301	A3-0+C6H6#=>BBFI THN+H2+B1H	4 00E+11	0.0	4001 0
200	A2-0+D1H=nhononthnono	$-1.00E^{+11}$	-1.6	4001.0
322.		2.15E+19	-1.6	1699.0
323.	BBFLIHN+K1H=BBFLIHN*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
324.	BBFLTHN*+C2H2=INA4+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
325.	phenanthrene+R1H=A3-9+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
326.	naphtalene+naphtyl2=>BKFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0
327.	naphtalene+naphtyl1=>BKFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0
328.	naphtyl1+naphtyl2=>BKFLTHN+2R1H	5.00E+12	0.0	0.0
329.	BGHIPE+R1H=BGHIPE*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
330.	BGHIPE+R4CH3=BGHIPE*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
331.	BGHIPE+R10C2H3V=BGHIPE*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
332	BCHTPE*+C2H2=CORONEN+R1H	1 87E+07	1.8	3262 0
333	nanhtalene+B1H=nanhtyl1+H2	3 23F+07	2 1	15843 0
224	napitalene + RIR = napity = 1 + RR	0.20E-07	2.1	15050.0
225	napitalene + n40n0 - napitty 11 + 014	2.00E+12	0.0	10039.0
335.		0.00E+11	0.0	12978.0
336.	naphtyl1+R1H(+M)=naphtalene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.38000+128 -0.31434E+02	0.78240E+	02	
	TRUE centering: 0.20000E+00 0.12280E+03	0.47840E+	03 0.5	4119E+04
337.	C6H5#+nC4H3=naphtyl2+R1H	1.84E+72	-16.1	57632.0
338.	naphtalene+R1H=naphtyl2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
339.	naphtalene+R4CH3=naphtyl2+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
340.				
	naphtalene+R10C2H3V=naphty12+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
341.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphty12+C2H4Z naphty12+R1H(+M)=naphtalene(+M)</pre>	6.00E+11 1.00E+14	0.0 0.0	12978.0 0.0
341.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+	0.0 0.0	12978.0 0.0
341.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+	0.0 0.0 02 03 0.5	12978.0 0.0
341. 342.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45	0.0 0.0 02 03 0.5 -7.9	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0
341. 342. 343.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33	0.0 0.0 02 03 0.5 -7.9 -5.9	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0
341. 342. 343. 344.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TR0E centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09	0.0 0.0 02 03 0.5 -7.9 -5.9 6.4	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0
 341. 342. 343. 344. 345. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H4=phenapthrene+B1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30	0.0 0.0 02 03 0.5 -7.9 -5.9 6.4 -5 1	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101 0
 341. 342. 343. 344. 345. 346 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5#</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01	0.0 0.0 02 03 0.5 -7.9 -5.9 6.4 -5.1	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5#</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26	0.0 0.0 02 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 0.0 20231.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 248. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H paphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H paphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26	0.0 0.0 03 0.5 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 0.0 20231.0 24231.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H haphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36	0.0 0.0 02 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.9	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 0.0 20231.0 34631.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2 R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52	0.0 0.0 02 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.9 -11.8	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 0.0 20231.0 34631.0 17660.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30	0.0 0.0 02 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.9 -11.8 -5.1	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 0.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ -5.1\end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+benzyl=BENZNAP</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+benzyl=BENZNAP naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+H2</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0
 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H5#C2H=chrysene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5#</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 356. 357.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 356. 357. 358.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 356. 357. 358. 359.	<pre>naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H</pre>	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 355. 355. 355	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: $0.95000+130 - 0.32132E+02$ TROE centering: $0.87000E+00 0.49270E+03$ naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#C2H=chrysene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H A2CH3-2+R1H=A2CH2-2+H2	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11 3.98E+02	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 3.4 \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0 3119.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 355. 355. 355	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: $0.95000+130 - 0.32132E+02$ TROE centering: $0.87000E+00 0.49270E+03$ naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H A2CH3-2+R4H=A2CH2-2+H2 A2CH3-2+R4H=A2CH2-2+CH4	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11 3.98E+02 1.58E+12	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ -7.9\\ -5.9\\ 6.4\\ -5.1\\ 4.0\\ -3.4\\ -5.9\\ -11.8\\ -5.1\\ -5.1\\ 0.0\\ 0.0\\ -6.3\\ 0.0\\ 4.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 0.0\\ 3.4\\ 0.0\\ \end{array}$	12978.0 0.0 6520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0 3119.0 10930.0
341. 342. 343. 344. 345. 344. 345. 347. 348. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 355. 356. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 366. 367. 366. 367. 37. 37. 37. 37. 37.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: $0.95000+130 - 0.32132E+02$ TROE centering: $0.87000E+00 0.49270E+03$ naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H A2CH3-2+R1H=A2CH2-2+CH4 A2CH3-2+R1H=naphtalene+CH3	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11 3.98E+02 1.58E+12 1.20E+13	0.0 0.0 0.0 0.0 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.1 -5.1 0.0 0.0 -6.3 0.0 4.0 0.0 0.0 3.4 0.0	12978.0 0.0 0520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0 3119.0 10930.0 5148.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 355. 355. 355. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 362.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: $0.95000+130 - 0.32132E+02$ TROE centering: $0.87000E+00 0.49270E+03$ naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2 naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H A2CH3-2+R1H=A2CH2-2+CH4 A2CH3-2+R1H=naphtalene+R4CH3 indowul+C2H2=A2CH2-2	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11 3.98E+02 1.58E+12 1.20E+13 5.00E+14	0.0 0.02 0.03 0.53 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.1 -5.1 0.0 0.0 -6.3 0.0 4.0 0.0 0.0 3.4 0.0	12978.0 0.0 0520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0 3119.0 10930.0 5148.0 10227.0
341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 355. 355. 355. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 362. 363.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M) Low pressure limit: $0.95000+130 - 0.32132E+02$ TROE centering: $0.87000E+00 0.49270E+03$ naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C4H4=antra+R1H naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2 naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C6H5#=>pyrene+R1H naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5# naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H A2CH2-2+R1H=A2CH3-2 A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H A2CH3-2+R1H=A2CH2-2+CH4 A2CH3-2+R1H=naphtalene+R4CH3 indenyl+C2H2=A2CH2-2	6.00E+11 1.00E+14 0.78660E+ 0.11790E+ 6.50E+45 1.80E+33 9.60E-09 9.90E+30 1.00E-01 1.01E+26 1.70E+36 3.05E+52 9.90E+30 9.90E+30 1.19E+13 1.00E+12 4.30E+37 8.51E+11 1.00E-01 1.20E+12 1.00E+14 4.00E+11 3.98E+02 1.58E+12 1.20E+13 5.00E+11 5.00E+11	0.0 0.02 0.03 0.53 -7.9 -5.9 6.4 -5.1 4.0 -3.4 -5.9 -11.8 -5.1 0.0 0.0 -6.3 0.0 4.0 0.0 0.0 3.4 0.0 0.0 0.0 3.4 0.0 0.	12978.0 0.0 0520E+04 55501.0 19701.0 8621.0 21101.0 20231.0 34631.0 17660.0 21101.0 21101.0 21101.0 220.0 4970.0 4970.0 44870.0 3987.0 0.0 15941.0 0.0 13900.0 3119.0 10930.0 5148.0 10337.0

Annexe A	l . 1	Mécan	isme	sim	olifié	de	pyrol	vse	d'ac	étvlèi	1e
							1/	•/		•/	

365.	naphtalene+R9C2H=A2C2H-2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
366.	A2C2H-1+R1H=A2R5+R1H	1.00E+40	-7.8	21001.0
367.	phenanthrene+A1C2H*=DBAHA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
368.	BAA3L+R1H=BAA3L-4+H2	3.23E+09	2.1	15843.0
369.	BAA3L+R1H=BAA3L-6+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
370.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-6+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
371.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-6+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
372.	BAA3L+R1H=BAA3L-9+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
373.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-9+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
374.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-9+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
375.	BAA3L+R1H=BAA3L-12+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
376.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-12+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
377.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-12+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
378.	BAA3L-4+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
379.	BAA3I6+R1H=BAA3I.	5.00E+13	0.0	0.0
380.	BAA3I - 9 + B1H = BAA3I.	5.00E+13	0.0	0.0
381	BAA3I - 12 + B1H = BAA3I	5 00E+13	0 0	0.0
382	BAA3L-4+C2H2=BAPYB+B1H	1 87E+07	18	3262 0
383	BAA3I - 9 + CAHA = DBAHA3I + B1H	9 90F+30	-5 1	21101 0
38/	A3C0H-0+B1H=A3C0H-0D+H0	3 235+07	2 1	158/3 0
385	A3C2H - 2 + R1H = A3C2H - 2 + H2	3 23E+07	2.1	158/3 0
305.	$A_{2}C_{2}I_{2}+R_{1}I_{4}-A_{2}C_{2}I_{2}+I_{2}$	3.23E+07	2.1	15943.0
207	A3C2II - 3 + RIII - A3C2II - 3 + HZ	1 97E+07	2.1	10040.0
301.	ABC2H-2P+C2H2=BAABL-9	1.87E+07	1.0	3262.0
388.	A3C2H-2*+C2H2=CRYSN-1	5.60E+05	2.3	3260.0
389.	A3C2H-3*+C2H2=BAA3L-6	5.60E+05	2.3	3260.0
390.	CRYSN-1+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0
391.	C4H4+C2H2=C6H6#	4.47E+11	0.0	30114.0
392.	2C4H4=C8H8	4.37E+10	0.0	18400.0
393.	C5H6#+R10C2H3V=C5H5#+C2H4Z	6.00E+12	0.0	0.0
394.	iC4H3+R1H=C4H4	5.30E+46	-10.7	9271.0
395.	C4H4=C4H2+H2	1.26E+15	0.0	94701.0
396.	aC3H4+C3H3=C6H6#+R1H	1.40E+12	0.0	10000.0
397.	pC3H4+C3H3=C6H6#+R1H	1.40E+12	0.0	10000.0
398.	1C5H5+R1H=C5H6#	1.00E+14	0.0	0.0
399.	A2CH2-2+C3H3=>antra+2R1H	4.00E+11	0.0	13900.0
400.	C8H9#-1+R1H=styrene+H2	1.80E+12	0.0	0.0
401.	C8H9#-1+R4CH3=styrene+CH4	1.10E+12	0.0	0.0
402.	styrene+R1H=styryl+H2	2.50E+14	0.0	15991.0
403.	styrene+R4CH3=styryl+CH4	2.07E+00	3.9	13300.0
404.	styryl+C2H2=naphtalene+R1H	2.10E+15	-1.1	5997.0
405.	styrene=C6H5C2H2+R1H	1.30E+44	-8.4	125322.0
406.	styryl+R4CH3=>indene+2R1H	5.00E+13	0.0	0.0
407.	C6H5C2H2+R4CH3=>indene+2R1H	5.00E+13	0.0	0.0
408.	C8H9#-1+R1H=etC6H5	3.60E+13	0.0	0.0
409.	2indenyl=>chrysene+2R1H	1.00E+12	0.0	7994.0
410.	2indenyl=>BGHIF+2H2	8.30E+38	-6.3	44767.0
411.	stilbene+R1H=DPETE*+H2	2.19E+08	1.8	2998.0
412.	stilbene+R4CH3=DPETE*+CH4	3.10E+11	0.0	5493.0
413.	stilbene+R10C2H3V=DPETE*+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4084.0
414.	DPETE*=phenanthrene+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
415.	DPETE*+R1H=stilbene	1.17E+33	-5.6	8754.0
416.	styrene+C6H5#=stilbene+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
417.	C6H5C2H2+C6H5#=stilbene	3.90E+38	-7.6	12893.0
418.	C6H5C2H2+C6H6#=stilbene+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
419.	C8H8=C6H6#+C2H2	6.31E+13	0.0	53500.0
420.	ph#C4H4=styrene+R9C2H	2.00E+14	0.0	57000.0
421.	C10H9=ph#C4H4	2.50E+14	0.7	41800.0
422.	C10H10+R1H=C10H9+H2	2.00E+05	2.5	2500.0
423.	naphtalene+R1H=C10H9	5.00E+14	0.0	5000.0
	-			

Annexe A .	Mécanisme	simplifié	de pyrolyse	d'acétylène
--------------	-----------	-----------	-------------	-------------

424	. benzyl+C3H3=C10H10	1.00E+10	0.0	0.0
425	. C10H9+R1H=C10H10	1.00E+14	0.0	0.0
426	5. 2C4H4=styrene	1.80E+20	-1.9	40197.0
427	. nC4H5+C4H4=styrene+R1H	3.16E+11	0.0	596.1
428	3. C6H5#+C2H2=styryl	7.90E+51	-12.4	17758.0
429	. C6H5#+C2H4Z=styrene+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
430	. C6H5#+C4H6Z2=styrene+R10C2H3V	3.20E+11	0.0	1903.0
431	. C6H5#+C4H4=styrene+R9C2H	4.00E+13	0.0	19870.0
432	2. C6H5#+C4H4=C6H5#C2H+R10C2H3V	3.20E+11	0.0	1352.0
433	3. C6H5#+C4H6Z2=>indene+R4CH3	1.42E+13	0.0	278.0
434	. C6H5#+C4H6Z2=>naphtalene+H2+R1H	5.00E+11	0.0	2987.0
435	. C6H5#+C4H2=C6H5#C2H+R9C2H	2.00E+13	0.0	21857.0
436	6. C6H5#+C2H2=C6H5C2H2	9.90E+41	-9.3	15715.0
437	7. C5H5#+C3H3=>styryl+R1H	3.00E+35	-7.2	8413.0
438	3. C5H5#+C3H3=>styrene	1.00E+13	0.0	8294.0
439	. styryl+C4H2=>A2R5+R1H	1.60E+16	-1.3	5365.0
440	. styryl+C6H5#C2H=>pyrene+H2+R1H	1.10E+24	-2.9	15916.0
441	. styryl+A1C2H*=>pyrene+2R1H	6.00E+17	0.0	46943.0
442	2. A2C2H-23+styryl=>BAPYR+2R1H	6.00E+17	0.0	46943.0
443	3. C6H6#+C4H4=C10H10	4.47E+11	0.0	30114.0
444	. C5H6#+C5H5#=>indene+R4CH3	7.86E-01	3.1	5729.0

ANNEXE B

Comparaisons des résultats des simulations des mécanismes d'origine et simplifié

Les résultats des simulations réalisées avec le mécanisme de Bensabath (2017) et le mécanisme simplifié sont présentés sur les figures B.1 et B.2. Les graphiques montrent la somme des fractions massiques des 16 HAP de l'US EPA, les fractions molaires de l'acétylène, du dihydrogène, du vinylacétylène et du benzène en régime permanent dans les conditions opératoires du tableau B.1.

La valeur de la tolérance absolue pour la simplification a été fixée à 1.10^{-4} pour toutes les espèces. Or, cette valeur est trop élevée pour pouvoir reproduire correctement les résultats du mécanisme de base pour certains HAP qui sont produits en très faible quantité. Cependant, cela ne pose pas de problème particulier tant que la quantité totale générée des 16 HAP de l'US EPA soit reproduite correctement, puisque c'est la détermination de cette dernière qui est un des objectifs ciblés.

La simplification a été réalisée en réacteur parfaitement agité mais des simulations en réacteur piston sont aussi effectuées pour la comparaison.

Les résultats montrent que le mécanisme simplifié reproduit correctement les résultats du mécanisme détaillé en réacteur parfaitement agité et en réacteur piston pour les hydrocarbures légers cibles. L'écart relatif en régime permanent est inférieur à 20 %.

Pour ce qui est des HAP, l'écart relatif entre les deux mécanismes sur la somme globale des 16 HAP est toujours inférieur à 10 % en réacteur parfaitement agité et elle peut monter à 20 % en réacteur piston.

Simulation	Pression	Température	Temps de passage	Simulation	Pression	Température	Temps de passage
_	Pa	°C	S	_	Pa	°C	s
1	300	850	0,5	17	8000	850	0,5
2	300	850	1	18	8000	850	1
3	300	850	2	19	8000	850	2
4	300	850	3	20	8000	850	3
5	300	900	0,5	21	8000	900	0,5
6	300	900	1	22	8000	900	1
7	300	900	2	23	8000	900	2
8	300	900	3	24	8000	900	3
9	300	950	0,5	25	8000	950	0,5
10	300	950	1	26	8000	950	1
11	300	950	2	27	8000	950	2
12	300	950	3	28	8000	950	3
13	300	1100	0,5	29	8000	1100	0,5
14	300	1100	1	30	8000	1100	1
15	300	1100	2	31	8000	1100	2
16	300	1100	3	32	8000	1100	3

Annexe B. Comparaisons des résultats des simulations des mécanismes d'origine et simplifié

TABLEAU B.1 – Conditions opératoires des simulations



 $\label{eq:FIGURE B.1-Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse détaillé et simplifié - réacteur parfaitement agité et conditions opératoires du tableau B.1$



FIGURE B.2 – Comparaison entre les résultats des simulations du mécanisme de pyrolyse détaillé et simplifié - réacteur piston et conditions opératoires du tableau B.1

Annexe C

Étalonnage des dispositifs d'analyse

C.1 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse en ligne

L'étalonnage des composés légers a été réalisé à laide des bouteilles étalons dont les compositions sont montrées dans le tableau C.1. Les droites d'étalonnage obtenues pour les différents composés sont montrées sur la figure C.1, la valeur de la pression dans les boucles d'échantillonnage est précisée.

Bouteille étalon A1				
Composé	Fraction molaire $(\%)$			
Méthane	5			
Éthylène	5			
1,2- butadiène	$0,\!5$			
Propyne	$0,\!5$			
Éthylacétylène	1			
Isoprène	$0,\!1$			
Benzène	$0,\!05$			
Toluène	$0,\!02$			
Hélium	$87,\!83$			
Boutei	lle étalon A2			
Composé	Fraction molaire $(\%)$			
Méthane	3			
Éthane	1			
Éthylène	2			
Acétylène	0.5			
Hydrogène	5			
Argon	88,45			

TABLEAU C.1 – Solutions étalons pour les anlayses en ligne



FIGURE C.1 – Droites d'étalonnage des composés légers

C.2 Étalonnage des dispositifs en différé

C.2.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'étalonnage des HAP par GC-MS a été effectué à l'aide d'une bouteille étalon contenant les 16 HAP de l'US EPA (référence CRM 48743 de la société Merck). Sa composition est présentée dans le tableau C.2.

Composé	Concentration $(g.ml^{-1})$	Composé	Concentration $(g.ml^{-1})$
Acénapthène	1000	Chrysène	100
Acénaphtylène	2000	Dibenz[a,h]anthracène	200
Anthracène	100	Fluoranthène	200
Benz[a]anthracène	100	Fluorene	200
Benzo[a]pyrène	100	Indéno[1,2,3]-cd]pyrène	100
Benzo[b]fluoranthène	200	Naphtalène	1000
Benzo[k]fluoranthène	100	Phenanthrène	100
Benzo[g,h,i]perylène	200	Pyrène	100

TABLEAU C.2 – Composition de la solution étalon pour l'analyse des HAP

C.2.2 Hydrocarbures condensables

L'étalonnage des condensables a été réalisé à l'aide d'une solution mère préparée à partir de 25 μ L de chaque composé dans 10 mL de disulfure de carbone. À partir de cette solution, cinq niveaux de concentrations ont été obtenus pour chaque composé pour établir les droites d'étalonnage. Ces dernières sont présentées sur la figure C.2.



FIGURE C.2 – Droites d'étalonnage des condensables

Annexe D

Protocoles opératoires

D.1 Campagnes expérimentales menées sur le pilote HAPPY-END

Afin de simplifier la lecture de cette section, le schéma de l'installation HAPPY-END est rappelé sur la page suivante. Toutes les manipulations commencent par la mise en place des dispositifs nécessaires, par exemple ajout ou pas de piège cryogénique. Ensuite, la pompe procédé est mise en route et un vide complet est réalisé; pour cela la vanne VR de régulation est ouverte à 100 %. Une fois le vide atteint (les capteurs de pression affichent 0 Torr), la pompe est arrêtée et il faut s'assurer qu'il n'y a pas de remontée brutale de la pression, ce qui serait un signe de fuite dans le montage. Le four est ensuite allumé et la température de travail souhaitée est fixée. Une fois que la température désirée est atteinte, la pression de travail est fixée sur l'automate et la pompe procédé est allumée. Une injection d'azote pur au débit total de travail est réalisée. Les protocoles opératoires varient ensuite en fonction du type d'expérience réalisée.

D.1.1 Protocole opératoire des analyses en ligne

Lorsque les expériences visant à analyser les espèces gazeuses légères sont réalisées, le piège cryogénique n'est pas utilisé et le flux sortant du four est relié à l'entrée du CPG. Les étapes préliminaires présentées ci-dessus sont effectuées, avec en plus l'ouverture des vannes XV3 et VM7, et l'allumage de la pompe du CPG lors de la mise sous vide du banc. Cela permet de faire en parallèle le vide dans les boucles d'échantillonnage du CPG grâce aux deux pompes. Pour rappel, les vannes CPG V4 et CPG V5 délimitant l'entrée et la sortie du CPG sont ouvertes par défaut. Une fois que la pression affichée par le capteur PT3 est de 0 mbar, l'électrovanne XV3 est fermée et l'étape de montée en température du four et d'injection d'azote peut être réalisée. Lorsque la pression se stabilise, l'azote est coupé et l'acétylène est injecté. L'électrovanne XV3 est alors ouverte et la vanne manuelle VM7 est fermée afin de faire le remplissage des boucles d'échantillonnage. La régulation de la pression dans ces dernières se fait uniquement grâce à la vanne à pointeau VM6.



FIGURE 3.1 – Schéma de l'installation HAPPY-END (répétée de la page 71)

Au bout d'une quinzaine de minutes, la méthode d'analyse du CPG est programmée. Le CPG passe alors à l'étape de *pre-run* (tableau D.1), pendant laquelle les vérification des débits des différents gaz (gaz vecteurs, gaz utilisés pour la flamme du FID etc.) et de la température des détecteurs et des colonnes sont réalisées.

Étape	Temps (\min)	Vanne	Événement
Pre-run	-1,83 -1.82	CPGV5 CPGV4	Fermeture
	0 0,01	CPGV1 CPGV2	Passage en mode ON Passage en mode ON
Run	$0,02 \\ 1 \\ 5 \\ 5,5$	CPGV5 CPGV4 CPGV1 CPGV2	Ouverture Ouverture Passage en mode OFF Passage en mode OFF

TABLEAU D.1 – Position des vannes du CPG lors d'une analyse

Le temps t = 0 correspond au début de l'acquisition. Les événements ayant lieu avant le début de l'analyse ont donc lieu à des temps négatifs. Une fois l'étape de *pre-run* finie, la pression exacte donnée par le capteur PT3 est notée, la méthode d'analyse est lancée et la vanne XV3 est fermée. Commence alors l'étape de *run* et l'action des vannes présentées dans le tableau D.1. Les vannes CPGV1 et CPGV2 passent en position ON et leur contenu est poussé dans les colonnes de séparation. Lorsque les composés légers d'intérêt ont fini de traverser les colonnes C1 et C3, les vannes CPGV1 et CPGV2 passent en mode OFF afin de réaliser un *backflush*. Cela permet d'éviter le passage des composés les plus lourds dans les autres colonnes pour ne pas les endommager. Un schéma du CPG en mode « analyse » (CPGV1 et CPGV2 en mode ON) est présenté sur la figure D.1. L'évolution de la température dans les colonnes lors de l'analyse est présentée dans la figure D.2.



FIGURE D.1 – Schéma de fonctionnement du CPG en mode analyse



FIGURE D.2 – Évolution de la température du four du CPG en ligne

Une fois que l'analyse est lancée et si d'autres expériences ne sont pas en cours, comme par exemple la quantification du pyrocarbone formé (cf chapitre 3, section 3.2.3.3), le four est éteint, la pompe CPG est éteinte, l'acétylène est coupé et le milieu est inerté avec de l'azote. L'azote et la pompe procédé sont coupés lorsque la température du four descend en dessous de 500 °C. Le four est alors nettoyé (cf section D.1.4).

D.1.2 Protocole opératoire des analyses en différé

Le protocole opératoire pour le piégeage des composés gazeux nécessite la mise en place du piège cryogénique dans le montage. Pour cela, le Dewar rempli d'azote liquide et contenant le piège est placé en sortie du réacteur et les étapes préliminaires présentées au début de cette annexe sont effectuées. Étant donné qu'aucune analyse CPG n'est réalisée, la vanne XV3 reste fermée. Une fois que la pression devient stable lors de l'injection d'azote, ce dernier est coupé et l'acétylène est injecté. Une pyrolyse est alors réalisée pendant le temps désiré. Lorsque l'expérience est finie, le four est éteint, l'acétylène coupé, et de l'azote est injecté pour inerter le système. Une fois la température du four descendue en dessous de 500 °C, l'azote et la pompe procédé sont coupés. Le piège est alors débranché, ouvert puis rincé avec un volume connu de DCM afin de dissoudre les produits de la pyrolyse dans ce solvant. Le tout est versé dans un flacon qui est fermé avec un bouchon et scellé avec du parafilm afin de garantir l'étanchéité et éviter l'évaporation du DCM. Le flacon est pesé puis mis au frais, à une température de 0 °C. Le four est ensuite nettoyé (cf. section D.1.4).

Les analyses des composés piégés sont ensuite réalisées par Mme Juliette Kunz-Iffli du département ASTEC de l'INRS. Elles permettent de déterminer, d'une part, les concentrations massiques des 16 HAP de l'US EPA par GC-MS, et d'autre part, les concentrations massiques des condensables par GC-FID. Dans les deux cas, le protocole opératoire d'analyse commence par la pesée des échantillons pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de pertes par évaporation du solvant qui est de nature volatile. S'il y a eu évaporation, le volume évaporé est pris en compte dans le calcul de la concentration. Ensuite, si nécessaire, une dilution des échantillons est réalisée dans du DCM pour éviter d'avoir des concentration trop élevées qui encrasseraient les colonnes. Le niveau de dilution dépend de la concentration attendue en produits.

Un échantillon de 1 mL de cette solution est préparé et injecté par injection split: l'échantillon est placé dans le passeur automatique du CPG qui vient prélever 1 µL de solution pour le vaporiser dans l'injecteur du CPG. Lors de l'analyse des HAP, l'injecteur est porté à une température de 300 °C. Les condensables sont vaporisés à une température de 250 °C. Les profils



de température dans les colonnes lors des analyses sont montrés sur la figure D.3.

FIGURE D.3 – Évolution de la température dans les fours des CPG lors des analyses (a) des HAP et (b) des condensables

D.1.3 Protocole opératoire de la quantification de pyrocarbone

Les expériences de quantification de pyrocarbone peuvent se faire en même temps que les expériences de quantification des produits légers de la pyrolyse. Le réacteur est pesé à froid avant de commencer chaque expérience et le protocole opératoire présenté en section D.1.1 est adopté. Puis, lorsque l'acquisition du CPG est lancée, la vanne XV3 est fermée et la pyrolyse continue jusqu'à atteindre le temps de pyrolyse souhaité. Une fois l'expérience finie et lorsque le réacteur a complètement refroidi, ce dernier est débranché et pesé. Il est nettoyé uniquement après avoir été pesé.

D.1.4 Nettoyage du banc

Le nettoyage des réacteurs en silice consiste à oxyder les résidus carbonés qui se sont déposés sur les parois. Pour cela, le réacteur est directement relié à la pompe procédé à l'aide d'un tube flexible dédié exclusivement au nettoyage. Cela permet de ne pas encrasser les tubes utilisés lors de la pyrolyse. La pompe procédé et le four sont allumés, la température est fixée à 900 °C et de l'air est injecté. Le contrôle de l'oxydation s'effectue de façon manuelle, avec la vanne manuelle VM5 et le capteur de pression PT1. Le débit d'air doit rester faible afin d'éviter la combustion ou la génération d'étincelle en dehors du réacteur. Une fois que tout le pyrocarbone est oxydé, le four est éteint, l'entrée d'air coupée et la pompe procédé est arrêtée.

D.2 Protocole opératoire des campagnes menées sur le four industriel

Afin de simplifier la lecture de cette section, le schéma du montage mis en place sur le four industriel est rappelé dans la page suivante. Lors d'une expérience, le vase Dewar est rempli d'azote liquide et le piège est introduit dans le vase; il est ensuite relié au montage. La pompe de prélèvement est alors mise en route et la vanne VMI 2 est ouverte afin d'inerter le système avec une entrée d'azote pendant quelques minutes. La vanne VMI 1 reste fermée, elle n'est ouverte que lorsqu'un prélèvement de l'atmosphère gazeuse du four veut être réalisé.



FIGURE 3.17 – Montage expérimental - four industriel (répétée de la page 91)

Les cémentations sont réalisées avec des pignons en acier 23MnCrMo5 de boîtes de vitesse de la société Stellantis (figure D.4(a)). Avant le début de chaque expérience, les pignons sont numérotés, puis posés sur un support en graphite qui est introduit dans la chambre de chargement du four (figure D.4(b)). La numérotation des pièces a pour but de mieux évaluer la répétabilité des expériences : les pièces sont disposées selon leur numérotation en suivant toujours la même configuration sur le plan du support. Cela garantit l'analyse des pignons placés au même emplacement quelque soit l'expérience. Une éprouvette de contrôle dont la géométrie et la masse sont connues est aussi introduite avec la charge : elle aussi est toujours placée au même emplacement sur le plan de charge.



FIGURE D.4 – Pièces métalliques : (a) pignon et (b) chargement des pignons dans le four

La « recette », c'est-à-dire les durées des étapes d'enrichissement, de diffusion et le débit d'alimentation d'acétylène et d'azote durant ces étapes, est ensuite programmée. Les pièces passent alors de la chambre de chargement à la chambre de cémentation afin de les amener à la température de travail. La montée en température des pièces dure 50 min. À la fin de cette étape, la première injection d'acétylène est prête à commencer. La vanne VMI 1 est alors ouverte afin de prélever une partie de l'atmosphère gazeuse; elle reste ouverte pendant toute la durée du procédé. S'enchaînent alors les différentes étapes d'enrichissement et de diffusion. À la fin de la dernière étape de diffusion, la vanne VMI 1 est fermée, la pompe de prélèvement est arrêtée et le piège en silice débranché. Les pièces métalliques passent alors dans la chambre de trempe où elles sont trempées à l'azote gazeux pendant 15 minutes sous 15 bar de pression. À la fin de cette étape, elles sont retirées du four et pesées. Le piège en silice est ouvert puis rincé avec un volume connu de DCM afin de dissoudre les produits de la pyrolyse dans ce solvant. Le tout est versé dans un flacon qui est fermé avec un bouchon et scellé avec du parafilm afin de garantir l'étanchéité et éviter l'évaporation du DCM. Le flacon est pesé puis mis au frais, à une température de 0 °C. Chaque expérience est répétée trois fois afin d'évaluer la répétabilité des résultats.

Les analyses des pièces métalliques sont effectuées par Julien Valette, technicien de l'IRT M2P. Différentes types d'analyses sont réalisées : des tests de microdureté de Vickers (HV 300 g), des analyses par spectrométrie de décharge luminescente et des mesures par microsonde de Castaing.

- La dureté de Vickers est la grandeur qui permet de déterminer la conformité des pièces dans l'industrie. Les analyses consistent à enfoncer un pénétrateur en diamant de charge connue dans la pièce à tester et à mesurer les dimensions des 2 diagonales de l'empreinte. Ces dernières dépendent de la dureté du matériau.
- Les analyses par spectrométrie de décharge luminescente (SDL) permettent la réalisation de profils de concentrations d'échantillons solides.
- Les mesures par microsonde de Castaing consistent à bombarder les pièces à étudier avec des électrons puis à analyser le spectre de rayons X émis; cela permet de déterminer la teneur massique de carbone dans les pièces.

Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une méthodologie d'optimisation des fours de cémentation gazeuse basse pression. L'objectif est de déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent aux opérateurs exposés aux sous-produits toxiques générés (les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les suies en l'occurrence) de travailler dans des conditions plus sûres. Un modèle phénoménologique du procédé basé sur les équations du bilan de matière et des équations issues d'un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse d'acétylène en phase gazeuse, est d'abord développé. Le mécanisme cinétique est ensuite simplifié afin de réduire la taille du système différentiel, puis complété par un modèle de formation de suies, une réaction de formation de carbone pyrolytique et des phénomènes hétérogènes avant lieu à la surface des pièces à cémenter qui sont décrits à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Une première campagne expérimentale sur un réacteur tubulaire et un réacteur sphérique de laboratoire est réalisée en absence de pièces métalliques et permet de comparer les résultats expérimentaux de pyrolyse d'acétylène, de formation de suies et de carbone pyrolytique aux résultats de simulations en réacteur piston et réacteur parfaitement agité. Les résultats montrent l'importance du rôle joué par la formation de carbone pyrolytique et suies sur la formation des HAP. Une deuxième campagne expérimentale est menée sur un four industriel de cémentation gazeuse basse pression ; elle consiste à cémenter des pièces en adoptant une « recette » industrielle, c'est-à-dire en adoptant des conditions opératoires préétablies de manière empirique pour satisfaire le cahier des charges. Les résultats expérimentaux sont utilisés pour estimer les paramètres de la réaction hétérogène de surface en supposant un modèle complet de cémentation gazeuse basse pression en réacteur parfaitement agité. Le modèle est ensuite utilisé dans la formulation du problème d'optimisation dynamique sous contraintes qui vise à minimiser la production de composés toxiques tout en assurant la qualité industrielle des pièces cémentées. Des conditions opératoires optimales permettant d'obtenir des pièces de même qualité que celles obtenues avec la recette industrielle sont alors déterminées par résolution du problème d'optimisation établi et des expériences avec la recette optimisée sont menées sur le four industriel. Les résultats permettent de corroborer que la recette optimisée conduit à des pièces de même qualité que la recette classique industrielle, tout en réduisant la toxicité du procédé. Mots-clés: Cémentation gazeuse basse pression, Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Modélisation, Optimisation dynamique.

Abstract

This PhD work deals with the development of an optimization methodology for low-pressure gas carburizing furnaces. The objective is to determine the optimal operating conditions allowing operators exposed to the toxic by-products generated (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot in this case) to work in safer conditions. A firstprinciples model of the process based on mass balance equations as well as equations derived from a detailed kinetic mechanism of gas-phase acetylene pyrolysis is first developed. The kinetic model is then reduced in order to reduce the size of the differential system; then completed by a model of soot formation, a pyrolytic carbon formation reaction and heterogeneous phenomena occurring on the surface of the steel parts to be cemented which are described by means of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model. Experiments conducted on a laboratory scale tubular reactor and a jet stirred reactor are carried out without steel parts. The results are then compared to the results of simulations of acetylene pyrolysis, soot and pyrolytic carbon formation in a plug flow reactor and in a perfectly stirred tank reactor. The results show the importance of the role played by the formation of pyrolytic carbon and soot on the formation of PAH. Experiments on an industrial low-pressure gas-carburizing furnace are conducted as well; they consist in the carburization of steel parts using an industrial "recipe", i.e. predetermined operating conditions obtained by trial-and-error basis in order to meet the desired carburizing depth. The experimental results are used to estimate the parameters of the heterogeneous surface reaction by assuming a complete model of lowpressure gas carburizing in a perfectly stirred tank reactor. The model is then used in the formulation of the dynamic constrained optimization problem which aims to minimize the production of toxic compounds while ensuring the industrial quality of the carburized steel parts. Optimal operating conditions allowing to obtain steel parts of the same quality as those obtained with the industrial recipe are then determined by solving the optimization problem and experiments using the new operating conditions are conducted in the industrial furnace. The results corroborate that the optimized recipe leads to steel parts of the same quality as the industrial recipe, while reducing the process toxicity.

Keywords: Low pressure gas carburizing, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Modelling, Dynamic optimization.