



HAL
open science

Etude de la formation de nanoparticules de carbone au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures : application à la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage thermique du méthane par voie plasma

Maxime Gautier

► **To cite this version:**

Maxime Gautier. Etude de la formation de nanoparticules de carbone au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures : application à la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage thermique du méthane par voie plasma. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM061 . tel-01699317

HAL Id: tel-01699317

<https://pastel.hal.science/tel-01699317>

Submitted on 2 Feb 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Étude de la formation de nanoparticules de carbone au cours de
la décomposition thermique d'hydrocarbures :
*application à la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage
thermique du méthane par voie plasma*

École doctorale n°432

SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR

Spécialité ÉNERGÉTIQUE ET PROCÉDÉS

COMPOSITION DU JURY :

Dr. Pascale DESGROUX
PC2A CNRS, Présidente

Pr. Sotiris PRATSINIS
PTL ETH Zurich, Rapporteur

Pr. Pierre FRETON
LAPLACE CNRS, Rapporteur

M. Pete JOHNSON
CEO Monolith Materials, Examineur

Dr. Marc MONTHIOUX
CEMES CNRS, Examineur

Pr. Laurent FULCHERI
MINES ParisTech, Examineur

Pr. François CAUNEAU
MINES ParisTech, Examineur

Dr. Vandad-Julien ROHANI
MINES ParisTech, Examineur

Soutenue par **Maxime GAUTIER**
le 5 Décembre 2016

Dirigée par **Laurent Fulcheri**
et **François Cauneau**



Table des matières

Remerciements	13
Prologue	15
Introduction générale	17
1 Noirs de carbone et procédés de synthèse	19
1.1 Les propriétés du noir de carbone	21
1.2 Utilisations	21
1.3 Marché mondial du noir de carbone	22
1.4 Procédés actuels de fabrication de noir de carbone	23
1.5 Impacts environnementaux des procédés de production de noir de carbone	24
1.6 Procédés plasma pour la production de noir de carbone	24
2 La formation de particules de carbone	31
2.1 À la recherche de l'équilibre thermodynamique	31
2.2 Précurseurs chimiques	34
2.2.1 Polyacétylène et PAHs	34
2.2.2 Croissance des PAHs	37
2.2.3 Précurseurs ioniques	39
2.3 Nucléation	40
2.3.1 Nucléation chimique	41
2.3.2 Théorie de la goutte liquide	41
2.3.3 Nucléation fullerenique	42
2.3.4 Nucléation par coagulation de composés aromatiques	43
2.4 Croissance des particules	47
2.4.1 Croissance en surface	47
2.4.2 Croissance par coagulation coalescente	49
2.5 Maturation	51
2.6 Agrégation	55
2.7 Vieillessement	58
2.7.1 Carbonisation	58
2.7.2 Oxydation (éventuelle)	58
2.8 Mécanisme global	59

3	Modélisation de la nucléation croissance : partie 1	61
3.1	Formulation du modèle	63
3.1.1	Équations Générales	63
3.1.2	Population Balance Equation	64
3.1.3	Modèle de transfert radiatif	69
3.1.4	Propriétés thermodynamiques et coefficients de transport	70
3.2	Simulation	71
3.2.1	Cas d'étude	71
3.2.2	Conditions aux limites	71
3.2.3	Méthodes numériques	72
3.2.4	Maillages	73
3.3	Résultats	74
3.3.1	Étude de la nucléation et de la croissance	74
3.3.2	Résultats de l'étude paramétrique	76
3.4	Conclusion de l'étude préliminaire	80
4	Modélisation de la nucléation croissance : partie 2	81
4.0.1	Influence du nombre de bins	81
4.1	Optimisation du modèle	84
4.1.1	Régime de particules libres	84
4.1.2	Formulation	85
4.1.3	Résultats	85
4.1.4	Gain en temps de calcul	86
4.2	Influence de la croissance surfacique	87
4.3	Amélioration du terme de nucléation	94
4.3.1	Mécanismes réactionnels	94
4.3.2	Comparaison avec le mécanisme de Caliot	96
4.3.3	Application au cas d'étude	99
4.4	Application du modèle de nucléation/croissance à un réacteur plasma	105
4.4.1	Technologie triphasée développée à Mines ParisTech	105
4.4.2	Géométrie	106
4.4.3	Découpage de la géométrie du réacteur	107
4.4.4	Partie Pré-Réacteur	107
4.4.5	Partie Réacteur	111
5	Conclusion Générale	127
	Annexes	133
A	La théorie de nucléation homogène classique	133
B	Validation terme source coagulation	135
C	Données CHEMKIN	137
C	Données thermodynamiques T&Twinner	143
	Nomenclature	164

Table des figures

1.1	Image MET d'un agrégat de noir de carbone (à gauche) et schéma d'une vue sectionnelle d'une particule de carbone (à droite), Heidenreich et al. [1]	19
1.2	Exemple des variations de texture et de nanotexture communément trouvables dans des particules de noir de carbone	20
1.3	Graphique de caractérisation du noir de carbone pour différents procédés fourneaux [2]	22
1.4	Utilisations du noir de carbone	22
1.5	Comparaison des bilans massiques pour une tonne de noir de carbone produite entre procédé "fourneaux" (à gauche) et procédé plasma (à droite)	24
1.6	Installation test d'Atlantic Hydrogen à Fredericton dans la province du New Brunswick (Canada)	27
1.7	Installations de Monolith Materials [3]	28
2.1	Diagramme d'équilibre thermodynamique d'un système isolé composé d'une mole de méthane	33
2.2	Représentation schématique de la réaction HACA (H-Abstraction-C ₂ H ₂ -Addition [4]	38
2.3	Combinaison de groupes phényles	38
2.4	Abstraction d'hydrogène et addition d'acétylène	38
2.5	Formation et croissance des PAHs	40
2.6	Changement des bords de PAHs par le mécanisme HACA	42
2.7	Courbure des structures aromatiques due à la présence de cycles à 5 carbones . .	42
2.8	Chemin vers la formation de fullerenes et/ou des particules primaires de suie [5] .	43
2.9	Combinaison PAH par plans superposés parallèles	44
2.10	Combinaison croisée de PAH, plans non parallèles	44
2.11	Constante d'équilibre pour la dimérisation du coronènes (7 cycles), d'ovalènes (10 cycles) et de circumcoronènes (19 cycles) en fonction de la température. La zone grisée correspond à la zone où la dimérisation semble possible [6]	46
2.12	Représentation schématique de la courbe en cloche caractérisant l'évolution de la fraction volumique en suie en fonction de la température moyenne d'un procédé de conversion d'hydrocarbure	48
2.13	Croissance hétérogène en surface des agrégats [7]	49
2.14	Schéma simplifié de la coagulation coalescente	50
2.15	Évolution de la morphologie entre le temps de transition (20.5 ms) et le temps final de simulation (220 ms) pour différentes structures. Alors que (A) représente le cas le plus général, (B) et (C) représentent des cas extrêmes en terme de taille et de déviation par rapport à une structure sphérique [8]	50

2.16	profils en température et distribution en taille des particules pour une flamme (16.3 % éthylène-23.7 % oxygen-60 % argon), valeurs expérimentales (points) et numériques (lignes) [9]	51
2.17	Sensibilité de la forme de la distribution particulaire en fonction de la taille des nuclei, du taux de nucléation et du taux de croissance surfacique [10]	51
2.18	Diagramme de phase des PAHs, basé sur l'étude de Chen et al. [11]	52
2.19	Mise en évidence des halos autour des nuclei par images TEM	53
2.20	Comparaison entre particule naissante (à gauche de l'image) et particule mature (à droite de l'image) [12]	54
2.21	La distribution du carbone en fonction du nombre de cycles aromatiques [13]	55
2.22	Influence de la température sur la structure finale des agrégats [14]	56
2.23	Distribution en taille des particules pour une flamme de prémélange de C ₂ H ₄ /O ₂ /Ar avec une richesse de 2.5 [15]	57
2.24	Chronologie de la formation de particules de carbone solide au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures	59
3.1	Schéma explicatif pour le facteur de pondération volumique	68
3.2	Efficacités d'absorption spectrales en fonction de la température pour différentes tailles de particules	70
3.3	Schéma du réacteur du cas d'étude	71
3.4	profils en température pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800$ K ; $p = 41$ kPa)	73
3.5	Comparaison des champs de température entre le cas d'étude et le cas référence de la littérature [16], noté [R]	74
3.6	Distributions en taille des particules à la fin du réacteur pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800$ K ; $p = 41$ kPa)	74
3.7	Concentrations massiques pour différentes tailles de particules [$kg.m^{-3}$] pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800$ K ; $p = 41$ kPa)	76
3.8	Distribution en taille de particules pour différentes positions axiales du cas d'étude ($T_{w,max}=1800$ K ; $p = 41$ kPa)	77
3.9	Influence de la température maximale en paroi et de la pression opérante sur la distribution en taille de particules en sortie de réacteur	79
4.1	Distribution en taille de particules au cours de l'écoulement	82
4.2	Distribution en taille de particules en fonction de la finesse de la discrétisation en taille	83
4.3	Phénomène numérique oscillatoire en fonction de la finesse de la discrétisation volumique	84
4.4	Comparaisons des probabilités de coagulation entre le modèle général (Fuchs [17]) et le modèle aux particules libres (FM). La discrétisation en taille est de 46 volumes différents avec un ratio géométrique de 2 entre volume V_i et volume V_{i+1}	85
4.5	Analyse des résultats entre modèle de Fuchs [17] et modèle FM pour la position axiale $x=0.2$	86
4.6	Analyse des résultats entre modèle de Fuchs [17] et modèle FM pour la position axiale $x=0.6$	87

4.7	Variation du taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction du facteur pré-exponentiel de la loi cinétique d'Arrhénius modélisant la réaction hétérogène, pour trois énergies d'activation	88
4.8	Variation du taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction de l'énergie d'activation de la loi cinétique d'Arrhénius modélisant la réaction hétérogène, pour trois facteurs pré-exponentiels	89
4.9	Comparaison des distributions en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique. Le taux de croissance surfacique est représenté ici par le terme SG.	90
4.10	(a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.2$ m	92
4.11	(a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.4$ m	93
4.12	(a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.6$ m	93
4.13	Mécanisme de Holmen [18]	96
4.14	Concentrations en hydrocarbures pour un temps de séjour d'une seconde en fonction de la température initiale d'un réacteur 0D instationnaire, parfaitement mélangé et adiabatique (PSR), selon différents mécanismes réactionnels issus de la littérature	97
4.15	Comparaisons des concentrations en acétylène pour différents mécanismes réactionnels issus de la littérature pour un temps de séjour de 1 seconde en fonction de la température	98
4.16	Comparaison de la vitesse de dissociation du méthane entre le mécanisme cinétique utilisé par Caliot et ceux du tableau 4.3	98
4.17	Comparaison de la vitesse de formation du carbone solide entre le nouveau mécanisme cinétique utilisé (Holmen) et l'ancien (Caliot)	99
4.18	Comparaison de la vitesse de formation du carbone solide entre le nouveau mécanisme cinétique utilisé (Holmen) et l'ancien (Caliot) (zoom)	100
4.19	Fraction massique pour différentes espèces du mécanisme d'Holmen avec nucléation et croissance en carbone solide ("Hol+Nuc+SG"), au sein du réacteur d'étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.	101
4.20	Comparaison des fractions massiques de CH_4 entre mécanisme d'Holmen avec nucléation et croissance surfacique ("Hol+Nuc+SG") et le modèle cinétique utilisé par Caliot au sein du réacteur d'étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.	102

4.21	Comparaison des fractions massiques de carbone solide entre mécanisme d’Holmen avec nucléation et croissance surfacique (“Hol+Nuc+SG”) et le modèle cinétique utilisé par Caliot au sein du réacteur d’étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.	102
4.22	Comparaison de l’évolution des distributions en taille de particules entre un cas utilisant le mécanisme de dissociation du méthane de Caliot (noté “Cal”) et un utilisant le mécanisme de dissociation de Holmen avec prise en compte de la formation de carbone solide par nucléation et croissance surfacique (noté “Hol+Nuc+SG”), pour différentes positions axiales et radiales dans le réacteur d’étude.	103
4.23	Technologie plasma développée à Mines ParisTech	105
4.24	Réacteur de Deme [19]	106
4.25	Dimensions de la géométrie	108
4.26	Maillage zone d’arc	108
4.27	Conditions aux limites de l’équation de conservation de l’énergie pour la partie “pré-réacteur”	109
4.28	Champ de température dans la partie “pré-réacteur”	110
4.29	Résultats en température et en vitesse en sortie de la partie “pré-réacteur” . . .	110
4.30	Maillage 3D de la partie réacteur	111
4.31	Conditions aux limites de l’équation de conservation de l’énergie pour la partie “réacteur”	112
4.32	Définition des plans et sections pour la présentation des résultats	113
4.33	Champ de vitesse suivant la plan d’injection et suivant le plan normal	114
4.34	Champ de vitesse suivant les sections horizontales à l’axe du réacteur	115
4.35	Champ en température	116
4.36	Champ en température suivant les sections horizontales à l’axe du réacteur . . .	117
4.37	Fraction massique en méthane suivant les sections horizontales à l’axe du réacteur	118
4.38	Fractions massiques du méthane (CH_4), de l’acétylène (C_2H_2), du benzène (C_6H_6) et du carbone solide ($C < s >$) suivant le plan d’injection	119
4.39	120
4.40	Fractions massiques du méthane (CH_4), de l’acétylène (C_2H_2), du benzène (C_6H_6) et du carbone solide ($C < s >$) suivant le plan normal au plan d’injection	120
4.41	Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan d’injection	122
4.42	Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan d’injection	123
4.43	Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan normal au plan d’injection	124
4.44	Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan normal au plan d’injection	125
4.45	Diamètres moyens des particules en fonction de la position au niveau du plan horizontal en sortie du réacteur (Outlet Section). La position de l’injection du méthane est rappelée en lignes grises.	126
4.46	Images de Microscope Électronique à Balayage des particules obtenues expérimentalement	126

5.1	Chronologie de la formation de particules de carbone solide au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures	128
5.2	Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon de l'assemblage de monomères	133
5.3	Formation d'une nouvelle phase condensée selon une approche "density-functional" [20]	134
5.4	Comparaison entre modèle analytique et modèle numérique pour différentes discrétisations, à $t = 2s$	136
5.5	Convergence du modèle numérique vers le modèle analytique, à $t = 2s$	136
5.6	Conductivité de N_2 en fonction de la température, calculée par T&Twinner [21] .	143
5.7	Capacité calorifique massique de N_2 en fonction de la température, calculée par T&Twinner [21]	143
5.8	Viscosité de N_2 en fonction de la température, calculée par T&Twinner [21] . . .	144

Liste des tableaux

1.1	Les différents procédés de fabrication de noir de carbone	23
2.1	Températures d'ébullition pour différents stabilomères de Stein	46
3.1	Grandeurs caractéristiques de la formation du carbone solide au cours du procédé du craquage du méthane	78
4.1	Variation des diamètres moyens de la population particulaire en fonction de la finesse de la discrétisation en taille	83
4.2	Influence de l'énergie d'activation sur les diamètres moyens des particules en fin de réacteur ($x=0.6$ m)	91
4.3	Différents modèles cinétiques de dissociation thermique du méthane sélectionnés	94
4.4	Valeurs des paramètres cinétiques pour les réactions de nucléations ("Nuc") et de croissance surfacique ("SG") incorporées au modèle cinétique de Holmen	96
4.5	Données d'entrée du modèle numérique	107
4.6	Caractéristiques du maillage 2D de la partie "pré-réacteur"	107
4.7	Valeurs des paramètres du modèle RNG $k - \epsilon$ utilisées	109
4.8	Caractéristiques du maillage 3D de la partie "réacteur"	111

Remerciements

First and foremost I want to thank my supervisor Laurent Fulcheri. It has been a great journey since the beginning in 2013. He has taught me a lot, both scientifically and personally. His continuous presence, interest and participation on my work have been terrific. He has made my Ph.D. experience productive and stimulating during all these years. His constant support was really important to me and I have appreciated it every single day even during tough ones. In many ways, he has been the perfect supervisor to me, Thank you Laurent.

Many thanks to my co-supervisor François Cauneau for his contribution. Even though our collaborations were little, they were always a breath of fresh air on my work, leading to new ideas and better understandings. I acknowledge my PhD master Vandad Rohani for his extreme kindness and assist during my PhD. It has been a real pleasure to work with you.

Special thanks to Juan Pablo Trelles for having me during six month among his research group. His help and direction were determinant during the beginning of my PhD. I am also thankful for the excellent example he has provided as a successful physicist and professor. As a personal matter of fact, and under your recommendation, I still eat dark chocolates for their antioxidant benefits. I also express my gratitude to my American coworkers : Saroj Bhatta, SeyedehMahnaz ModirKhazeni, Iman Mirzaii, Rafael O Castro, Dassou Nagassou.

The members of the Plasma group have contributed immensely to my personal and professional time at PERSEE. The group has been a source of friendships as well as good advice and collaboration. I am especially grateful to : Papa Malick Gueye, Sabri Takali, Christophe Rehmet Youssef Abdo and Pedro Affonso Nobrega. In the bigger picture, I thank all the PERSEE group, especially all the others PhD students, my dear coworkers and friends : Guillaume Ozouf, Romain Dupin, Fabien Labbe, Alexis Gerossier, Ghislain Xwégnon Agoua, Giovanni Muratore, Lucia Ianniciello, Etta Grover-Silva, Thibault Barbier, Carlos Adrian Correa Florez, Antoine Rogeau, Kévin Nocentini. I am pretty sure that my european football skills will miss you but I would like to tell you that it has been a real pleasure to work alongside you.

Maxime Gautier
Mines ParisTech
2016

Prologue

”A l’image des dinosaures, l’Homme a disparu... sauf qu’il est le propre créateur de son astéroïde”. Voilà ce que les futures espèces terrestres, dans quelques millions d’années, pourraient dire de l’Homme. Cette phrase d’introduction des plus pessimistes est, bien entendue, à prendre au second degré. Tous les hommes ne seront pas responsables de cet échec. D’ailleurs ce manuscrit attestera qu’il y en aura au moins quelques-uns qui auront essayé d’aller dans le bon sens ¹.

La problématique globale de cette thèse s’inscrit dans le cadre d’un développement durable afin de limiter les changements terrestres à venir (réchauffement climatique, pollution atmosphérique, épuisement des ressources, ...) et surtout de réduire la vitesse à laquelle ils auront lieu. Ces changements vont certainement surprendre la biodiversité dans les prochains siècles par une sélection naturelle massive et proportionnelle à la vitesse de ces derniers. Certaines espèces, et/ou sous espèces, s’adapteront, d’autres non. Certains biologistes s’alarment de la vitesse à laquelle notre environnement évolue sous notre influence et parlent alors des prémices d’une 6^{ème} grande extinction [22, 23]. La stabilité environnementale devient alors primordiale et l’engouement socio-politique croissant n’y est pas sans raison.

Le développement durable passera inévitablement par l’émancipation d’énergies dites renouvelables. Les énergies renouvelables désignent toutes énergies issues d’un processus ne consommant que des ressources non épuisables par l’activité humaine. Dans les conditions actuelles, les ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz) ne sont pas renouvelables, car leur génération, issue de la sédimentation de matières organiques, ne suit pas la consommation que l’on en fait. De même, l’énergie issue de la fission nucléaire n’est pas renouvelable car les éléments radioactifs lourds ne se forment que lors de supernovae. Le cas de l’utilisation des éléments radioactifs lourds (Uranium, Thorium) est moins préoccupant vis-à-vis de l’empreinte de l’Homme sur la planète car leur désintégration est naturelle. Les atomes fissiles recherchent à atteindre des états plus stables en libérant spontanément de l’énergie thermique. En revanche, l’accumulation de tels éléments sur quelques points géographiques est beaucoup moins naturelle et présente des risques qui ne sont encore que partiellement déterminés. En dépit de sa grande capacité énergétique et sa faible empreinte sur le dérèglement climatique, il reste préférable que l’industrie du nucléaire ne se développe que de façon très progressive et limitée.

Les énergies considérées comme renouvelables sont : l’énergie solaire, l’énergie éolienne, les énergies hydrauliques (énergie potentielle de l’eau de pluie et de l’énergie des courants marins), la géothermie, la biomasse à temps de régénération court (bois, végétaux). À l’exception des barrages

1. *Humour*

hydrauliques, la production des EnRs² reste relativement chère car le prix des infrastructures est difficilement amorti par la faible production de l'énergie engendrée. On estime à au moins 70 € le prix du MWh éolien (l'une des EnRs les plus rentables) alors que le prix de l'ARENH³, fixé par la CRE⁴, est de 42 €/MWh⁵. De plus les sources des EnRs ont des disponibilités variables, intermittentes et difficilement prévisibles à long terme car dépendantes de conditions météorologiques. La facilité de satisfaire l'offre par rapport à la demande est considérablement diminuée par l'augmentation de la part des EnRs dans le système de production. Les moyens de stockage sont encore trop limités et ne permettent pas de stabiliser cette fluctuation de l'offre. De plus ces moyens de stockage ont soit des inconvénients majeurs dans leur utilisation (pile à combustible) soit de très faibles densités d'énergie (batterie classique). À l'opposé, le pétrole est peu cher, facile à stocker, possède une grande densité d'énergie et est non nocif. Malgré l'essor des EnRs favorisé par la manne d'aides étatiques, le pétrole reste indéniablement la source d'énergie et le moyen de stockage le plus économique. Les pays exportateurs de pétrole (dont particulièrement l'OPEP) ont de plus les ressources de proposer des prix du baril particulièrement bas à 44 \$⁶. Ajouter à cela, toute une économie vieille de plus d'un siècle basée principalement sur la consommation de cette ressource et vous aurez une idée de la difficulté de la transition. La présence des grands industriels pétroliers au sein du groupe décisionnel de la COP21 n'y est d'ailleurs pas sans raison, beaucoup d'industries dépendent directement ou indirectement de la consommation du pétrole et de ses nombreux dérivés.

La transition énergétique tarde alors à s'opérer en dépit des conséquences du dérèglement climatique qui apparaissent. Alors qu'une taxe carbone à l'échelle mondiale s'avérerait être le moyen le plus radical pour enrayer le dérèglement climatique [24], son établissement semble impossible [25].

Parallèlement à ces considérations politiques, la communauté scientifique est de plus en plus sollicitée pour proposer des solutions innovantes, soucieuses de l'environnement et de son évolution. Ce manuscrit est l'un des fruits de cette volonté. Il présente un moyen prometteur pour la coproduction de fuel synthétique et de matériaux carbonés à partir d'énergies renouvelables et sans émission de gaz à effet de serre.

En aparté, même si cet ouvrage ne traite que du développement d'une solution par le progrès technique, l'auteur invite le lecteur à se questionner en amont sur le problème sociétal auquel l'Homme est maintenant confronté. La course effrénée à la croissance peut-elle continuer ainsi alors que les ressources de la Terre sont limitées ? Doit-on attendre une autorégulation économique et démographique ou doit-on initier cette régulation ? Quelles conséquences aura le prix de l'inaction ? Autant de questions auquel cet ouvrage n'apportera pas de réponse mais qu'il reste important de se poser.

2. Énergies Renouvelables

3. Accès Régulé à l'Électricité Nucléaire Historique

4. Commission de la Régulation de l'Énergie

5. Tarif en vigueur en 2016

6. Cours du baril d'avril 2016

Introduction générale

Le dérèglement climatique est principalement dû à l'augmentation en CO_2 dans l'atmosphère. Cette augmentation est directement liée à l'utilisation intensive de la combustion d'hydrocarbures comme source d'énergie.

Le procédé étudié dans ce manuscrit permet de co-produire deux composés dont la production actuelle est responsable de l'émission d'une quantité importante de gaz carbonique. Ces composés sont :

- le dihydrogène ; futur potentiel vecteur d'énergie pour le transport. Sa fabrication est actuellement issue à 95 % du vapocraquage d'hydrocarbures fossils qui n'est pas moins responsable de 2,25 % des émissions annuelles en CO_2 par l'homme [26].
- le noir de carbone, matériau de base de l'industrie, ses procédés de production actuels sont responsables d'une émission annuelle de 30 millions de tonne de CO_2 ⁷ [27], soit 0,125 % de l'émission annuelle totale en CO_2 . De plus, le principal procédé de production de noir de carbone rejette une quantité importante de produits polluants et nocifs [28, 29].

Le dihydrogène et le noir de carbone sont à la base de nombreuses applications et leurs consommations ne cessent d'augmenter avec la croissance démographique [30]. Leurs processus de fabrication sont tous deux basés sur la conversion thermochimique d'hydrocarbures. Cette conversion nécessite un apport en énergie thermique. Dans le cadre des procédés usuels pour produire de l'hydrogène ou du noir de carbone, cette énergie est fournie par la combustion d'une partie de la quantité d'hydrocarbure initialement présente. Cette combustion d'une partie du réactif libère une quantité importante de CO_2 .

L'idée centrale autour du procédé innovant traité dans cette thèse est de remplacer l'usage de la combustion comme source d'énergie par l'utilisation d'une source d'énergie qui n'engendrerait ou ne résulterait pas d'une émission de gaz carbonique.

Les procédés plasmas constituent de parfaits candidats car ils permettent un apport en enthalpie élevé à partir d'une source d'énergie électrique. Contrairement aux procédés de combustion, les procédés plasmas n'ont pas besoin d'oxygène pour fonctionner. Si l'électricité utilisée pour générer le plasma est produite à partir d'une source d'énergie faiblement carbonée (solaire, éolien, hydraulique, nucléaire, ...), alors le procédé permet de craquer des hydrocarbures sans aucune oxydation du réactif et donc sans aucun rejet en CO_2 .

7. Valeur estimée en 2003

Le procédé de craquage d'hydrocarbure par voie plasma pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène est donc un procédé novateur et écologique. Fort de plus de 20 ans d'expérience dans la conversion thermo-chimique d'hydrocarbures par voie plasma, le centre PERSEE de Mines-ParisTech a intensément contribué au développement de ce procédé dont il fut l'un des pionniers. [31, 32, 33].

Une perspective à long terme de ce procédé peut être la décarbonation directe des hydrocarbures pour générer de l'hydrogène, stockable et utilisable comme carburant non polluant, et pour séquestrer le carbone solide pour empêcher une éventuelle oxydation de ce dernier. Ce stockage d'énergie électrique sous la forme d'hydrogène permettrait ainsi de pallier aux limitations liées à la production d'énergies dites renouvelables⁸. Néanmoins, dans le contexte actuel, la viabilité économique du procédé de craquage d'hydrocarbure par voie plasma dépend grandement de la qualité du noir de carbone produit. L'enjeu actuel est donc de générer du noir de carbone de qualité et à haute valeur ajoutée.

Cette étude a ainsi pour but de mieux comprendre, contrôler, voire optimiser la formation de noir de carbone produit durant le craquage d'hydrocarbure par voie plasma. Elle retrace ainsi toute l'évolution de systèmes carbonés en partant du combustible sous sa forme moléculaire jusqu'à la formation de nanoparticules puis de microstructures solides au sein du procédé. Cette étude a pour but d'établir les grands paramètres influant sur les propriétés du noir de carbone et de trouver les conditions pour l'obtention d'une qualité de produit optimale.

Après une description précise des noirs de carbone et de leurs différents procédés de fabrication, une partie théorique développera les phénomènes à l'origine de la formation de particules de carbone solides et de leur croissance vers des structures complexes. Elle s'appuiera aussi bien sur les travaux antérieurs des procédés de fabrication de noirs de carbone que sur les travaux concernant les suies de combustion. Nous verrons en effet qu'un parallèle important peut être établi entre les formations de ces deux produits. Le reste de ce manuscrit présentera les divers modèles et méthodes numériques pour simuler, au plus proche de la réalité, la formation de particules de carbone au cours d'un procédé de conversion thermique d'hydrocarbure par voie plasma. Enfin des conclusions seront tirées sur les paramètres importants pouvant faire varier les caractéristiques morphologiques du noir de carbone produit.

8. Ces limitations ont déjà été évoquées dans le prologue et concernent notamment les imprévisibles fluctuations de leurs niveaux de production et les difficultés de stockage de l'électricité.

Chapitre 1

Noirs de carbone et procédés de synthèse

Le noir de carbone est un matériau quasiment pur en carbone avec une teneur massique de plus de 97 % [34]. Il se présente sous la forme de fines particules agrégées composant des structures plus ou moins complexes appelées agrégats ou agglomérats suivant la taille de ces structures. L'agrégat se différencie aussi de l'agglomérat par son indissociabilité sous contrainte mécanique. Les particules composant les agrégats sont appelées particules primaires¹. Le diamètre moyen des particules primaires varie en fonction du type de noir de carbone. Il est en général compris entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. La figure 1.1 présente une image MET² d'un agrégat de noir de carbone et une vue schématique d'une particule coupée en deux [1].

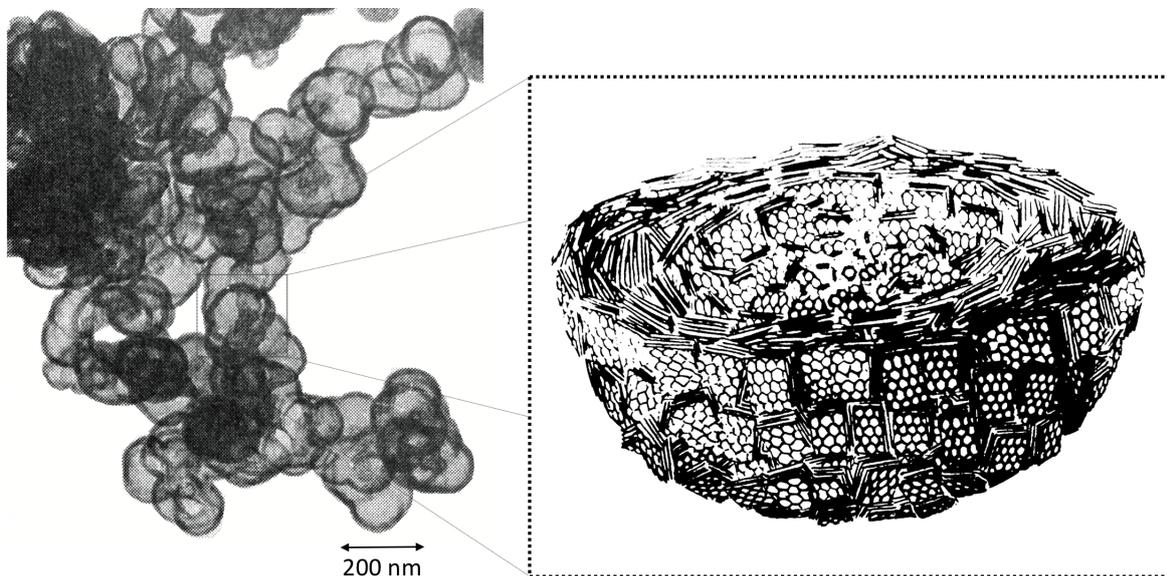


Figure 1.1 – Image MET d'un agrégat de noir de carbone (à gauche) et schéma d'une vue sectionnelle d'une particule de carbone (à droite), Heidenreich et al. [1]

Le carbone du noir de carbone présente toujours une structure turbostratique. Une structure turbostratique correspond à un empilement ordonné (périodique) de couches polyaromatiques (graphènes) en désordre de rotation empêchant l'établissement de périodicité dans les 3 dimensions.

1. On retrouve aussi dans la littérature le terme "nodule" pour désigner les particules primaires
2. Microscope Électronique en Transmission

La structure turbostratique est donc une structure cristalline bidimensionnelle. On appelle alors le degré de graphitisation la mesure de la proportion de graphènes au sein d'un même empilement (empilement cohérent, ou cristallite) qui sont en relation d'orientation, ce qui permet localement l'établissement d'un ordre tripériodique. En fonction du degré d'anisotropie qui a pu se développer au sein du matériau (qui dépend du précurseur et des conditions de sa carbonisation) ce degré de graphitisation peut être amélioré par traitement thermique dans des proportions variables, jusqu'à atteindre éventuellement la structure du graphite vrai. En l'absence de traitements post-synthèse, les noirs de carbone se distinguent donc davantage par d'autres paramètres que la structure cristallographique. La figure 1.2 montre un exemple d'une variation locale à la fois de la qualité nanotexturale et du degré d'anisotropie telle qu'elle est souvent observée dans les noirs de carbone : un cœur mal ordonné, à texture plutôt isotrope, avec des empilements de graphène de faible qualité nanotexturale, qui évolue vers la périphérie vers une texture franchement anisotrope s'accompagnant d'une qualité nanotexturale bien meilleure.

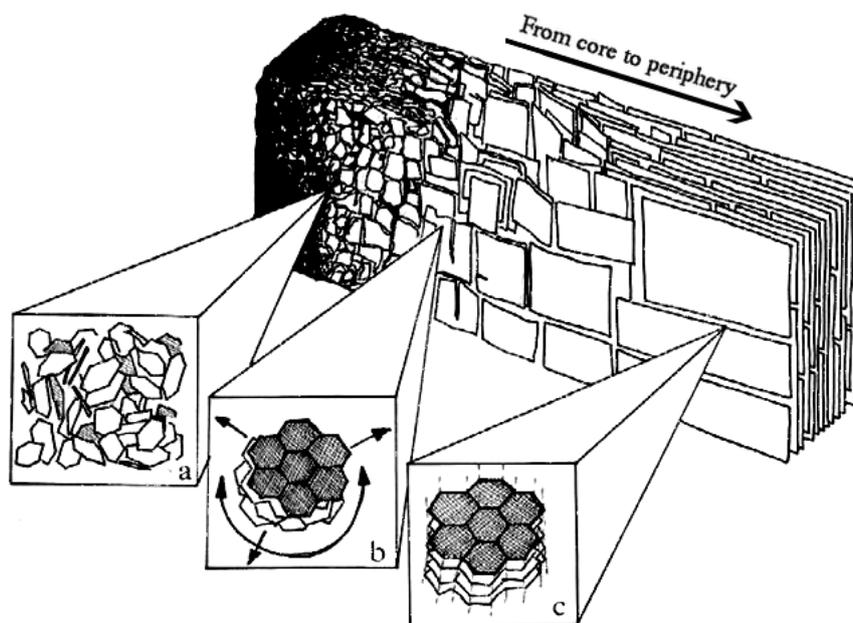


Figure 1.2 – Exemple des variations de texture et de nanotexture communément trouvables dans des particules de noir de carbone

Une confusion existe dans la littérature entre les termes "Carbon Black" et "Black Carbon". Le premier désigne le noir de carbone tandis que le second renvoie aux suies de combustion [35, 36]. Ces deux terminologies proviennent des différents regards portés vis-à-vis de leurs productions. La suie est un résidu néfaste et fatal dont on essaye d'éviter l'émission tandis que le noir de carbone est un matériau de synthèse avancé que l'on cherche à produire. Contrairement au noir de carbone, la suie est produite involontairement. Sa génération intervient de manière incontrôlée. Le degré de pureté en carbone et de régularité de la grosseur des particules est donc plus faible au sein des suies [29]. Les suies contiennent des concentrations plus élevées en hydrogène (formant des huiles et des goudrons), en oxygène (formant des oxydes de carbone) et en azote (formant des fonctions amides et nitrile).

1.1 Les propriétés du noir de carbone

Les propriétés du noir de carbone dépendent essentiellement du procédé de synthèse. Nous verrons dans le chapitre 2 l'ensemble des paramètres pouvant faire varier la production et la formation de particules et leurs propriétés.

De manière générale, le noir de carbone est utilisé car c'est un composé solide inerte et que ses propriétés peuvent être contrôlées lors de sa fabrication [37]. Dans les conditions atmosphériques, le noir de carbone est très stable, sa structure physique et sa composition chimique peuvent rester inchangées pendant plusieurs dizaines d'années. La qualité du noir de carbone relève de sa pureté en carbone, de sa structure, de sa texture et de l'homogénéité de ces propriétés [37, 2]. En général, les produits à plus forte valeur ajoutée sont composés de chaînes carbonées courtes et avec une teneur en carbone maximale afin d'obtenir un produit le plus stable possible. La demande industrielle concerne majoritairement des noirs de carbone avec une importante surface spécifique, une haute absorptivité, et une conductivité électrique élevée. Les producteurs de noir de carbone attachent donc beaucoup d'importance au contrôle des paramètres suivants [37] :

1. la taille des particules,
2. la surface spécifique,
3. l'absorptivité,
4. le pourcentage en masse de produits extractables.

La caractérisation du noir de carbone utilise un graphique représentant la surface spécifique en fonction de la morphologie (ou structure). Il y a deux méthodes équivalentes pour mesurer la surface spécifique du noir de carbone, l'une mesure l'adsorption de l'iode, l'autre mesure l'absorption d'azote³. La surface spécifique est directement proportionnelle à la taille des particules primaires. La mesure de la morphologie (ou structure) utilise l'absorption du dibutyl phthalate (DPB). L'absorption du DPB tend à rendre le noir de carbone visqueux. La quantité maximale de DPB absorbée avant que le matériau devienne visqueux donne une mesure directe de la morphologie primaire du noir de carbone. Une fois que les mesures de la surface spécifique et de la structure sont faites, on peut placer le noir de carbone produit sur le graphique présenté figure 1.3. Les différents points de cette figure représentent les noirs de carbone produits par différents procédés. Ce graphique est un bon moyen de comparer les noirs de carbone par rapport à leur procédé de synthèse.

1.2 Utilisations

90 % de la production mondiale de noir de carbone est utilisée comme agent de renforcement dans les élastomères (pneus, boyaux, câbles, et autres accessoires mécaniques en caoutchouc...) [34]. La majeure partie du reste de la production (8 %) est utilisée comme pigment noir (encres, peintures, laques, vernis et enduits, dans les plastiques, les fibres, céramiques, émaux ...). Actuellement, plus de 35 types de noir de carbone de qualités différentes sont commercialisés comme charge pour les élastomères et environ 80 types sont commercialisés comme pigment noir [29]. Les 2 % restants sont employés dans d'autres applications très diverses telles que la

3. Plus connue sous le nom de mesure BET :Brunauer–Emmett–Teller

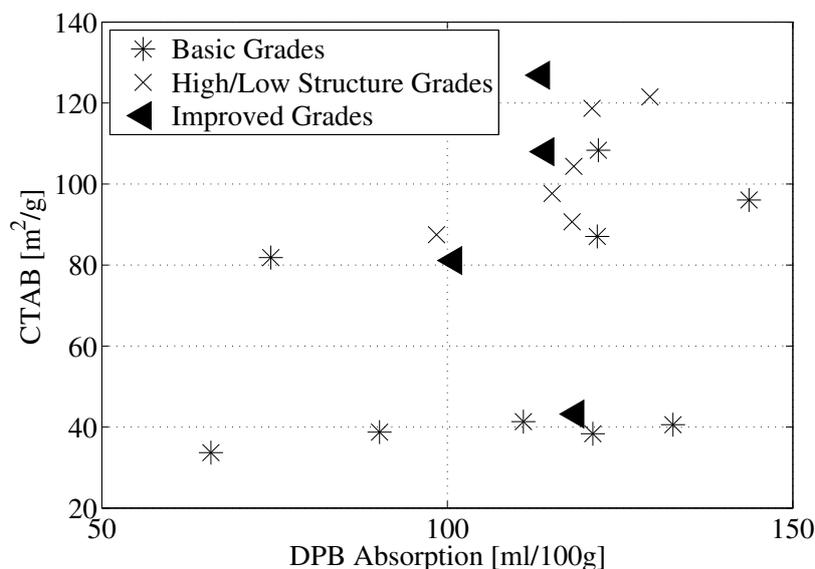


Figure 1.3 – Graphique de caractérisation du noir de carbone pour différents procédés fournaux [2]

fabrication de batteries, d'électrodes, de balais de carbone, de conducteurs électriques, de blindage contre l'interférence électromagnétique, de produits en caoutchouc et en plastique conductibles et antistatiques, de vidéodisques et de bandes vidéo. Le noir de carbone peut aussi être utilisé comme stabilisateur des polyoléfines contre les rayonnements ultraviolets et dans la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures. Les utilisations majeures du noir de carbone sont résumées figure 1.4.

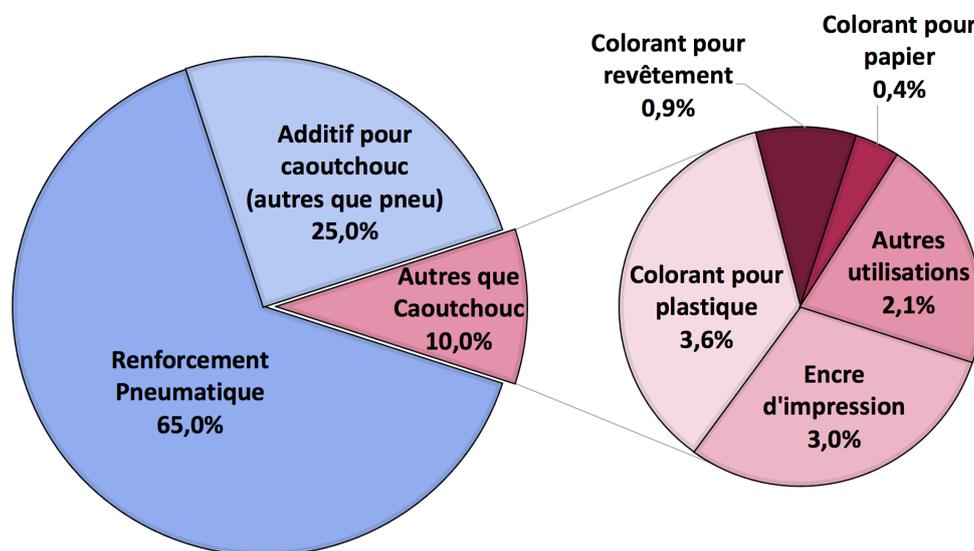


Figure 1.4 – Utilisations du noir de carbone

1.3 Marché mondial du noir de carbone

Le noir de carbone étant un matériau de base de l'industrie, la demande croît avec la croissance démographique. La consommation mondiale en noir de carbone est en constante augmentation. Celle-ci atteignant déjà les 6 millions de tonnes par an en 1995, elle était de 9 millions de tonnes en 2013 [30]. La consommation actuelle serait estimée à plus de 12 millions de tonnes par an. Les

Noir de carbone	Procédé	Diamètre des particules (nm)	Caractéristique
Noir Thermique - Thermal Black	Pyrolyse gaz naturel	150-500	Noir de carbone avec la plus faible surface spécifique
Noir d'Acétylène - Acetylene Black	Pyrolyse d'acétylène	35-70	Noir de carbone le plus pur en sortie de procédé. Possède une très bonne conductivité électrique
Noir de fumée - Lamp Black	Combustion de résine ou goudron d'hydrocarbure	50-100	Possède des qualités exceptionnelles pour le renforcement de matrice élastomère
Noir de tunnel - Channel Black	Combustion de gaz naturel	10-30	Le noir de tunnel n'est plus utilisé car le procédé a un trop faible rendement et est très polluant
Noir de fourneau - Furnace Black	Huile, Goudrons, Hydrocarbures lourds	10-80	C'est la forme de noir de carbone qui peut être produit à bas coût tout en ayant de bonnes propriétés pour le renforcement des caoutchoucs

Tableau 1.1 – *Les différents procédés de fabrication de noir de carbone*

études de marché annoncent déjà une hausse de la demande de plus de 4 % pour les 5 prochaines années en raison principalement des besoins des pays émergents tels que la Chine, l'Inde et des pays d'Europe de l'est [30].

1.4 Procédés actuels de fabrication de noir de carbone

L'industrie de fabrication du noir de carbone n'est pas toute jeune, bien au contraire. La première usine de fabrication de noir de carbone vit le jour en 1864 à New Cumberland (USA) [37]. Les procédés de production de noir de carbone sont basés sur la conversion d'hydrocarbures. Les noirs de carbone peuvent être classés en fonction des procédés de production. Le tableau 1.1 référence les différents procédés utilisés depuis l'industrialisation de la production (de 1850 à aujourd'hui).

À l'heure actuelle, plus de 90 % du noir de carbone produit est du noir de fourneau⁴ [29, 2, 34]. Le reste du noir de carbone est essentiellement du noir thermique.

4. Furnace black

1.5 Impacts environnementaux des procédés de production de noir de carbone

Le noir de carbone est, de façon indirecte, un acteur majeur du réchauffement climatique. Le procédé fournaise [38] pourrait être responsable de l'émission annuelle de plus de 30 millions de tonnes de CO_2 [27], ainsi que d'autres polluants dont le CO, NOx, SH_2 [28]. Son rendement de production est faible, 30 % environ [29], car la majorité du carbone contenu dans la matière première sert à apporter, par combustion, l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante.

1.6 Procédés plasma pour la production de noir de carbone

Face aux faibles rendements des procédés industriels de production de noir de carbone et aux forts impacts environnementaux associés, un engouement est né vers les procédés plasma. Ces procédés faisant intervenir des gaz ionisés sont très prometteurs car ils permettent de remplacer l'usage de la combustion comme source d'énergie thermique par l'usage d'une source d'énergie électrique. L'énergie électrique se transformant en énergie thermique par effet joule, l'énergie thermique nécessaire à la décomposition des hydrocarbures est ainsi pourvue. Dans la condition où la source d'énergie électrique est une source à faible empreinte carbone (nucléaire, EnRs), ces procédés apportent alors de l'énergie thermique au système avec des émissions réduites en CO_2 . La figure 1.5 représente schématiquement l'intérêt écologique du procédé plasma vis-à-vis du procédé fournaise [27].

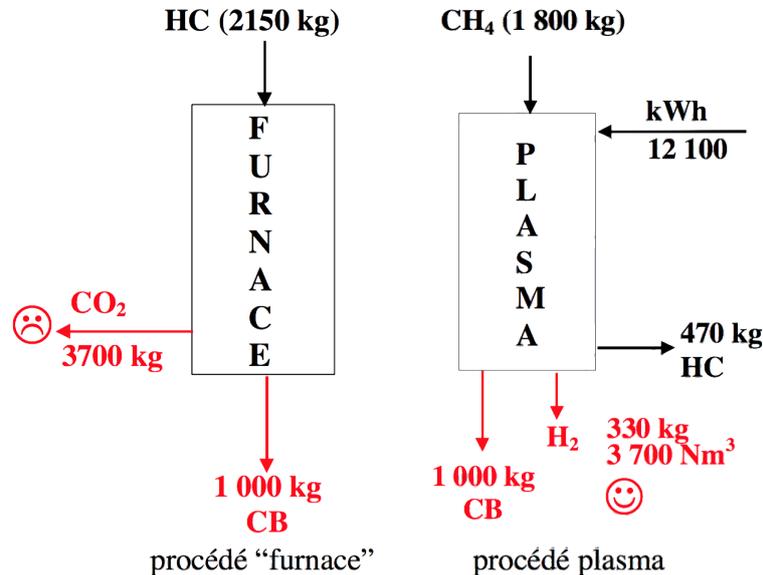


Figure 1.5 – Comparaison des bilans massiques pour une tonne de noir de carbone produite entre procédé "fournaise" (à gauche) et procédé plasma (à droite)

Les procédés plasma permettent aussi d'engendrer une chimie très active par la présence de radicaux et d'espèces chargées. De plus, ces procédés permettent d'avoir une grande flexibilité vis-à-vis des paramètres et des conditions opératoires (type d'atmosphère, pression, ...). La densité énergétique apportée peut être réglée de manière quasi indépendante des conditions opératoires et peut aisément dépasser celle des procédés de combustion. Dans le cas de l'utilisation de

plasma thermique, la température peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de degrés Celsius. L'apport énergétique peut ainsi être important tout en restant dans un petit volume. D'autre part, ces procédés, donnant accès à un large domaine réactionnel, permettent aussi l'élaboration de nouveaux matériaux.

La première étude de la production de noir de carbone par plasma date de 1920 et a été menée par Rose [39] via l'utilisation d'arc électrique. Le procédé était constitué d'une chambre cylindrique, fabriquée en matériau réfractaire, à l'intérieur de laquelle deux électrodes sous tension venaient générer un arc électrique. En faisant passer du méthane à travers cette chambre, le gaz se dissociait en hydrogène et en fines particules de carbone.

De 1920 à 1990, de nombreuses compagnies industrielles suivirent les pas de Rose [39] et s'intéressèrent à l'utilisation du plasma pour améliorer la production de noir de carbone. Une étude bibliographique de Gonzalez et al. [40] retrace l'ensemble de ces études en plus de celles de groupes de recherche indépendants. Parmi les compagnies on peut notamment citer Goodyear [41], Ashland Oil and Refining Company [42], Continental Carbon Company [43], Phillips Petroleum Company [44, 45]. Parmi les groupes de recherche on peut mentionner les études de Amouroux et Boulouri [46] ainsi que Schwob [47].

Dans les années 1990, en collaboration avec l'organisme de recherche SINTEF, l'entreprise Norvégienne Kvaerner s'intéressa au développement d'un procédé plasma par arc électrique en courant continu (DC) pour la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone. Concernant cette collaboration, on peut citer les différents brevets déposés par Lynum et al. [48, 49, 50, 51, 52, 53]. En 1992, les recherches menèrent à la construction d'un pilote industriel de 3 MW au Canada. Les résultats furent probants. La conversion de 1000 Nm³/h de gaz naturel par une source électrique de 2100 kW atteint un rendement en production d'hydrogène et de carbone solide proche des 100 % [54, 55]. En 1999, le groupe Kvaerner commença le développement d'un prototype industriel avec une capacité annuelle de 20 000 tonnes de noir de carbone et de 70 000 000 Nm³ d'hydrogène [56]. Malheureusement, du fait de problèmes liés à la maîtrise et au contrôle de la qualité des produits à grande échelle, le développement industriel dut s'arrêter.

Parallèlement à cela, de nombreux groupes de recherche étudièrent la configuration et les conditions optimales pour la conversion thermique d'hydrocarbures par voie plasma. Les groupes de recherche avec un fort bagage thermochimique contribuèrent significativement aux avancées sur les procédés de formation d'acétylène et de noir d'acétylène [57].

En 1995, Fulcheri et Schwob [31] initièrent le développement d'un procédé plasma pour la production de noir de carbone par craquage du méthane. Depuis cette date, le groupe Fulcheri et al. publia régulièrement les avancées de leurs recherches [32, 33, 58, 59]. Ces recherches menèrent au développement d'une technologie de plasma généré par arc à courant alternatif [60, 58, 28]. Cette technologie triphasée permet de réduire l'érosion des électrodes et d'augmenter ainsi les durées de fonctionnement du procédé. La température du plasma généré par une torche AC⁵ est plus basse que celle d'un plasma d'une torche DC⁶, réduisant alors les pertes aux parois

5. Alternatif Current

6. Direct Current

par rayonnement et maximisant la part de l'énergie thermique pour les réactions chimiques [61]. De plus, le mouvement d'arc, généré par le courant alternatif, produit une turbulence pouvant améliorer le mélange entre gaz plasmagène et combustible. Enfin l'installation électrique est moins coûteuse car elle ne nécessite pas de redresseur et peut être directement branchée sur le réseau. Parmi les travaux du groupe Fulcheri, on peut notamment mentionner les études de Fabry sur la caractérisation du noir de carbone [60, 62], de Ravary sur les effets du mouvement d'arc sur l'écoulement [63, 64, 65], de Rhemet sur la modélisation 3D des arcs [66, 67, 68]. L'ensemble des études du groupe sur la technologie plasma triphasée est décrite de manière détaillée dans une revue bibliographique de Fulcheri et al. [69].

En 2005, Merlo-Sosa et al. [56] étudièrent la synthèse de noir de carbone par injection pulvérisée de dodécane dans un plasma induit par radio hautes fréquences⁷. Ils étudièrent différents paramètres d'entrée tels que la quantité d'énergie thermique en entrée, le gaz plasma utilisé, la richesse du mélange en hydrocarbure, les conditions de pulvérisation, l'influence de la pression. À l'issue de cette étude, d'importants résultats purent être observés.

1. Une hausse de la puissance électrique augmente les rendements de conversion en particule de carbone solide mais diminue la surface spécifique moyenne.
2. L'injection d'hydrogène dans le gaz plasma réduit la formation d'acétylène et augmente la surface spécifique.
3. Un fort champ en température favorise la formation de particule avec un taux de graphitisation élevée.
4. La pression a un effet négligeable sur les propriétés de noir de carbone issu d'un plasma d'hélium. Pour un gaz plasma contenant de l'hydrogène, une hausse de la pression de 100 % entraîne une hausse notable de la surface spécifique de l'ordre de 11 %.

Fincke et al. [70] utilisèrent une torche plasma à courant continu pour la pyrolyse du méthane en noir de carbone. La géométrie innovante du réacteur permet d'augmenter le temps de séjour des particules dans le réacteur. L'ajout d'un vase d'expansion leur permit d'obtenir une détente supersonique du gaz sortant augmentant ainsi le refroidissement des produits. Le gaz plasma utilisé est un mélange d'argon et d'hydrogène. La puissance nette est de 60 kW et la pression de 85 kPa. Les résultats montrent un rendement de conversion de 30 %.

En 2005, Kim et al. [71] développèrent une torche plasma hybride à radio fréquences et courant continu. Cette technologie fournit une zone à haute température plus étendue que les autres procédés plasma, ce qui permet d'augmenter le temps de séjour des particules. De plus le plasma est plus stable car non perturbé par les fluctuations des arcs électriques. Les zones de recirculation peuvent ainsi être évitées ce qui permet d'avoir une meilleure homogénéité morphologique des particules de carbone produites. Les particules de carbone générées par ce procédé possèdent des propriétés physiques très intéressantes. Kim et al. mesurèrent une conductivité de leur produit cinq fois supérieure à la moyenne d'un noir de carbone commercial (type Super P) avec des surfaces spécifiques nettement supérieures, allant jusqu'à $385 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Aussi appelé "Inductively Coupled Plasma (ICP) Torch" en anglais

En 2011, Pristavita et al. [72] produisirent des nanopoudres de noir de carbone à partir d'une torche à plasma inductif . Le plasma est généré par radio fréquence. La puissance électrique utilisée est de 35 kW. Le gaz est de l'argon. La morphologie des particules de carbone créées présente une grande stabilité par rapport à la pression opérante et à la puissance électrique.

Flamant et al. développèrent un procédé de dissociation de gaz naturel par voie solaire [73, 74, 75, 76, 77]. Dans ce procédé où la puissance thermique fournie est plus limitée que pour les procédés plasma, les débits de gaz sont moindres afin d'augmenter le temps de séjour et les rendements carbone. Rodat et al. [77] étudièrent les caractéristiques morphologiques du noir de carbone produit en fonction de la température du procédé ainsi que de la concentration d'hydrocarbure en entrée. Ils montrèrent que plus la température est élevée plus la surface spécifique des agrégats est importante. De même, plus le mélange est pauvre en hydrocarbure plus la surface spécifique augmente.

Dans les années 2000, une compagnie canadienne nommée Atlantic Hydrogen réussit à lever 30 millions de dollars pour la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone à partir du craquage du gaz naturel par arc à haute fréquence. L'hydrogène produit était stocké et pouvait alimenter une centrale électrique suivant la demande énergétique du réseau. L'installation d'Atlantic Hydrogen, visible figure 1.6, permettait de convertir $8400 \text{ m}^3/\text{jour}$ de gaz naturel produisant ainsi $7000 \text{ m}^3/\text{jour}$ d'hydrogène et 1.85 tonnes/jour de noir de carbone. Avec un prix de vente du noir de carbone estimé à 900 \$/tonne le revenu potentiel était évalué à 1,75 millions/an. Cependant la société ne put réussir à produire du noir de carbone de qualité suffisante pour satisfaire le marché. Après un pivot vers un plasma généré par radio fréquences, le noir de carbone généré ne présentait toujours pas les qualités voulues notamment à cause d'une concentration en produits extractibles trop importante. En 2015, Atlantic Hydrogen fit faillite due à l'arrêt des subventions gouvernementales.

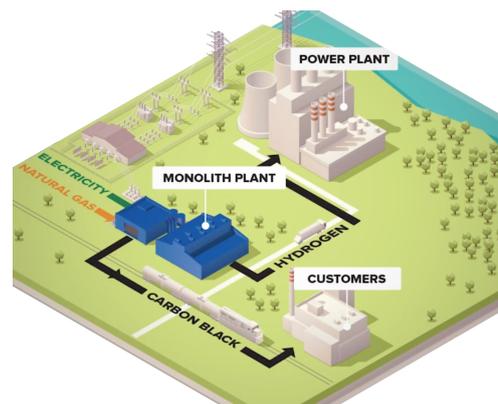


Figure 1.6 – *Installation test d'Atlantic Hydrogen à Fredericton dans la province du New Brunswick (Canada)*

En 2015, suite aux résultats très prometteurs de leur installation pilote à Redwood, figure 1.7a, le groupe américain Monolith Materials annonça le développement d'un site industriel pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage de gaz naturel par plasma dans la région du Nebraska. La figure 1.7b montre les plans de ce projet. Cette installation aura pour but de remplacer l'ancienne centrale à charbon de Hallam. Les autorités du Nebraska espèrent ainsi réduire de 1,1 millions de tonnes par an leur émission en CO_2 . 600 nouveaux emplois sont attendus dans la région par ce nouveau projet dont l'investissement s'élève à plusieurs centaines de millions de dollars [3]. Le groupe Fulcheri est actuellement en partenariat avec le groupe Monolith Materials sur les phases pré-industrielles pour un meilleur contrôle de la qualité du noir de carbone.



(a) Installation pilote à Redwood en Californie (USA)



(b) Plan de la future l'installation industrielle dans le Nebraska (USA)

Figure 1.7 – Installations de Monolith Materials [3]

En 2015, Zhang et al. [78] étudièrent la formation de feuille de graphène par torche ICP à partir de méthane. Ils montrèrent que la concentration en hydrogène est un paramètre clé pour la fabrication de couches polyaromatiques isolées (graphène).

En 2016, Sun et al. [79] étudièrent la formation de noir de carbone à partir de propane par plasma non thermique généré par arc électrique. Suite au passage du gaz à travers l'arc, le propane est considéré comme partiellement décomposé. En aval du processus, le gaz est ensuite pyrolysé par chauffage électrique en paroi ce qui permet alors l'apparition de particules solides. Dans cette étude les températures ne dépassent pas les 1100 K. La pression est à pression atmosphérique. Ils purent évaluer l'influence de différents facteurs tels que l'intensité de l'arc, la température de chauffage, la concentration en hydrocarbure et le débit d'argon. Cette étude paramétrique montre que la taille moyenne des particules primaires s'affine par :

1. L'augmentation de l'intensité de l'arc,
2. La diminution du temps de séjour,
3. Une diminution du chauffage électrique,
4. Une faible concentration en hydrocarbure.

À ce jour, la majorité des études sur la conversion thermochimique d'hydrocarbures par voie plasma sont basées sur des observations expérimentales. Aucune étude théorique générale de

la formation des particules de carbone au cours de ces procédés n'a encore été proposée. Une meilleure compréhension des phénomènes de formation des produits carbonés est primordiale pour la qualité et l'optimisation de tels procédés. Le prochain chapitre essaiera donc de contribuer à combler ce manque.

Chapitre 2

La formation de particules de carbone

La formation de particules de carbone a été depuis plus d'un siècle, l'un des thèmes centraux des recherches sur :

- la combustion et la formation de suie (résidu de combustion) afin d'optimiser des procédés énergétiques fonctionnant à partir de ressources fossiles [80] ou de répondre aux inquiétudes des produits de combustion sur l'environnement [81, 82, 83, 84] et sur la santé publique [85, 86, 87, 88, 89],
- la conversion thermochimique des hydrocarbures pour la fabrication de nanomatériaux tels que le noir de carbone [31, 60, 75, 16, 79] , les fullerènes [90, 7, 58], les nanotubes de carbone [40, 91], le graphène [92, 93, 94].

De part des buts diamétralement opposés, les recherches sur la combustion sont restées quasiment hermétiques aux recherches sur la production de matériaux carbonés et réciproquement. Or les mécanismes mis en jeu sont très proches, voire identiques pour certaines étapes. Ce chapitre a pour but de rassembler et de mettre en commun plus d'un siècle d'observations, d'interprétation, de consensus sur ces deux thématiques pour aboutir à un mécanisme général de formation de particules de carbone.

2.1 À la recherche de l'équilibre thermodynamique

Une notion de base de la chimie est que tout système tend vers son équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique dépend de la composition du système, de la température, et de la pression. Le système désigne ici une structure carbonée, initialement présente sous forme d'hydrocarbure. Dans la majorité des cas pratiques de conversion thermique d'hydrocarbures (combustion, pyrolyse ...), le système est non isolé¹. Le système échange donc de la matière avec l'environnement qui l'entoure. Les espèces qui vont influencer sur la forme stable du carbone sont l'oxygène, l'hydrogène, et dans une moindre mesure l'azote. Un système donné peut gagner des atomes d'oxygène en s'oxydant, perdre de l'hydrogène en se déshydrogénant ... Les chemins réactionnels menant à l'équilibre thermodynamique des systèmes composés d'hydrocarbures (et organiques en général) sont multiples. Dans les conditions atmosphériques usuelles (298 K, 1 atm, $x_{O_2} = 21\%$, $x_{N_2} = 78\%$), leurs cinétiques réactionnelles sont généralement lentes.

1. Il est au moins non isolé localement car le mélange n'est jamais parfait

C'est notamment cette diversité et cette "lenteur" de la chimie du carbone, dans les conditions atmosphériques, qui ont permis l'émergence de formes de vie complexes sur terre.

Aux conditions atmosphériques (température, pression et concentration en O_2), la forme stable du carbone et des hydrocarbures est le dioxyde de carbone. L'oxydation des hydrocarbures, aussi appelée combustion, est très lente dans ces conditions. Seule une montée en température conséquente permet d'initier la réaction. Cette augmentation en température est ensuite autogénérée par l'exothermicité de la réaction d'oxydation du carbone. La combustion de composés hydrocarbonés libère de la chaleur et s'accélère jusqu'à ce que le système atteigne une température de flamme (à pression constante) ou d'explosion (à volume constant)².

En atmosphère anaérobie³ inerte, l'état d'équilibre d'un hydrocarbure donné varie en fonction de la température du système. La figure 2.1 représente le diagramme d'équilibre simplifié⁴ d'un système isolé composé d'une mole de méthane en fonction de la température. De manière générale, le carbone des hydrocarbures en anaérobie est stable sous forme de graphite de 700 K à 4000 K⁵. Cet équilibre justifie la formation de particules solides dans les procédés de conversion thermique d'hydrocarbure. Contrairement à l'oxydation du carbone, la création de carbone solide est endothermique quelle que soit la température. L'endothermicité est la conséquence de la baisse d'entropie du système lors de la génération de phase graphénique ordonnée. La formation des structures graphitiques entraîne en effet une réduction considérable des degrés de liberté des atomes de carbone car ceux-ci s'ordonnent selon un réseau cristallin. La réaction étant endothermique, en absence de source de chaleur, celle-ci ne peut atteindre l'équilibre car la température baisse jusqu'à ce que la cinétique chimique devienne nulle et laisse ainsi le système figé, alors constitué par des particules de carbone, dans des formes pseudographitiques (turbostratiques), voire amorphes. Si la température baisse jusqu'à atteindre des équilibres thermodynamiques correspondant à des hydrocarbures (alcane, alcène, ...), la production de matière solide s'arrête mais la matière solide déjà produite ne se convertira pas en hydrocarbure pour autant car la cinétique devient alors beaucoup trop lente pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Pour illustrer ce point, l'étude de Pan et Yang [95] sur l'hydrogénation du graphite par hydrogène pur à 700 K révèle bien la lenteur d'une telle réaction à comparer à la vitesse de la formation de particule de carbone.

Dans le cas de la création de noir de carbone par un procédé industriel usuel (procédé fourneau), le système est représenté par un ensemble d'hydrocarbures, non isolé, subissant tout d'abord une combustion partielle, libérant du CO_2 et montant en température. La combustion est partielle car l'oxygène n'est pas en quantité suffisante pour oxyder tout le système. Le reste du système hydrocarbure non oxydé se retrouve donc dans un état chaud (>1000 K) sans oxygène et son équilibre thermodynamique devient le graphite. À une telle température la cinétique chimique est rapide et forme en quelques millisecondes des structures carbonées solides de plus de 10^7 atomes de carbone [37]. Ces structures carbonées cherchent à atteindre la forme allotropique

2. Les températures de flamme et d'explosion varient en fonction du combustible et du comburant utilisés, elles oscillent typiquement autour de $2000\text{ K} \pm 500\text{ K}$

3. Dans ce texte on désigne par "anaérobie" le fait qu'un système ne comporte pas d'atome d'oxygène sous une quelconque forme

4. On attend par simplifié le fait que seule une partie restreinte des espèces hydrocarbonées possibles est prise en compte

5. Au delà d'une certaine pression (10 000 bar) c'est le diamant qui prend l'ascendant sur la forme allotropique graphite

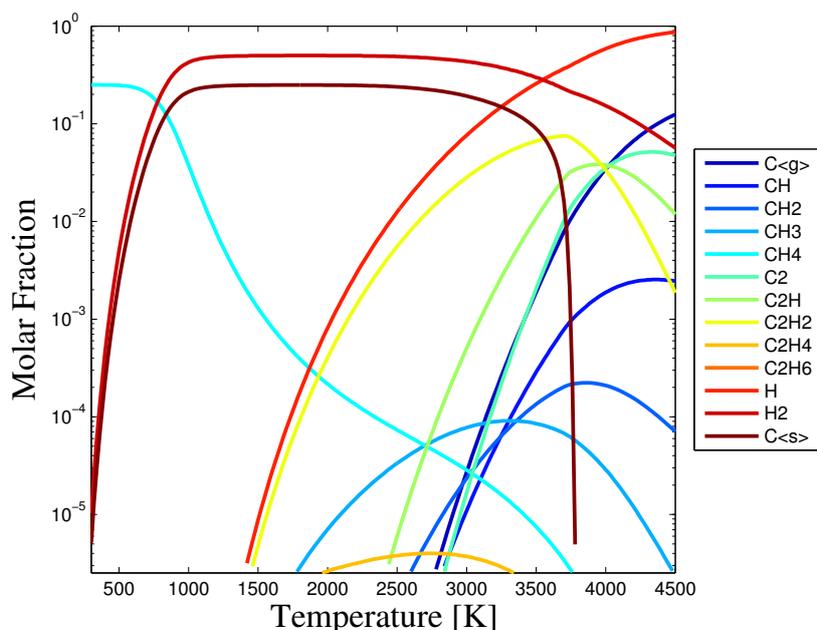


Figure 2.1 – Diagramme d'équilibre thermodynamique d'un système isolé composé d'une mole de méthane

correspondant au graphite. Cette production de matière solide fait baisser la température et le maintien de la température pour la création de plus de matière solide passe donc par l'ajout continu de comburant pour la combustion ou par l'utilisation d'une source de chaleur externe.

Dans le cas de la combustion d'alcane en condition atmosphérique (le moteur à combustion ou les procédés flamme), la production de suie commence dès que l'oxygène vient à manquer localement. On a ainsi sensiblement le même processus que le cas précédent avec le procédé fournaise à la seule différence du produit solide obtenu. Le terme "suie" est utilisé comme un terme générique pour la formation de carbone solide à partir d'hydrocarbure et sa différenciation avec le noir de carbone a déjà été mentionnée dans le chapitre 1. Les suies sont un mélange de noir de carbone et de carbone organique⁶. La composition de la suie diffère de celle du noir de carbone en raison de la composition chimique de l'environnement. Pour le cas de la production de noir de carbone, et de matériaux carbonés en général, la composition chimique de l'environnement est contrôlée tandis que pour les procédés de combustion le comburant le plus souvent utilisé est l'air dont la composition chimique peut fluctuer.

Il est généralement admis que la formation de carbone organique intervient dans les phases les plus tardives de la formation de suie. Les premières étapes de formation de suie et de noir de carbone sont donc semblables. Cette assertion justifie l'utilisation de ressources bibliographiques provenant de deux thématiques distinctes telles que la combustion et la production de noir de carbone, pour l'étude de la formation de particule de carbone. Par la suite de cette étude nous ne différencieront suie et noir de carbone qu'à l'étape finale du vieillissement des particules. Le lecteur est donc invité à considérer les "suies" comme des "noirs de carbonés" et réciproquement, au moins jusqu'à l'étape du vieillissement.

6. Le carbone organique s'apparente à du noir de carbone amorphe oxydé et azoté

Dans l'ensemble des procédés de thermoconversion d'hydrocarbure, la cinétique chimique des différentes étapes élémentaires menant à la formation des particules primaires et à leur croissance va grandement fluctuer. Cette fluctuation, en fonction de l'histoire thermique, de la pression, de la composition du système et de la composition de l'environnement, déterminera la morphologie et la structure de la phase carbonée solide. Ce chapitre a pour but de présenter les différents résultats et interprétations liés au mécanisme général de la formation de matière carbonée solide suite à la décomposition thermique d'hydrocarbures. Cette étude attachera de l'importance à la présentation détaillée des différents phénomènes entrant en jeu et aux paramètres importants. Dans le cadre de la volonté d'étudier la formation de particules de carbone, on se placera toujours dans le cas où la concentration d'oxygène est en défaut voire nulle, i.e. condition de fuel riche (combustion incomplète ou pyrolyse).

Bien que beaucoup de détails sur la formation des particules de carbone restent encore mal connus, un consentement général sur la chronologie des événements peut être résumé ainsi :

1. la formation de précurseurs et leur croissance ;
2. la nucléation ;
3. la croissance surfacique ;
4. la coagulation coalescente ;
5. la maturation ;
6. l'agrégation ;
7. l'oxydation (si présence d'oxydant) ;
8. le vieillissement.

La force de ce mécanisme général repose sur la mise en relation de nombreux résultats (expérimentaux, numériques, théoriques) basés sur diverses applications (moteur à combustion, système pyrolytique, procédé plasma...). Les étapes sont classées par ordre chronologique au cours de la formation de particules de carbone vers des tailles de plus en plus grandes. Il est à noter que plusieurs étapes peuvent avoir lieu en même temps et peuvent entrer en compétition. Il est vraisemblable de penser que ce chevauchement et cette compétition entre les différentes étapes, caractériseront la morphologie du carbone produit. Encore faut-il bien comprendre celles-ci.

Nous allons maintenant détailler chaque étape en attachant de l'importance à l'origine de leurs fondements (observations expérimentales, calculs numériques). Nous ne décrirons pas les études antérieures à 1950 car jugées trop qualitatives. Nous pouvons néanmoins mentionner les travaux de Berthelot, un des pionniers du début du XX^e sur ce sujet.

2.2 Précurseurs chimiques

2.2.1 Polyacétylène et PAHs

On désigne ici par précurseurs, le ou les espèces chimiques à l'origine de la formation des particules solides. Ces précurseurs sont à différencier des nuclei.

En 1953-1955 ; Porter [96, 97] étudia la pyrolyse du kétène et d'autres composés hydrocarbonés. Il remarqua une importante concentration en acétylène au cours de la pyrolyse. Porter suggéra alors que l'acétylène devait avoir un rôle prépondérant dans la formation de suie. Cette observation coïncide avec les avancées antérieures de Berthelot.

En 1962, par l'analyse cristalline de noirs de carbone et de leurs contenances en hydrogène, Thomas [98] souligna que la structure élémentaire de particule carbonée devait être proche de celle d'un circumanthracène, composé aromatique de 13 noyaux benzéniques. Il ajouta notamment que le processus de croissance des particules de carbone était si rapide qu'il devait impliquer des espèces hautement réactives telles que des espèces radicalaires.

En 1965, Palmer et Cullis [99] observèrent expérimentalement que la tendance à produire des suies décroît en fonction du fuel utilisé suivant cet ordre : naphthalène > benzène > dioléfine > monooléfine > paraffine. Ainsi, plus le nombre de cycle d'une molécule de fuel est important plus la génération de suie est favorisée. Il semble alors que les composés aromatiques peuvent réagir directement entre eux et que cette réaction est facilitée par le nombre de cycle initial du fuel utilisé. Il est donc fortement probable que l'acétylène ne soit pas le seul précurseur à la production de suie.

En 1967, Homann et Wagner [100] analysèrent par spectroscopie les concentrations des espèces gazeuses présentes pour une flamme d'acétylène et de benzène. Dans le cas d'une flamme d'acétylène, ils remarquèrent la présence abondante d'acétylène et de polyacétylènes. Ils identifièrent en concentration moindre des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou PAHs suivant la nomenclature anglaise (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)⁷. Homann et Wagner remarquèrent que la concentration en polyacétylène diminuait brusquement juste avant l'émergence des premières particules de suie tandis que la concentration des PAHs augmentait de manière constante. Dans le cas d'une flamme de benzène, Ils observèrent que la production de suie était plus rapide et que la masse solide générée y était 100 fois plus importante que pour une flamme d'acétylène (ce qui coïncide avec les observations antérieures de Palmer et Cullis [99]). Ils remarquèrent aussi que la concentration des PAHs diminuait brusquement juste avant l'apparition des particules. De part ces observations, Homann et Wagner conclurent dans un premier temps que les polyacétylènes et les PAHs étaient deux précurseurs de la production de suie. A partir de ces précurseurs, la suie pouvait être produite suivant deux mécanismes réactionnels différents, l'un semblable à une polymérisation radicalaire de composés acétyléniques, l'autre à partir d'additions de composés aromatiques radicalaires (noyaux benzéniques et PAH). Ils jugèrent que la prédominance d'un chemin réactionnel par rapport à l'autre dépend du fuel utilisé. Dans le cas d'un fuel aliphatique, la polymérisation de polyacétylène est préférée tandis que dans le cas d'un fuel aromatique, l'addition directe de composés aromatiques prédomine. Homann et Wagner ajoutèrent que l'aisance de la production de suie pour une flamme de benzène peut s'expliquer par le fait que les PAHs possèdent en moyenne plus d'atome de carbone que les composés acétyléniques et donc une masse moyenne plus importante.

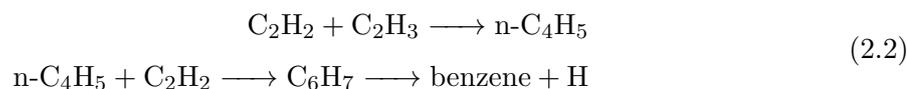
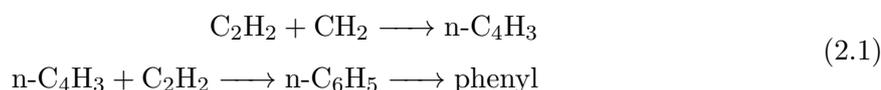
En 1973 Crittenden et Long [101] étudièrent des flammes d'acétylène et d'éthylène par spectroscopie à haute résolution. Ils conclurent que les PAHs pouvaient être à la base d'une

7. Nous utiliserons volontairement les sigles en anglais par souci de clarté avec la littérature internationale

majeure partie du carbone produit et cela même pour des fuels aliphatiques. Ils justifèrent leur point de vue en expliquant que la croissance des chaînes acétyléniques pouvait engendrer une cyclisation qui donnait lieu par la suite à l'émergence des PAHs. Néanmoins cette formation de cycles aromatiques nécessitait des changements structuraux importants et était vraisemblablement lente comparée à l'addition radicalaire de composés aromatiques. Cette dernière interprétation apporta alors une explication plausible à la moindre production de suie par la décomposition thermique de fuel aliphatique. Par ailleurs l'analyse des suies ne montre pas de macromolécules linéaires, or selon la théorie de polymérisation d'acétylène et/ou de polyacétylènes, celles-ci devraient être présentes [2]. De plus, quantités de résultats expérimentaux montrent que la longueur des polyacétylènes en phase gaz ne dépasse pas les 14 atomes de carbone, ainsi la théorie de la croissance des polyacétylènes ne peut expliquer à elle seule la formation de suie [5].

De 1990-2000, de nombreuses études expérimentales attestèrent de nouveau la déplétion de la concentration de PAHs juste en amont de la formation de suie [2, 5, 102, 103]. La théorie dite de polyaromatisation, suggérant les PAHs comme précurseurs, devient de plus à plus adoptée [104, 105]. Au cours de ces années et jusqu'à maintenant encore, la chimie de formation des PAHs a donc reçu et reçoit toujours une grande attention. De nombreuses études essayèrent notamment de comprendre comment expliquer l'émergence de composés aromatiques à partir de composés aliphatiques. La difficulté de la formation du premier cycle aromatique fait alors supposer que cette réaction est l'étape cinétiquement déterminante pour la formation de particules solides.

Différents mécanismes réactionnels ont alors été suggérés pour la formation du premier cycle aromatique à partir de fuels aliphatiques.



Les réactions 2.1 et 2.2 furent proposées par Frenklach et al. [106] comme les chemins réactionnels principaux pour la formation du premier cycle pour la pyrolyse de l'acétylène à une température supérieure à 1500 K [107, 108]. Ils furent confirmés par Westmoreland et al. via leur approche quantique de Rice-Ramsperger-Kassel (Quantum-RRK) [109].

En 1992, Miller et Melius [110] contestèrent les résultats de Frenklach et al.. Miller et Melius démontrèrent que les espèces $\text{n-C}_4\text{H}_3$ et $\text{n-C}_4\text{H}_5$ tendent à se transformer en leurs isomères plus stables ($\text{iso-C}_4\text{H}_3$ et $\text{iso-C}_4\text{H}_5$) rendant leurs concentrations trop faibles pour être le chemin principal à la formation des noyaux benzéniques. Miller et Melius proposèrent comme mécanisme principal la réaction 2.3 ci dessous :



Le propargyl (C₃H₃) est en effet un radical extrêmement stable et son implication dans la formation de suie à depuis longtemps été supposée [111, 112]. De plus la réaction 2.3 avait elle aussi été mentionnée dans les travaux de Westmoreland et al. [109] comme l'un des chemins prometteurs pour la formation des premiers cycles aromatiques.

En 2002, à la suite des remarques de Miller et Melius, Frenklach et al. [105] réévaluèrent la stabilité de n-C₄H₃ et n-C₄H₅ comparée à celles de leurs isomères respectifs. Ils purent montrer que Miler et Melius avait surestimé la différence de stabilité entre les deux formes et ainsi sous-évalué la concentration des formes *n*-.

L'ensemble des auteurs attachent de l'importance au fait que la prévalence d'une réaction de cyclisation par rapport à une autre doit grandement dépendre des conditions opératoires (température, pression, fuel). Cette variabilité de la prévalence de l'un par rapport aux autres suivant les conditions expérimentales est encore mal connue et est toujours au centre d'importantes recherches et de grands débats [103]. Plus récemment, d'autres chemins réactionnels ont été proposés à partir du cyclopentadiene [113].



Il est aussi important de noter que la formation de PAHs ne passe pas forcément par la formation initiale d'un seul cycle. La formation de PAHs peut aussi être initiée par la formation directe de noyaux aromatiques multiples comme pour le cas du méthane [114].



En 1995, Frenklach et al. [115] démontrèrent qu'à haute pression, les longues chaînes linéaires carbonées (polyacétylènes) jouent un rôle clé dans la formation primaire de noyaux aromatiques.

2.2.2 Croissance des PAHs

Comme pour la formation des premiers cycles aromatiques, l'acétylène apparaît être un acteur majeur de la croissance des structures aromatiques pour de nombreuses conditions expérimentales (notamment de nombreux fuels) [116]. La réaction HACA (H-Abstraction-C₂H₂-Addition) décrite par Frenklach et Wang en 1991 [117] devient alors très populaire pour l'explication de la croissance des PAHs. Elle implique l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une structure aromatique, formant ainsi un radical aryl, puis l'addition d'une molécule d'acétylène sur le site radical créé précédemment. Cette réaction est schématisée figure 2.2.

L'abstraction de l'atome d'hydrogène par ce mécanisme peut être accomplie par divers moyens mais il s'avère que cette étape est généralement initiée par un atome d'hydrogène gazeux. Il est important de mentionner que cette réaction est réversible et que cette réversibilité entraîne une cinétique différente suivant les conditions expérimentales. Par exemple, si la concentration en acétylène est largement supérieure à la concentration en dihydrogène, le taux de réaction peut se réduire à $k^*[\text{H}]$ et ne dépend ainsi que de la création des sites radicalaires. Pour une concentration en dihydrogène très supérieure à l'acétylène ce même taux de réaction peut se réduire comme ceci :

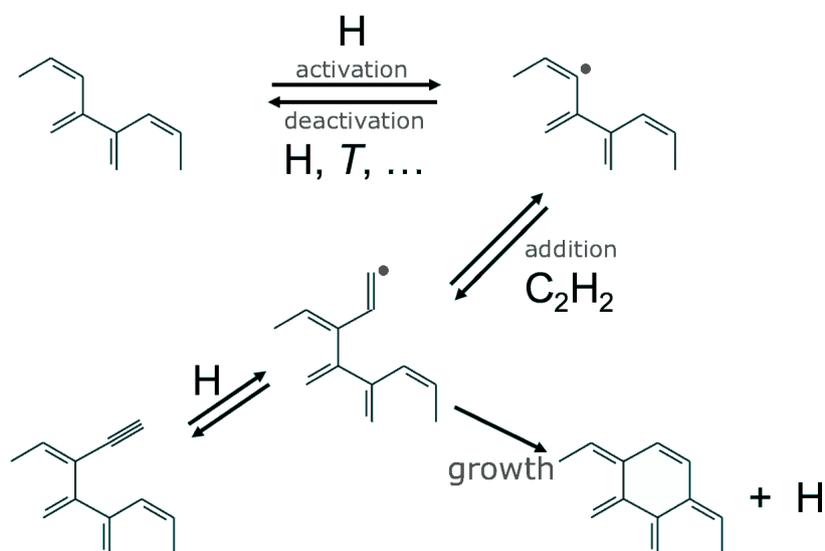


Figure 2.2 – Représentation schématique de la réaction HACA (*H-Abstraction-C₂H₂-Addition* [4])

$k'[H]/[H_2]*[C_2H_2]$ et devient donc inversement proportionnel à la concentration en dihydrogène. L'HACA dépend aussi grandement de la température. Il a été observé que la réaction HACA était négligeable en dessous de 1000 K car dans ces conditions sa réaction inverse prévalait. L'HACA montre une grande dépendance en pression pour une température supérieure à 300 K [118, 119]. Ces observations renvoient au fait que la croissance des PAHs par l'HACA va essentiellement dépendre de plusieurs conditions : température, pression, concentration en hydrogène et la concentration en acétylène.

L'acétylène n'est pas la seule espèce qui engendre la croissance des PAHs. Si l'HACA ne peut avoir lieu dans les conditions opératoires spécifiées, d'autres mécanismes prennent le relais. Ces mécanismes impliquent notamment des espèces comme le methyl, le propargyl [120], le cyclopentadiène [121, 122], le radical phényle [123], le radical allylique [124].

Pour le cas de la décomposition thermique du benzène, la croissance des PAHs est initiée par la combinaison de groupes phényles :

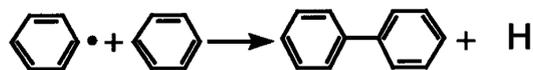


Figure 2.3 – Combinaison de groupes phényles

Et continue par l'HACA :

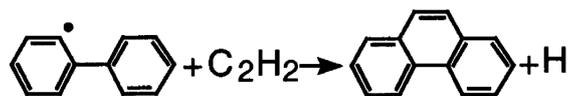


Figure 2.4 – Abstraction d'hydrogène et addition d'acétylène

L'alternance rapide entre l'addition d'un groupe radical phényle et l'HACA montre bien la facilité de la formation et la croissance des PAHs pour un fuel aromatique comme le benzène.

Ceci illustre bien l'aisance de la production de suie par la combustion benzène observée par Homann et Wagner [125].

2.2.3 Précurseurs ioniques

Fin des années 70 Weinberg et al. [126] observèrent qu'en changeant la direction d'un champ électrique préalablement imposé, la direction de migration des particules changeait aussi. Ils conclurent que les ions positifs contenus notamment dans la zone d'oxydation de flamme de combustion pouvaient jouer un rôle important pour la formation de particule. Cependant, un champ électrique fait rapidement déplacer les porteurs de charge hors de la zone d'oxydation ce qui empêche ceux-ci de se neutraliser. Sous ces conditions, la concentration ionique dans la zone de pyrolyse est largement intensifiée, et change fortement les conditions de nucléation. De plus, la présence d'un seul porteur de charge au sein des agrégats de carbone peut faire migrer toute la structure sous l'effet du champ. Ainsi, il n'est pas évident que toutes les particules migrantes soient des particules issues d'espèces ioniques car l'ionisation a pu avoir lieu post-nucléation.

Wesborg et al. [127] mesurèrent la fraction de particules chargées dans une flamme de prémélange d'acétylène. La moyenne de ce nombre est de 30 %. Si la nucléation ionique était prédominante pour la formation de particules, la mesure de 70 % de particule neutre impliquerait que les charges se neutraliseraient rapidement sous les conditions de la flamme. Ainsi il reste de sérieux doutes sur la prédominance de la nucléation ionique. Cependant dans certaines conditions il serait important de ne pas l'oublier.

En 1981, Calcote and Gill [128, 129] évoquèrent que la formation de suie était trop rapide pour être l'œuvre de réactions purement radicalaires. La lenteur des réactions radicalaires est démontrée par la cyclisation comportant d'importants réarrangements moléculaires et de larges changements entropiques. Calcote et al. suggérèrent alors le rôle des espèces ioniques comme précurseurs pour la nucléation, figure 2.5. Il est en effet généralement accepté que les réactions entre ions et molécules sont plus rapides que les réactions impliquant des espèces radicales. Le rôle des ions dans le processus de nucléation est plausible mais cette hypothèse reste basée sur des connaissances encore trop limitées. Plusieurs étapes dans le mécanisme de formation d'espèces aromatiques proposé par Calcote restent incertaines et mériteraient une étude approfondie.

En 1988, Il a été démontré que dans le cas d'une pyrolyse d'hydrocarbure de 900 à 1800 K, la présence d'ions était dépendante de la concentration en oxygène [130]. En absence d'oxygène dans cette gamme en température, il a été observé que la concentration en ion était nulle alors que la production de suie était toujours présente. Ainsi la formation de suie pour les systèmes pyrolytiques en absence d'oxygène doit être largement dominée par des mécanismes non ioniques.

Dans le cas d'un système pyrolytique plasma, les espèces ioniques sont évidemment présentes. Tenant compte de ces précédentes considérations, il est tout à fait vraisemblable que les précurseurs ioniques aient un rôle important dans la formation de particules de carbone solide. Cependant de récentes études numériques sur la modélisation de la décomposition thermique de méthane par plasma d'hydrogène semblent obtenir des résultats valides sans pour autant prendre en compte les réactions ioniques [70, 131].

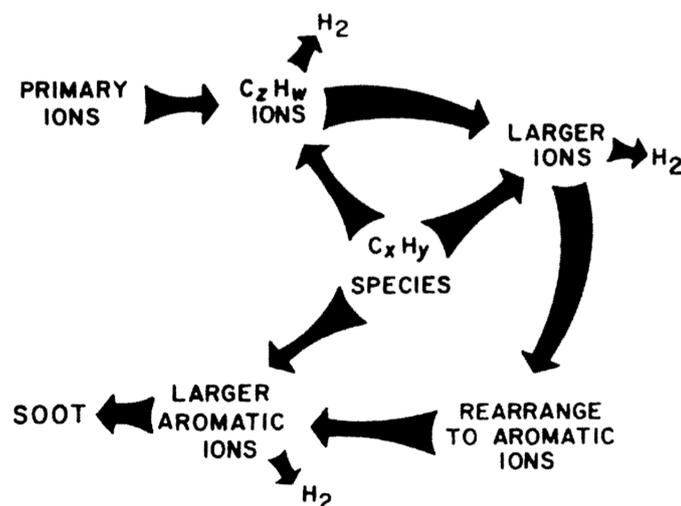


Figure 2.5 – Formation et croissance des PAHs

La connaissance actuelle sur la formation et la croissance des PAHs dépend essentiellement des conditions expérimentales ; en particulier la température, la pression et le fuel utilisé, ce qui explique les différences notables sur la quantité de suie produite au cours des expériences passées [99]. La connaissance des constantes de réaction reste empirique et est spécifique à des conditions expérimentales précises car les degrés de liberté de tels coefficients sont encore trop mal connus. Les mécanismes réactionnels les plus aboutis de nos jours prennent en compte quelques centaines d'espèces moléculaires, radicales et ioniques et quelques dizaines de milliers de réactions [70] [132, 133]. Il est maintenant consenti, que pour une très large gamme de procédés, les principaux précurseurs de la formation de matières carbonées solides sont les PAHs [134, 103, 6].

2.3 Nucléation

La nucléation est la transition de macromolécules gazeuses vers les premières particules d'un état condensé.

La nucléation serait responsable d'environ 10 % de la production de carbone solide en masse [2, 135]. Le reste de la production de carbone est attribué aux réactions hétérogènes en surface des particules déjà formées.

Cette transition fait encore débat aujourd'hui et est certainement l'étape la moins connue de toutes les étapes menant à la formation de matière carbonée. Cette ignorance est la conséquence des limites d'observations expérimentales passées. Pendant longtemps, les chromatographes ne pouvaient détecter des molécules au dessus d'une masse dont la taille ne pouvait être détectable par les images de microscopes de haute définition. Même si l'évolution des technologies a comblé ce gap (HRTEM⁸[136, 137], SEM⁹[14], AFM¹⁰[138], HIM¹¹[139], Micro-FTIR¹²[139],

8. High Resolution Transmission Electron Microscopy

9. Scanning Electron Microscopy

10. Atomic Force Microscopy

11. Helium-Ion Microscopy

12. Infrared spectrometer coupled to a microscope

MBMS¹³ [120, 140, 141, 142], PIAMS¹⁴ [143]), encore trop peu d'informations sont disponibles aujourd'hui sur la phénoménologie des évènements sur l'échelle allant de quelques angströms à quelques nanomètres. L'inconnu persistant, l'évolution physico-chimique des composés organiques aromatiques dans cette échelle de grandeur est encore un grand sujet de débat.

2.3.1 Nucléation chimique

En 1965, Bonne et al. [144] suggérèrent que la formation des particules primaires est issue d'une transformation progressive par réactions chimiques vers des structures de plus en plus condensées atteignant ainsi, à partir d'une certaine taille, les propriétés d'un solide. La macromolécule résultante de cette croissance chimique progressive étant appelée le nucleus ((pl) :nuclei). Dans le cadre de cette théorie, on préfère parler d'«inception» plutôt que de nucléation, car la nucléation donne l'image d'une discontinuité dont il n'y a pas lieu d'être car la croissance chimique est supposée progressive et continue. Cependant, Bonne et al. observèrent expérimentalement que suite à l'émergence de carbone solide plus aucune particule primaire n'était formée alors qu'une concentration élevée en espèces réactives tel que l'acétylène demeurait. Ainsi la théorie de Bonne et al. se confrontait à une anomalie sous la forme d'une discontinuité qui ne coïncidait pas avec le schéma réactionnel.

En 1986, dans la continuité d'une nucléation purement chimique, Frenklach proposa [145] une nucléation basée sur la croissance progressive des PAHs par le mécanisme HACA. Le problème de discontinuité pouvait alors être expliqué par la difficulté progressive de la radicalisation des noyaux aromatiques par la déplétion en atome H.

2.3.2 Théorie de la goutte liquide

Durant les années 70, Lahaye et Prado [135] suggérèrent que le caractère discontinu de la nucléation de matières carbonées pouvait être expliqué par analogie avec la théorie de nucléation homogène classique décrivant le changement de phase d'une vapeur saturée en phase condensée [146, 147] (c.f. Annexe 5). Lahaye et Prado estimèrent que la nucléation d'une phase carbonée condensée pouvait résulter de la condensation d'une certaine espèce carbonée gazeuse en condition de sursaturation. Dès lors que la nucléation a lieu, la sursaturation disparaît et cela expliquerait donc qu'il n'y ait plus formation de nuclei après la formation des premières particules. Selon Lahaye et Prado, un mécanisme chimique semblable au mécanisme proposé par Bonne et al. entrainerait la formation d'une espèce carbonée polyaromatique dont la concentration pourrait atteindre une sursaturation telle que la nucléation physique de cette espèce serait possible. Cette nucléation créerait en premier lieu des gouttes liquides à base de PAHs. La solidification de ces gouttes primaires se ferait alors par réaction chimique postérieure. Cette théorie à l'avantage d'expliquer le caractère discontinu de la création de particule primaire observé expérimentalement. De plus la supposée formation de goutte, permettait d'expliquer l'aspect sphérique des particules primaires. Néanmoins la CNT¹⁵ est issue de l'étude de la transition d'état pour une phase pure, ce qui reste éloigné du cas de la décomposition thermique d'hydrocarbure. En 1992, Homann [148] évoqua que la nucléation physique homogène n'est vraisemblable que pour la pyrolyse de

13. Molecular Beam Mass Spectrometry

14. PhotoIonization Aerosol Mass Spectrometry

15. Classical Nucleation Theory

composé carboné à basse température. Selon Lahaye, pour des plus hautes températures, il n'y aurait plus de nucléation mais une continuité de croissance des PAHs de manière chimique.

2.3.3 Nucléation fullerenique

Cette théorie est basée sur la croissance continue via mécanisme HACA menant à des structures incurvées semblables au fullerène. Le mécanisme HACA [149], permettant la croissance des PAHs, a lieu principalement sur les sites dits en fauteuil (armchair site) se qui créer, à terme, des PAHs avec des cycles à 6 carbones et dont les côtés sont en "zigzag". Ceci est expliqué en détail figure 2.6.

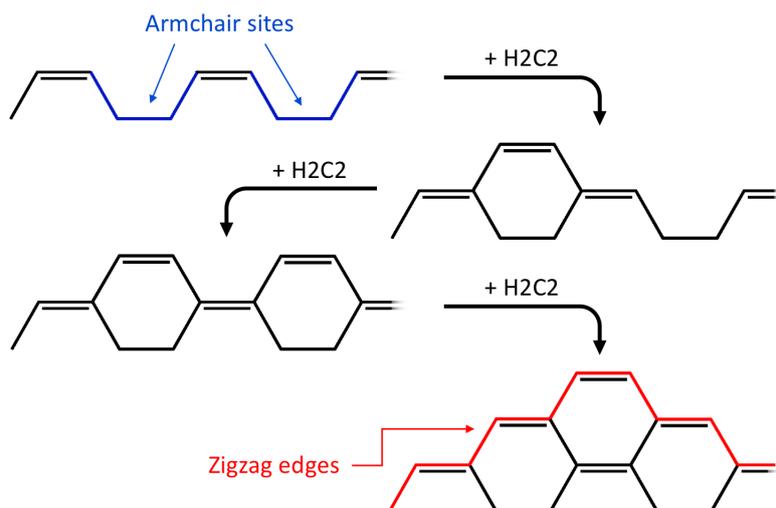


Figure 2.6 – Changement des bords de PAHs par le mécanisme HACA

Par la suite, une absorption d'acétylène peut subvenir sur les sites en zigzag créant ainsi des cycles à 5 carbones. Ces cycles à 5 carbones vont entraîner une courbure de la structure moléculaire représentée figure 2.7. Cette courbure est à la base de la formation des matériaux tels que les fullerènes [90, 150, 151] ou les nanotubes de carbone [91, 152, 153]

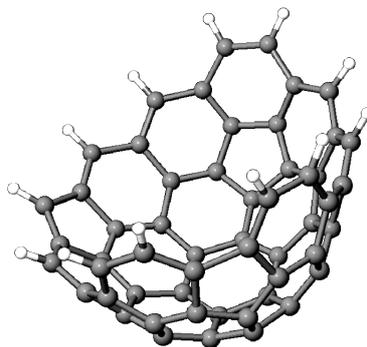


Figure 2.7 – Courbure des structures aromatiques due à la présence de cycles à 5 carbones

Suite à la découverte des fullerènes par Kroto et al. en 1985 [90], Zhang et al. [154] évoquent la connexion possible entre la formation de fullerènes et la formation de suie pour la combustion de fuels riches. De petites quantités de fullerènes, majoritairement C₆₀ et C₇₀, sont en effet détectables pour diverses procédés [155, 156, 152, 5]. En 2000, Grieco et Howard constatèrent

une croissance en concentration des structures en coque fermées, comprenant celles des fullerènes, en fonction de la distance avec le brûleur [157]. Ces concentrations de composés fullereniques semblent alors précéder la formation de suie. De plus, les structures morphologiques de suie observées à l'aide de microscopes à transmission électronique de haute résolution (HRTEM¹⁶) présentent des formes d'oignon, semblables à la structure des fullerènes [158, 159, 7]. Le groupe de recherche d'Homann travailla sur la formation de fullerènes à partir de différents fuels [160, 161, 162]. Homann conclut [5], suite à ces nombreuses études, que la formation de suie et la formation de fullerène n'étaient liées que par des précurseurs communs (PAHs). Tandis que la formation de fullerènes est basée sur des réactions intramoléculaires, la formation de particules primaires de suie est régie par des additions bimoléculaires successives engendrant des structures amorphes. Homann schématisa cette assertion par la figure 2.8. Les conditions de formation de fullerènes impliquent alors une prévalence des réactions intramoléculaires sur les réactions de croissance par réactions bimoléculaires¹⁷. Les réactions intramoléculaires impliquent des réarrangements structuraux, des réactions de fermeture, des deshydrogénations, ... soit autant d'étapes qui sont cinétiquement déterminantes et que seules de hautes températures peuvent en permettre l'existence. D'un autre côté, il paraît intuitif de penser que les additions bimoléculaires sont défavorisées à basse pression car les espèces réactives sont en concentration moindre. Les conditions optimales de formation de fullerènes sont alors de hautes températures et une basse pression. Il s'avère expérimentalement que ces conditions semblent bien être celles qui permettent la formation de fullerènes (vaporisation de graphite par rayon laser à basse pression [90], arc électrique [150, 151, 58, 69]).

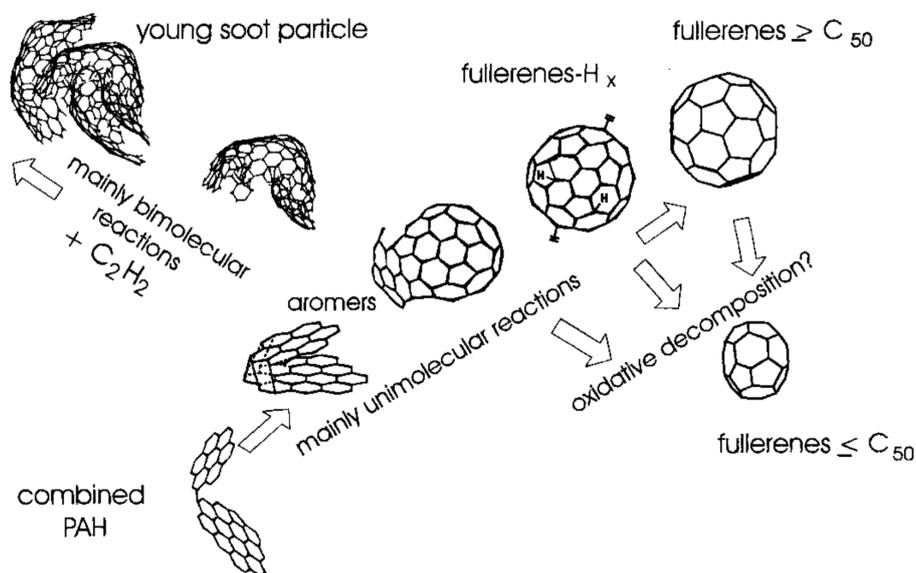


Figure 2.8 – Chemin vers la formation de fullerenes et/ou des particules primaires de suie [5]

2.3.4 Nucléation par coagulation de composés aromatiques

En 1994, Frenklach et al. [149] observèrent que l'HACA pouvait former des molécules aromatiques particulièrement stables, comme des pyrènes et des coronènes. L'évolution de l'énergie de

16. High-Resolution Transmission Electron Microscopy

17. Les réactions bimoléculaires sont supposées avoir lieu dans le cadre de cette théorie soit par réaction avec une molécule d'acétylène soit par réaction avec un autre PAH

Gibbs ($H - TS$) montre en effet des oscillations amplifiées au fur et à mesure de la croissance des composés aromatiques et dont les creux correspondent à des espèces thermodynamiquement stables et semblables aux stabilomères décrits par Stein et al. [112] (PAHs composés de cycles à 6 carbone uniquement). Cette évolution de l'enthalpie libre est décrite par l'exothermicité de la croissance des PAHs contrebalancée par la création d'entropie résultant des déshydrogénations successives. Les barrières thermodynamiques s'amplifiant avec la taille des PAHs, la croissance devient cinétiquement limitante et dépend grandement de la température. Les résultats expérimentaux sur les concentrations des PAHs montrent d'ailleurs que la concentration des PAHs baisse approximativement d'un ordre de grandeur avec l'incrément de deux noyaux benzéniques [107, 163, 164]. Frenklach et al. supposent alors que la nucléation est initiée par coagulation entre PAHs de tailles modérées, i.e., par coalescence de deux pyrènes ou de deux coronènes en un dimère [149]. Ce dimère formerait alors le nucleus.

Cette théorie de coagulation de PAHs donne lieu à deux théories sous-jacentes :

1. L'empilement de PAHs ou "PAH Stacking", correspondant à un empilement suivant des plans parallèles (figure 2.9). Le maintien du dimère serait dû aux forces physiques existantes entre PAHs. Elles peuvent être décrites comme des forces électrostatiques et/ou de Van der Waals.

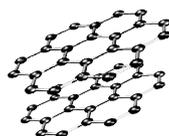


Figure 2.9 – *Combinaison PAH par plans superposés parallèles*

2. Coalescence croisée de PAHs, correspondant à la liaison de deux PAHs suivant des plans d'orientations différentes (figure 2.10). Dans ce cas là, une liaison chimique se crée entre deux PAHs à l'aide de composés aliphatiques.

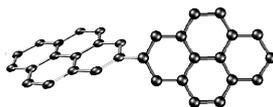


Figure 2.10 – *Combinaison croisée de PAH, plans non parallèles*

Une preuve expérimentale indirecte en faveur de ces deux théories, par rapport à une nucléation fullerénique, a été obtenue via la forme des distributions en taille des particules. Une nucléation fullerénique tendrait plus rapidement vers une distribution unimodale alors que la coagulation de PAHs entraînerait une bimodalité plus persistante. Or expérimentalement on retrouve bien des distributions qui restent bimodales jusqu'à la déplétion complète des particules primaires [165, 166, 167]. Cette observation caractérise bien indirectement la nucléation par une des deux théories expliquées en détail ci-après.

Taille des monomères

En 2007, Grotheer et al. [168] apportèrent une preuve tangible de la réaction entre PAHs. Grotheer et al. obtinrent le spectre massique des PAHs pour une flamme d'acétylène. Ils observèrent une périodicité de l'intensité du signal en fonction de la taille des PAHs. Cette périodicité équivaut

à 500 uma ce qui correspondrait environ à l'addition d'une molécule de la taille d'un circumpyrène (14 cycles).

En 2011, Herdman et al. [169] étudièrent une flamme d'éthylène par spectroscopie Raman. À la suite de leurs résultats, ils suggérèrent que la taille des PAHs se dimérisant ou se coagulant devaient avoir une taille de 1.0 à 1.2 nm, ce qui correspondrait environ à des circumpyrènes (14 cycles).

En 2015, Apicella et al. [13] analysèrent les résultats d'images HRTEM pour des flammes d'éthylène et de benzène. Ils montrèrent que la distribution des segments aromatiques (ou franges) avait pour composant principal des plans de PAHs composés de 4x4 noyaux benzéniques.

En 2016, Botero et al. [137] estimèrent la taille des PAHs par mise en relation de données recueillies par HRTEM et par mesure de bandes HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Botero et al. conclurent que la transition d'une croissance de PAHs chimique (telle que par le mécanisme HACA) vers une croissance physique (coagulation de PAHs entre eux) a lieu à partir de la taille du circumpyrène (14 cycles). Ces derniers résultats concordent avec les résultats de Grotheer de 2007. Les résultats de Botero et al. furent similaires pour 3 fuels différents (heptane, toluène, et un mélange heptane toluène à 50 %).

Les résultats expérimentaux suggèrent donc de considérer un monomère de la taille de circumpyrènes (14 cycles). On peut alors remarquer que ces résultats sont étonnamment proches des dires de Thomas de 1962 [98] selon lesquels la structure élémentaire de particule carbonée devait être proche de celle d'un circumanthracène (composé aromatique à 13 cycles).

Dimérisation suivant des plans parallèles

La théorie de la dimérisation des PAHs suivant des plans parallèles est considérée par de nombreux auteurs [117, 149, 170, 171]. Dans le cadre de cette théorie, les forces d'attachements sont d'origine physique. Ces forces d'attachement physique sont les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Elles sont maximales dans le cas où les deux PAHs protagonistes sont de taille identique, d'où la domination de dimérisation de PAHs. En 2008, Herdman et Miller [171] estimèrent que ces forces d'attachement entre deux PAHs de taille identique seraient assez fortes pour résister aux contraintes thermiques d'une flamme (≈ 1600 K).

Il est intéressant d'analyser les températures d'ébullition des stabilomères de Stein. Celles-ci sont reportées tableau 2.1. Ce tableau montre que les températures d'ébullition jusqu'au coronène sont inférieures à 800 K. Par extrapolation, on peut estimer que la température d'ébullition du circumpyrène (14 cycles) est vraisemblablement inférieure à 1000 K. Comment peut-on alors expliquer que des PAHs de tailles modérées se condensent-ils à des températures supérieures de leur point d'ébullition ? La dimérisation doit alors mettre en jeu des PAHs de tailles conséquentes (supérieures à 14 cycles).

En 2011, Wang publia une étude statistique [6] de l'enthalpie et de l'entropie de dimérisation. Elle montre notamment que l'énergie de liaison entre PAHs augmente avec la taille des PAHs.

Espèce	Nombre de cycles aromatiques	Température d'ébullition (K)
Benzène	1	353
Naphtalène	2	491
Phénanthrène	3	605
Pyrène	4	677
Coronène	7	798

Tableau 2.1 – Températures d'ébullition pour différents stabilomères de Stein

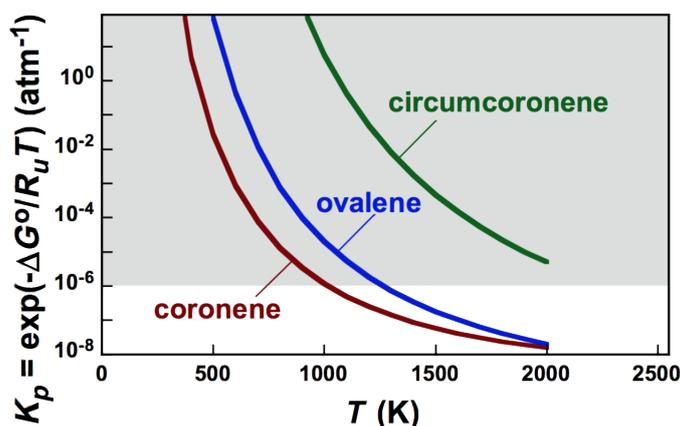


Figure 2.11 – Constante d'équilibre pour la dimérisation du coronènes (7 cycles), d'ovalènes (10 cycles) et de circumcoronènes (19 cycles) en fonction de la température. La zone grisée correspond à la zone où la dimérisation semble possible [6]

La variation des constantes d'équilibre de dimérisation pour différents PAHs en fonction de la température est montrée figure 2.11. La constante d'équilibre de la dimérisation du coronène à 1000 K est estimée à $1 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ et descend encore pour des températures plus élevées. La dimérisation de coronène a donc une constante d'équilibre bien trop basse pour être la source de nucléation. Les constantes d'équilibres pour la dimérisation de PAHs de tailles plus importantes sont plus élevées mais restent trop basses pour pouvoir caractériser la nucléation. Suivant cette étude [6], seule la dimérisation du circumcoronene (19 cycles), semble possible. Cependant cette étude à été faite en supposant l'équilibre thermodynamique. Or en 2009, Schuetz et Frenklach [170] avaient démontré que la collision de deux molécules de PAHs pouvait produire un dimère roto-vibrationnellement excité qui augmentait l'énergie de liaison entre deux PAHs. La durée de cette excitation est telle qu'elle laisserait le temps à d'autres réactions d'avoir lieu. Il est possible alors que des réactions créant des liaisons covalentes entre PAHs peuvent advenir renforçant ainsi le dimère de manière pérenne. Cette dernière hypothèse est plausible mais reste incertaine [6].

La théorie de la dimérisation des PAHs de la taille de circumcoronène par liaisons physiques, ne semble à première vue, pas assez robuste pour supporter les contraintes thermique et permettre ainsi une croissance vers des macromolécules aux propriétés solides. Néanmoins, les observations expérimentales actuelles de particule de suie naissante [172] montrent bel et bien des franges parallèles de même taille correspondant à des PAHs en position parallèle de la taille du circumpyrène.

Coalescence de PAHs par liaison chimique

Une théorie alternative à la nucléation est la coalescence de PAHs par liaison chimique [173, 102, 174, 175, 176]. Dans le cadre de cette théorie les composés aliphatiques, issus de la décomposition initiale du fuel, peuvent jouer le rôle de liant et créer une liaison chimique. Une liaison chimique étant généralement plus forte qu'une liaison physique (type van der Waals), cette théorie permettrait ainsi la croissance des PAHs vers des macromolécules résistant mieux aux contraintes thermiques. Ce mécanisme est notablement possible dans les régions où l'atome H est présent en abondance et favorise la production d'espèces radicalaires. Cependant la persistance du phénomène de nucléation dans des zones où la concentration de l'atome H est faible va à l'encontre de cette théorie [166].

Des études récentes montrent que les PAHs peuvent avoir des caractéristiques radicalaires voire multiradicalaires par le biais d'électrons π . Hajgato et al. [177] suggèrent notamment que l'énergie d'excitation de polyacènes vers des formes diradicalaires était si faible qu'elle pouvait être obtenue à haute température par des excitations vibrationnelles. Ces espèces radicalaires augmentent ainsi le nombre de combinaisons possibles entre PAHs et permettent leur croissance vers des particules solides¹⁸.

En 2013, Rivero et al. [178] prédisent que les probabilités de comportements multiradicaux étaient accrues avec la croissance en taille des PAHs, tout particulièrement pour des structures dont les bords sont en zigzag (2.3.3). Cette caractéristique avait aussi été découverte pour des graphènes [179, 180, 181, 182, 94, 183]. Elle a été plus récemment découverte aussi pour des PAHs non planaires telle que l'uthrène [184]. D'autres études suggèrent que le caractère radicalaire des PAHs peut être amené par la présence de certains groupes fonctionnels tel que le groupe éthynyl [185].

D'après les conclusions de D'Anna et al. [186] on peut supposer que les deux théories de nucléation via coagulation de PAHs sont valables mais dans des conditions différentes. La première, par empilement de PAHs parallèles, est favorisée à plus basse température et à concentration moindre en radicaux que la seconde, par liaison chimique. La température critique de prévalence d'une théorie par rapport à l'autre est difficile à déterminer. Néanmoins, en mettant en relation les résultats de Wang et al. [6] sur les constantes d'équilibre de dimérisation suivant des plans parallèles pour différents PAHs et les récentes études sur l'identifiant le circumpyrène comme monomère on peut majorer cette température de transition à 2000 K.

2.4 Croissance des particules

2.4.1 Croissance en surface

Dans les années 1990, Lahaye, Prado et Donnet estimèrent que la croissance surfacique, ayant lieu autour des particules de carbone déjà formées, était responsable de 90 % de la masse de carbone produite pour les procédés de formation de noir de carbone. [135, 2]. En 2009, Blanquart et Pitsch [187] précisèrent que la prédominance de la croissance surfacique sur la formation de

18. La littérature anglophone utilise le terme PFR : Persistent Free Radical, pour désigner ces espèces radicalaires

carbone solide par rapport au processus de nucléation dépend essentiellement de la réactivité en surface des particules. Cette réactivité de surface va dépendre de la température, de la taille des particules et du temps de séjour. Généralement, à trop basse température la réactivité de surface des particules est trop faible et la nucléation est la cause principale de la formation de carbone solide. L'effet du temps de séjour sur la réactivité s'explique par les phénomènes de maturation des particules (c.f. Section 2.5) qui vont avoir tendance à réduire progressivement la réactivité de surface avec le vieillissement. La figure 2.12 montre schématiquement l'effet de la température sur la fraction volumique en carbone produite et précise dans quel cas la nucléation ou la croissance surfacique est la principale cause de formation de carbone solide.

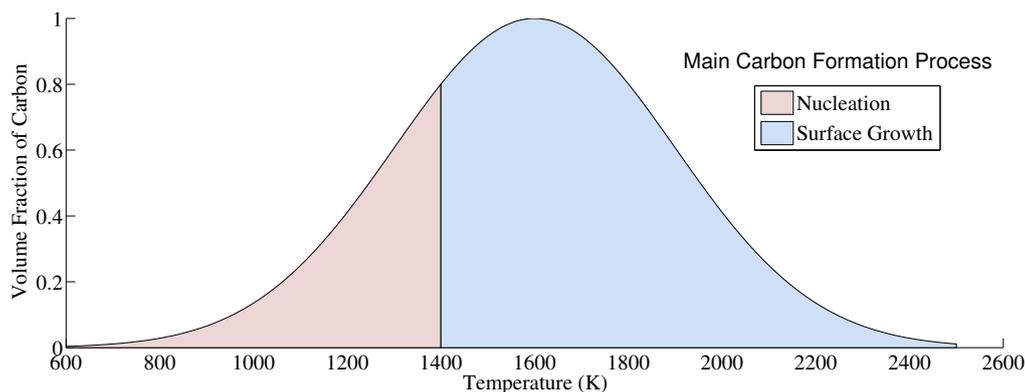


Figure 2.12 – Représentation schématique de la courbe en cloche caractérisant l'évolution de la fraction volumique en suie en fonction de la température moyenne d'un procédé de conversion d'hydrocarbure

La majorité des études corroborent le rôle dominant de l'acétylène dans le processus de croissance surfacique [188, 129]. Les bases de la croissance surfacique avaient été introduites par Tesner dans les années 70 suivant des relations empiriques [189]. Dans les années 80, Harris et Weiner [190] déterminèrent aussi de manière empirique le taux de réaction de l'acétylène en surface des particules de suie déjà formées. Le mécanisme de cette réaction est établi comme étant essentiellement le mécanisme HACA de Frenklach et Wang [149]. En suivant le mécanisme HACA, de bonnes prédictions arrivent à être obtenues vis-à-vis de la croissance surfacique. Cependant, les limites de l'HACA se rencontrent dans les zones en périphérie de flamme où la plus faible température ne permet plus de générer des atomes H (espèce initiatrice du mécanisme HACA). Il est observé expérimentalement que malgré la trop faible concentration en atome H, la croissance surfacique continue [143, 15]. Dès lors l'HACA ne peut être la seule réaction responsable de la croissance surfacique et d'autres mécanismes doivent alors être proposés.

Bien que la contribution des PAHs à la croissance surfacique ait été écartée de par leurs trop faibles concentrations et leurs faibles réactivités [7], les récentes découvertes sur les potentiels multiradicalaires (section 2.3.4) amènent une reconsidération de leur possible implication dans la croissance surfacique. De plus, les nuclei étant composés de PAHs, la réactivité de leur surface a été sous-estimée. En 2010, Cain et al. [191] observèrent une croissance de la proportion de composés aliphatiques au sein des particules de carbone pour une flamme d'éthylène. Par une analyse spectrométrique infrarouge, ils purent démontrer qu'une hausse de la température menait

à une augmentation des fonctions non aromatiques par réactions des composés aliphatiques en surface des particules émergentes et contribuent alors à la croissance surfacique.

En 2016 Zhang et al. [192] confirmèrent ces observations par une étude numérique que la réaction entre des composés aliphatiques et des PAHs ayant un caractère radical pouvait contribuer à la croissance surfacique. En l'occurrence, certains mésomères stables¹⁹ tels que le propargyl ($C_3H_3^\bullet$), l'ethynyl-1-vinyl ($CH\equiv C-C^\bullet=CH_2$), le 1,3-butadien-2-yl ($CH_2=C^\bullet-CH=CH_2$) et le cyclopentadienyl ($C_5H_5^\bullet$) contribuent aussi à la croissance surfacique par addition sur le benzène ou le radical phényl [193].

La croissance hétérogène est un processus qui débute dès la formation des premiers nuclei et qui va continuer jusqu'à la génération d'agglomérats. Elle aura pour conséquence de cimenter la structure des agrégats de particules issus d'une coagulation non coalescente. À la manière représentée figure 2.13, des couches graphénique vont se former autour des agrégats, diminuant légèrement leur surface spécifique mais augmentant leur masse et leur solidité.

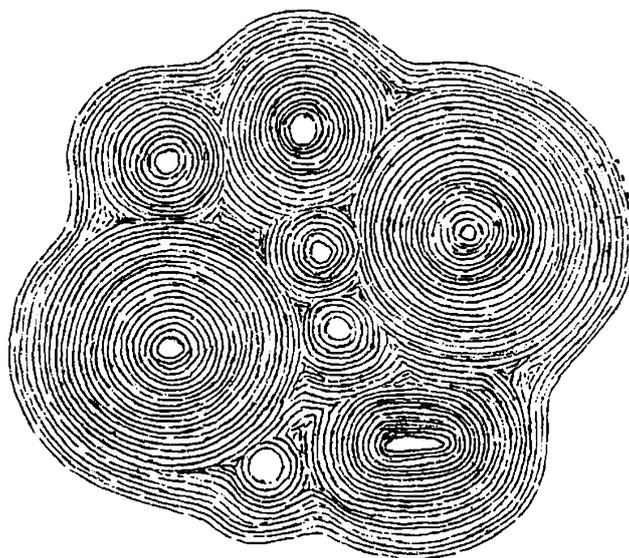


Figure 2.13 – Croissance hétérogène en surface des agrégats [7]

2.4.2 Croissance par coagulation coalescente

La coagulation est la rencontre entre deux particules suivie d'un attachement. Ce phénomène est couramment étudié dans la dynamique des aérosols. La probabilité de collision entre deux particules dépend essentiellement de la vitesse et de la taille des deux protagonistes, ainsi que de la température du milieu. On appelle le mouvement brownien des particules le mouvement aléatoire acquis par les particules suite aux chocs subis avec les molécules du fluide environnant. Le mouvement brownien est l'élément moteur de la coagulation des aérosols. La probabilité de collision croît avec la différence de taille entre les deux particules. Une petite particule ayant une grande vitesse a en effet plus de chance de rencontrer une grosse particule ayant une grande section efficace plutôt qu'une autre petite particule.

19. Resonantly stabilized radicals

Alors que l'essentiel de la masse produit par la suie est déterminé par la croissance chimique en surface des particules, la taille de ces particules est gouvernée par la coagulation "coalescente". La coagulation coalescente est vue ici comme une coagulation suivie d'une fusion apparente gardant ainsi une morphologie sphérique [117, 8]. La coagulation coalescente est imagée 2.14.

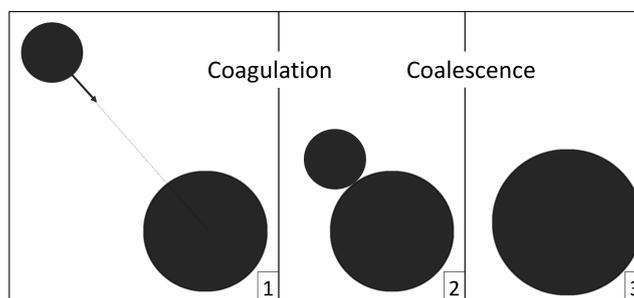


Figure 2.14 – Schéma simplifié de la coagulation coalescente

Deux phénomènes peuvent expliquer le maintien de la sphéricité des particules même après coagulation (i.e. la coalescence) :

1. Les forces de pression influent un réarrangement vers une forme plus stable, i.e. sphère.
2. La croissance surfacique nivelle les aspérités des formes créées par la coagulation [194]. Cette seconde théorie fait suite à une étude stochastique sur l'évolution d'une particule subissant croissance surfacique et coagulation [8]. Une partie des résultats est présentée figure 2.15.

A	B	C
		
$n=45, D_c=14\text{nm}, d=0.71$	$n=73, D_c=25.7\text{nm}, d=0.726$	$n=109, D_c=42.2\text{nm}, d=0.75$
		
$n=45, D_c=35.6\text{nm}, d=0.67$	$n=73, D_c=45\text{nm}, d=0.674$	$n=109, D_c=60.6\text{nm}, d=0.68$

Figure 2.15 – Évolution de la morphologie entre le temps de transition (20.5 ms) et le temps final de simulation (220 ms) pour différentes structures. Alors que (A) représente le cas le plus général, (B) et (C) représentent des cas extrêmes en terme de taille et de déviation par rapport à une structure sphérique [8]

L'évolution de la taille des particules en fonction du temps fait tendre la distribution vers une distribution bimodale. Cette bimodalité est caractérisée par une fonction puissance suivie d'une fonction log-normale. Cette évolution a pu être observée expérimentalement en 2009 et est représentée figure 2.16 [167].

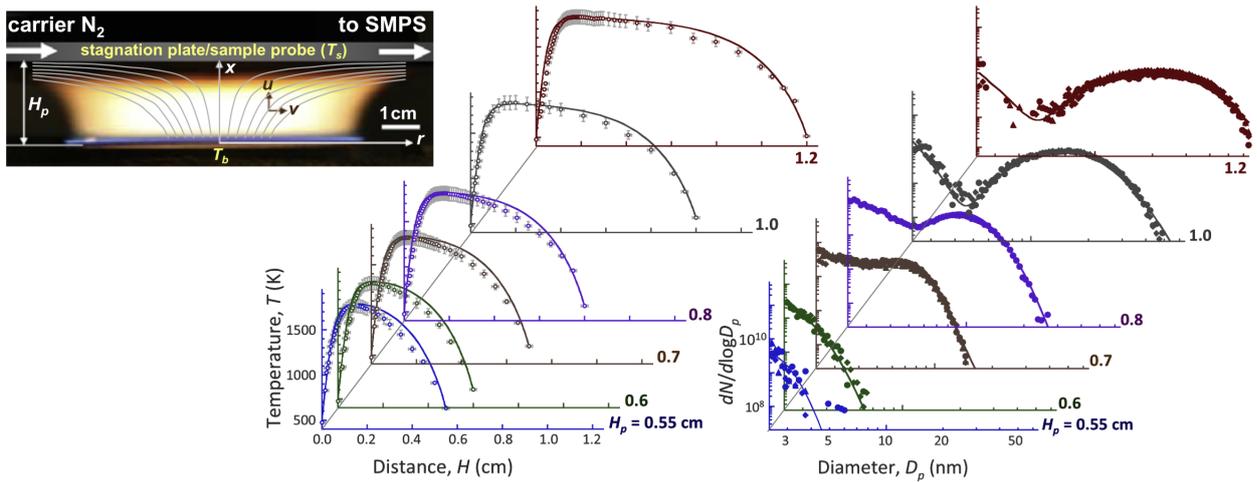


Figure 2.16 – *profils en température et distribution en taille des particules pour une flamme (16.3 % éthylène-23.7 % oxygen-60 % argon), valeurs expérimentales (points) et numériques (lignes) [9]*

En 2006, Singh et al. [10] étudièrent la sensibilité de cette distribution bimodale en fonction de la taille des nuclei, du taux de nucléation, du taux de croissance surfacique, et d'un paramètre décrivant le degré de discrétisation d'un facteur relatif aux forces de Van der Waals . Leurs résultats sont présentés figure 2.17. Il en résulte qu'augmenter la taille des nuclei décale la distribution vers des tailles de particules plus grandes tout en réduisant la bimodalité. Augmenter le taux de nucléation et/ou le taux de croissance surfacique revient à accroître la bimodalité et à augmenter la taille moyenne des particules.

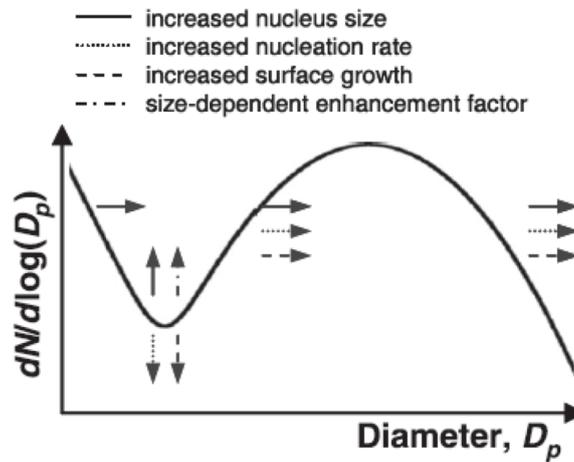


Figure 2.17 – *Sensibilité de la forme de la distribution particulaire en fonction de la taille des nuclei, du taux de nucléation et du taux de croissance surfacique [10]*

2.5 Maturation

En 2008, les images TEM de Abid et al. [138] montrèrent que la taille apparente des particules est plus grande que celle déterminée par SMPS²⁰ [143]. Il est alors supposé que les particules s'aplatissent et s'étendent à l'impact avec la grille du TEM à la manière d'une goutte liquide²¹ [143,

20. SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer

21. La littérature anglophone fait référence à une apparence dite "liquid-like"

138, 186, 6, 11, 139, 195]. En 2014, Chen et al. [196] apportèrent des justifications en faveur de cet état "liquide" des particules émergentes. Ils émirent qu'elles pouvaient être vues comme des cristaux liquides. Les travaux antérieurs de Hurt et al. [197, 198] avaient déjà mis en évidence l'apparition de mésophase nématique pour des systèmes carbonés. La concentration des composés aliphatiques influent sur les propriétés visco-élastiques des mésophases. Une présence plus importante en composés aliphatiques a tendance à rendre le composé moins visqueux, et donc plus sensible aux contraintes extérieures. Les particules émergentes étant semblables à des liquides, l'aspect sphérique des particules naissantes peut alors être justifié par la recherche de la forme minimisant les contraintes de pression.

En 2015, Chen et al. [11] purent estimer la température de fusion de différents PAHs par simulation moléculaire dynamique²² basée seulement sur les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques. L'état initial est composé d'une masse de PAHs, plus ou moins importante, non ordonnée et donc amorphe. La vitesse d'équilibration des potentiels intermoléculaires dépend essentiellement de la température. Elle est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes à 1200 K. Le diagramme de phase présenté figure 2.18 montre le résultat important de cette étude. Si l'on prend en compte que le circumpyrène (14 cycles aromatiques) est l'élément de base des particules naissantes (section 2.3.4), on se rend bien compte qu'au dessus de 1200 K la phase est liquide.

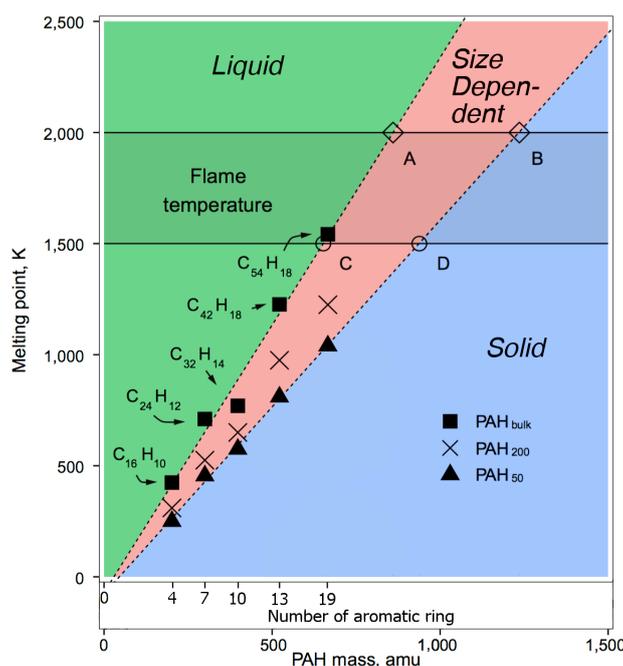


Figure 2.18 – Diagramme de phase des PAHs, basé sur l'étude de Chen et al. [11]

Les images TEM de Abid [138] montrent des halos autour des particules, figure 2.19. Ce halo fit d'abord supposer une composition chimique différente entre la surface des particules et son intérieur, rendant la surface plus transparente aux longueurs d'onde du TEM. Certains auteurs supposèrent alors que cette transparence était liée à la croissance surfacique par addition de composés aliphatiques en surface des nuclei [6, 15, 191, 199]. Cependant en 2014, Cain et al. [200] démontrèrent que ce halo n'est pas forcément le résultat d'une composition chimique différente

22. Molecular Dynamic simulations

car PAHs et composés aliphatiques peuvent être, tous deux, transparents à la lumière visible. Cette différence observée des propriétés radiatives entre la surface et l'intérieur des particules peut alors être le résultat de la maturation des particules [197, 198].

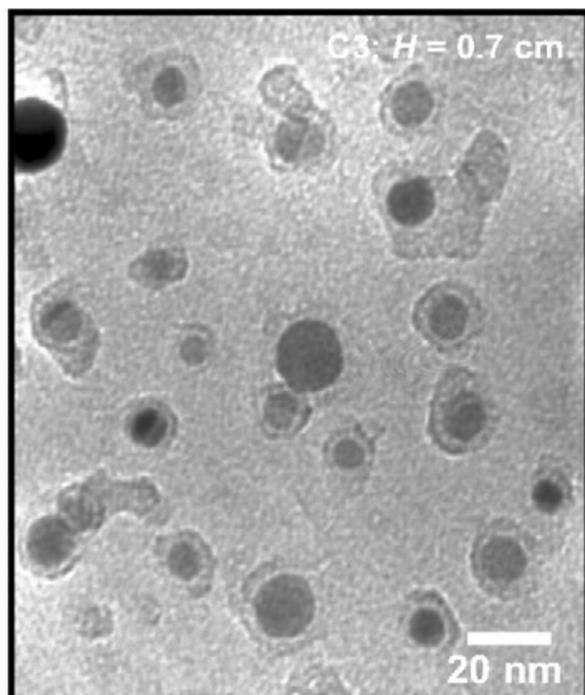


Figure 2.19 – Mise en évidence des halos autour des nuclei par images TEM

La maturation des particules est définie par la formation d'une coquille sphérique composée de plusieurs couches polyaromatiques²³ [195]. La différenciation entre particule naissante et particule mature peut être visualisée figure 2.20. La maturation peut être vue comme les débuts de la carbonisation²⁴ de la surface des particules menant à la création d'une enveloppe graphénique. Elle est la conséquence des forces thermodynamiques discutées en section 2.1 sur la phase carbonée. Ces forces cherchent à faire évoluer la structure carbonée vers la structure du graphite.

La maturation est favorisée à haute température [197, 201, 202, 203] mais dépend essentiellement du fuel utilisé [204, 13]. Elle résulte de déshydrogénations successives et de la mise en ordre des PAHs de façon à s'aligner les uns par rapport aux autres. Les déshydrogénations entraînent aussi un allongement des PAHs par réaction des sites déshydrogénés des PAHs avec les PAHs voisins [195]. En 2015, Sagese et al. [193] utilisèrent 4 mécanismes différents pour modéliser les réactions de déshydrogénation :

1. $C_{13}H_{11}^{\bullet} \longrightarrow C_{13}H_{10} + H^{\bullet}$
2. $C_6H_5CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_{13}H_{10} + H_2$
3. $CH_3C_{10}H_7 \longrightarrow C_{10}H_8 + CH_3^{\bullet}$
4. $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$

23. La littérature anglophone désigne cette couche ainsi "graphitic shell"

24. La carbonisation est le processus de conversion progressif d'une suie amorphe vers un composé plus graphénique, elle est décrite plus en détail dans la section 2.7

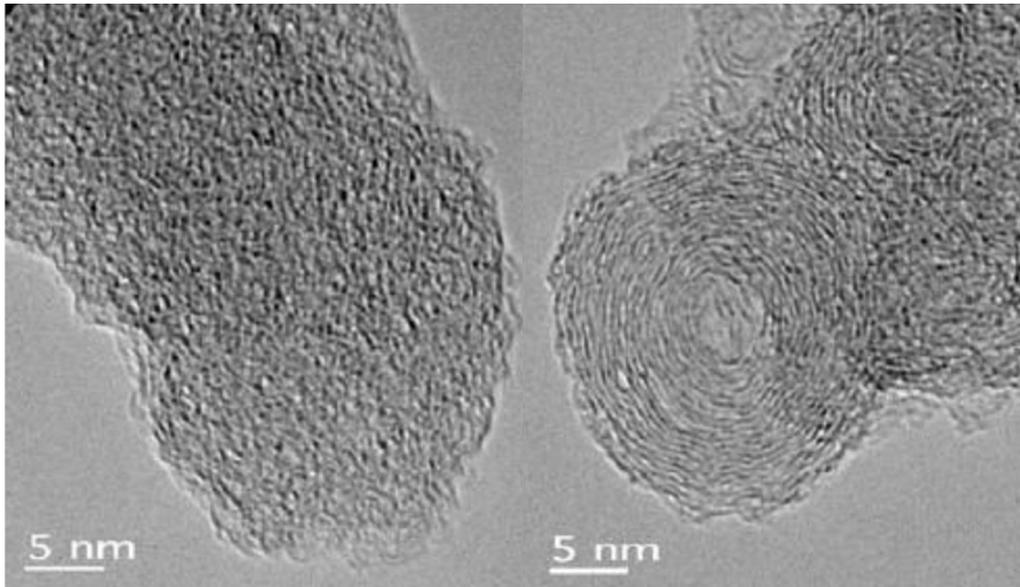


Figure 2.20 – Comparaison entre particule naissante (à gauche de l'image) et particule mature (à droite de l'image) [12]

Le nouvel agencement des PAHs et leur allongement va augmenter et optimiser l'effet des forces de Van der Waals existant entre les couches polyaromatiques. La formation de cette coquille graphénique entraîne des changements locaux au niveau des propriétés des particules de carbone :

- La densité augmente en raison des changements structurels allant vers des états plus condensés (diminution du rapport H/C²⁵ [205]).
- La viscosité augmente de par la densification et l'augmentation du degré d'organisation, la particule acquiert progressivement des propriétés solides [197].
- La réactivité en surface des particules diminue car les PAHs s'orientent de telle manière à ce que leurs bords hydrogénés ne soient pas exposés [195, 206, 11].
- Les propriétés radiatives changent. La section efficace d'absorption décroît avec la maturité. [207, 208]. Ce qui explique la forme de halo transparent sur les images TEM de Abid [138].

Ce changement de propriétés en surface est la cause des halos observés par Abid et al. [138]. L'étude d'Apicella et al. de 2015 [13] apporte une preuve de l'augmentation de la taille des PAHs en fonction de la distance par rapport au brûleur. Cette évolution de la taille des PAHs pour une flamme d'éthylène est montrée figure 2.21. Ces résultats mettent en évidence qu'au cours de la maturation les PAHs s'allongent²⁶. L'allongement des PAHs est favorisé en surface car la courbure y est moindre [195]. Plus on se rapproche du centre plus la courbure est importante et plus la formation de couches graphéniques est contrainte. La maturation n'est donc possible qu'à partir d'un rayon critique [198] qui dépend des conditions expérimentales (température, pression, concentration local en hydrogène). Hurt et al. [198] estiment par minimisation de l'énergie de Gibbs ce rayon critique à partir duquel des couches graphéniques peuvent se former. Noté R_c , ce rayon est décrit par la relation 2.6 où ρ_c est la densité des particules de suie, K_{11} est la constante élastique d'évasement, MW est la masse molaire moyenne des PAHs, $\Delta G_{N/I}$ est l'énergie libre

25. Le rapport H/C mesure la proportion de l'atome d'hydrogène sur celle du carbone au sein d'une structure

26. augmentation de la distance La dans la structure cristalline

molaire de transition phase. $\Delta G_{N/I}$ est évaluée par la relation 2.7 [198]. La densité, ρ_c , ainsi que la masse molaire des PAHs, MW , dépendent du ratio H/C. Les équations 2.8 et 2.9 rendent compte de cette dépendance [195]. $\Delta T_{subcooling}$ est défini comme $T - T_c$, avec T_c la température critique de transition entre mésophase (cristal liquide) et liquide (liquide isotrope) [198].

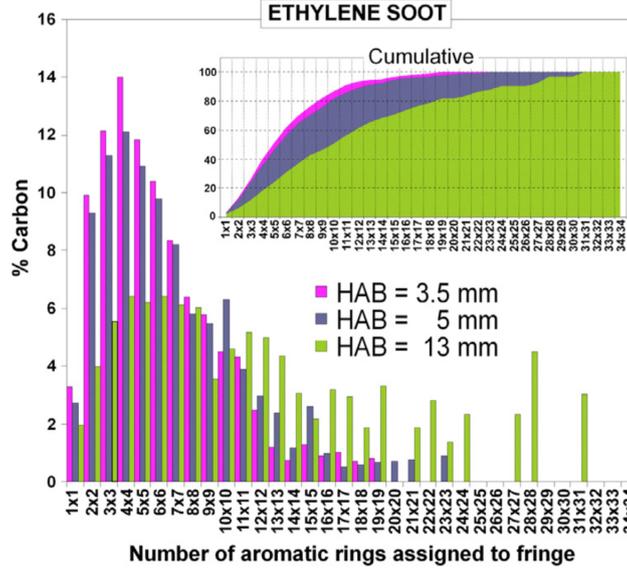


Figure 2.21 – La distribution du carbone en fonction du nombre de cycles aromatiques [13]

$$R_c[nm] = 10^{3.5} \sqrt{\frac{2K_{11}[dyne]}{(\rho_s[g/cm^3]/MW[g/mole]) \Delta G_{N/I}[J/mole]}} \quad (2.6)$$

$$\Delta G_{N/I} \approx 0.11\Delta T_{subcooling}^2 + 4.65\Delta T_{subcooling} - 1.61 \quad (2.7)$$

$$\rho_s \approx -1.38 \left(\frac{H}{C} \right) + 2.26 \quad (2.8)$$

$$MW \approx 5000e^{-3\left(\frac{H}{C}\right)} \quad (2.9)$$

La maturation amène un changement progressif d'état de la particule, passant d'une phase pseudoliquide ou mesophase à une phase solide. Ce changement d'état diminue progressivement l'effet des forces de pression sur la morphologie des particules. Parallèlement à cela, l'augmentation en taille des particules rend la coalescence (post-coagulation) de plus en plus difficile. On a alors l'apparition de formes de plus en plus complexes, i.e. moins sphériques. La coagulation coalescente laisse progressivement la place à une coagulation non-coalescente, plus communément appelée agrégation.

2.6 Agrégation

L'agrégation est une coagulation non-coalescente de particules. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de fusion des formes sphériques des particules pour donner une autre forme sphérique. La forme finale est juste la juxtaposition des deux formes initiales. Elle peut être vue comme un attachement suite à une collision. Cet attachement est ensuite renforcé par la croissance surfacique (section

2.4.1). L'agrégation est responsable de la formation de chaînes réticulées ou de formes fractales, quasi-indissociables par frittage. La forme réticulée est le plus souvent privilégiée [209]. La complexité de la forme des agrégats augmente avec la température, la concentration particulaire et le temps de séjour [210, 211]. En 2016, Dewa et al. observèrent l'influence de la température sur les structures du noir de carbone généré par pyrolyse de l'éthylène [14]. Leur résultat est présenté figure 2.22 et illustre bien l'augmentation de la complexité avec l'augmentation en température. De plus les particules primaires apparaissent plus petites à haute température. Cette observation est cohérente avec les observations antérieures de Witt sur la formation de noir de carbone suivant différentes conditions en température [37]. On peut alors supposer qu'une hausse en température permet d'augmenter la vitesse de maturation des particules primaires menant à une agrégation prématurée. Pour une même masse de carbone produite, une maturation prématurée amène un plus grand nombre de particules s'agrégeant entre elles, ce qui amène à la formation de structures plus complexes.

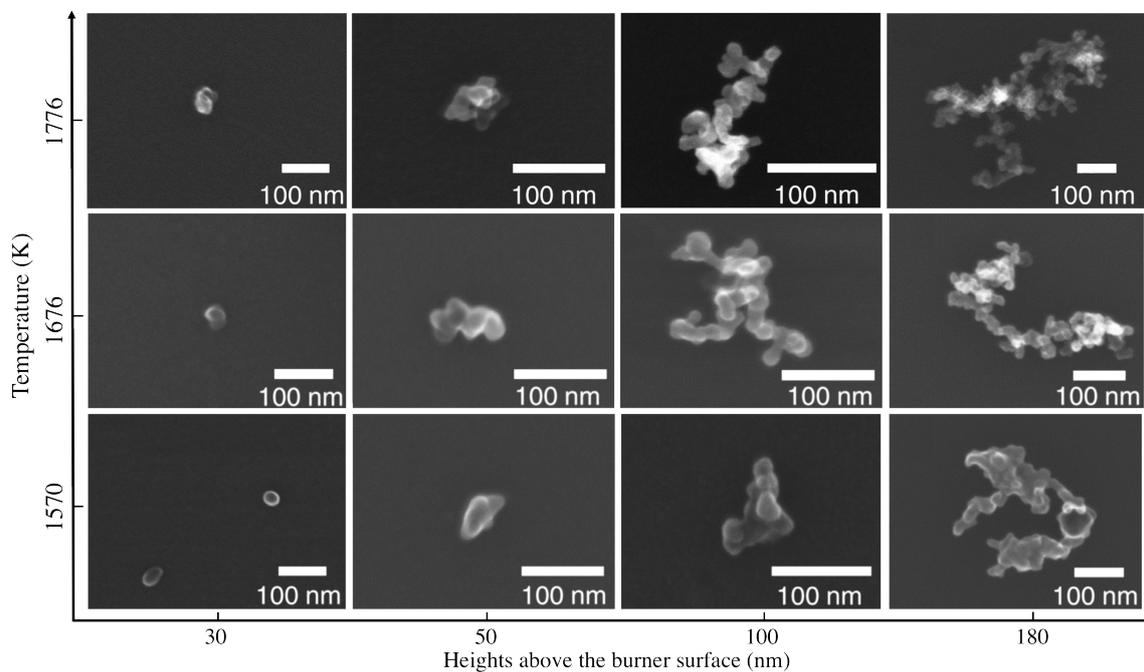


Figure 2.22 – Influence de la température sur la structure finale des agrégats [14]

En 2003, Mitchell et Frenklach [194], non contents de la théorie de l'état pseudoliquide des nanoparticules de carbone, supposèrent que l'état solide des particules devait être intrinsèque en raison de la structure turbostratique. Suivant cette hypothèse ils établirent que la transition entre coagulation coalescente et agrégation ne devait être due qu'à la diminution progressive de la croissance surfacique (par manque de précurseur) et par diminution graduelle de son effet sur les structures grandissantes. Leurs simulations Monte Carlo, basées sur un modèle balistique couplé à un modèle de croissance hétérogène, permirent la génération de structures fractales semblables à celles que l'on peut observer expérimentalement. Dans leur modèle aucune coagulation coalescente n'est prise en compte. La coalescence n'est qu'apparente et est due à la croissance surfacique. La forme sphérique des structures serait alors seulement la conséquence de l'isotropie de la réaction de croissance en surface. Frenklach et al. [4] postulèrent que le temps de transition entre structure sphérique et structure fractale, ainsi que la complexité des agrégats, dépendent essentiellement du taux de croissance surfacique et du taux de nucléation.

Une augmentation du taux de nucléation permet une augmentation du nombre de particules ce qui augmente la probabilité de collisions aléatoires, menant à des structures plus complexes. L'augmentation du taux de croissance surfacique permet, à l'inverse, une décomplexification des structures agrégées. L'influence de la croissance surfacique sur la morphologie de la structure diminue avec la croissance globale de la structure, la forme fractale des agrégats est toujours observée in fine. Selon Mitchell et Frenklach c'est donc la compétition entre nucléation et croissance surfacique qui va jouer sur la complexité des agrégats. Les résultats de leur simulation montrent que pour une température fixe donnée, le temps de transition structure sphérique et structure fractale diminue quand le taux de nucléation augmente [4]. De plus, les résultats montrent que pour un même taux de nucléation, l'augmentation en température fait augmenter le temps de transition. Néanmoins cette dernière observation rentre en contradiction avec les observations expérimentales [37, 14]. Cette incohérence laisse entendre que le modèle proposé reste incomplet voir erroné. Ceci est en faveur du fait que le changement d'état progressif de pseudoliquide à solide des nanoparticules (c.f. section 2.5), soit la raison principale de la transition vers l'agrégation. Néanmoins, il reste vraisemblable de considérer que la croissance surfacique contribue au maintien de la sphéricité des structures carbonées du fait de son isotropie. De plus, il est fortement probable qu'une augmentation du taux de croissance surfacique permette l'élaboration d'agrégats moins complexes.

L'analyse expérimentale des distributions en taille des particules au cours de l'agrégation a été relevée dans plusieurs études [143, 15, 167, 211]. Suite à l'agrégation, la distribution en taille des particules évolue vers une distribution bimodale constituée de deux lois log-normales [143, 167, 15]. Cette évolution est montrée figure 2.23.

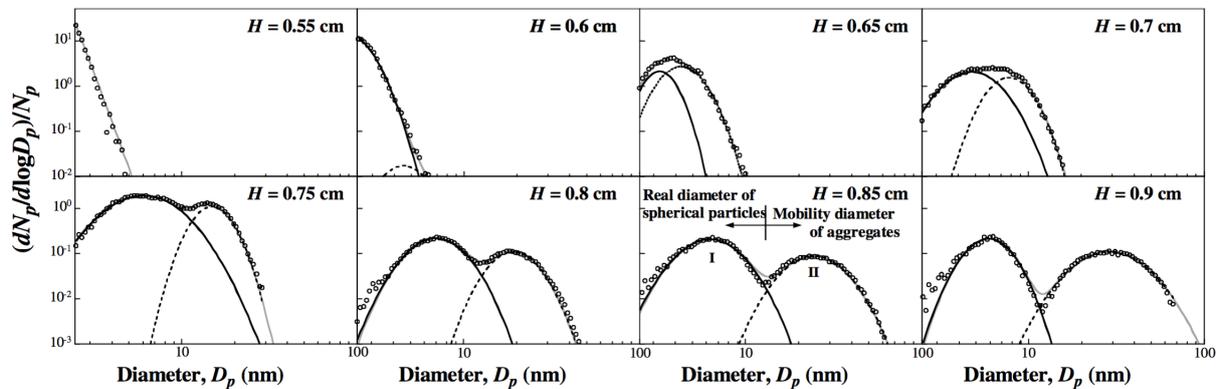


Figure 2.23 – Distribution en taille des particules pour une flamme de prémélange de $C_2H_4/O_2/Ar$ avec une richesse de 2.5 [15]

Diverses modélisations numériques peuvent confirmer ce comportement. Celles-ci utilisent différentes méthodes ; soit des méthodes sectionnelles [212, 193] ou de moments [213] à plusieurs variables ; soit par des codes Monte Carlo [210, 211].

Plusieurs paramètres peuvent caractériser la structure des agrégats [214, 215, 216]. La dimension fractale du périmètre²⁷, notée D_f , est définie par l'équation 2.10 où P, C, et A sont respectivement

27. En anglais : "Perimeter fractal dimension"

le périmètre, une constante de forme et l'aire de la structure.

$$P = CA^{D_f/2} \quad (2.10)$$

Une forme sphérique donne $D_f = 1$ alors que la forme la plus complexe renvoie $D_f = 2$. La classification des agrégats de noir de carbone fût étudiée par Herd et al. [214, 215]. Ils catégorisèrent les agrégats suivant leur complexité définie par rapport à l'éloignement de la forme sphérique. Herd et al. établirent alors quatre classes : sphérique < ellipsoïdal < linéaire < ramifiée, classées par ordre croissant en complexité. Une classification plus détaillée discrétise ces quatre classes en quatre sous classes selon trois paramètres [217, 218, 219] ; l'anisotropie X , la complexité Y et la fraction de surface couverte Z . L'expression de ces trois paramètres est développée ci-dessous. L représente la longueur maximum, W la largeur, A l'aire, P le périmètre, A_c l'aire couverte.

$$X = \frac{L}{W} \quad (2.11)$$

$$Y = \frac{1}{4\pi} \frac{P^2}{A} \quad (2.12)$$

$$Z = \frac{A_c}{A} \quad (2.13)$$

2.7 Vieillessement

2.7.1 Carbonisation

Le vieillissement des particules s'illustre par la carbonisation, qui se traduit notamment par une graphitisation, et dont le commencement apparaît ici par la maturation des particules primaires (section 2.5) [220, 221, 222, 202, 193]. La carbonisation est la continuité de la maturation appliquée à l'ensemble des structures carbonées. Elle comprend des suppressions de groupes fonctionnels, des cyclisations, des fusions de noyaux benzéniques... Ces mécanismes font tendre les particules de carbone vers une composition de plus en plus graphénique. Elle est la conséquence de la déhydrogénation. La carbonisation est endothermique et peut être accentuée par recuit des matériaux carbonés entre 1500 K et 2000 K [201, 223, 195]. Au cours de la carbonisation, la masse molaire moyenne des structures carbonées augmente de par la perte d'hydrogène. Les sites déshydrogénés réagissent avec les PAHs voisins menant ainsi à l'élongation des PAHs observée par Apicella et al. [13].

2.7.2 Oxydation (éventuelle)

L'oxydation intervient en présence d'oxygène. Elle va aller à l'encontre de la croissance des PAHs, des particules et des agrégats. L'oxydation fait décroître la masse des PAHs et des suies par la formation de CO et de CO₂. Elle est l'un des processus à l'origine de la fragmentation des agrégats. L'oxydation est favorisée par l'agitation mécanique et l'homogénéité du mélange. Pour le cas de procédés de combustion à fort nombre de Reynolds, l'oxydation peut avoir lieu au cours de la formation de particule et aura pour effet d'inhiber la génération de suie. Pour des flammes diffusives, l'oxydation est postérieure à la formation de particules. Les principaux

réactifs sont : OH, O₂, O [103]. La réactivité de OH prédomine dans le cas de fuel riche. En présence suffisante d'oxygène, O₂ devient l'espèce oxydante principale. La formation de suie peut être considérablement réduite par l'ajout d'éléments métalliques favorisant l'oxydation tels que du fer [224, 225, 226]. Pareillement, les pots d'échappement catalytique optimisent l'oxydation des suies en faisant passer les échappements au travers d'un filtre revêtu de métaux rares du groupe des platinoïdes (palladium, rhodium, osmium, ...).

L'oxydation est à l'origine de la formation d'impuretés dans la structure turbostratique des particules. La différenciation entre suie et noir de carbone intervient principalement à ce stade là de la formation des particules solides.

2.8 Mécanisme global

Suite à cette étude détaillée de la formation de particules de carbone, un schéma récapitulatif final est proposé 2.24. Ce schéma rassemble les consensus de la littérature (ou au moins les théories les plus probables) des différentes étapes. L'estimation de la cinétique globale dépend des conditions opératoires (température, pression, concentrations des espèces), mais l'ordre de grandeur est en général de plusieurs millisecondes. Pour la décomposition de fuel aliphatique, il est consenti que l'étape cinétiquement déterminante est la formation des premiers noyaux benzéniques [103, 105].

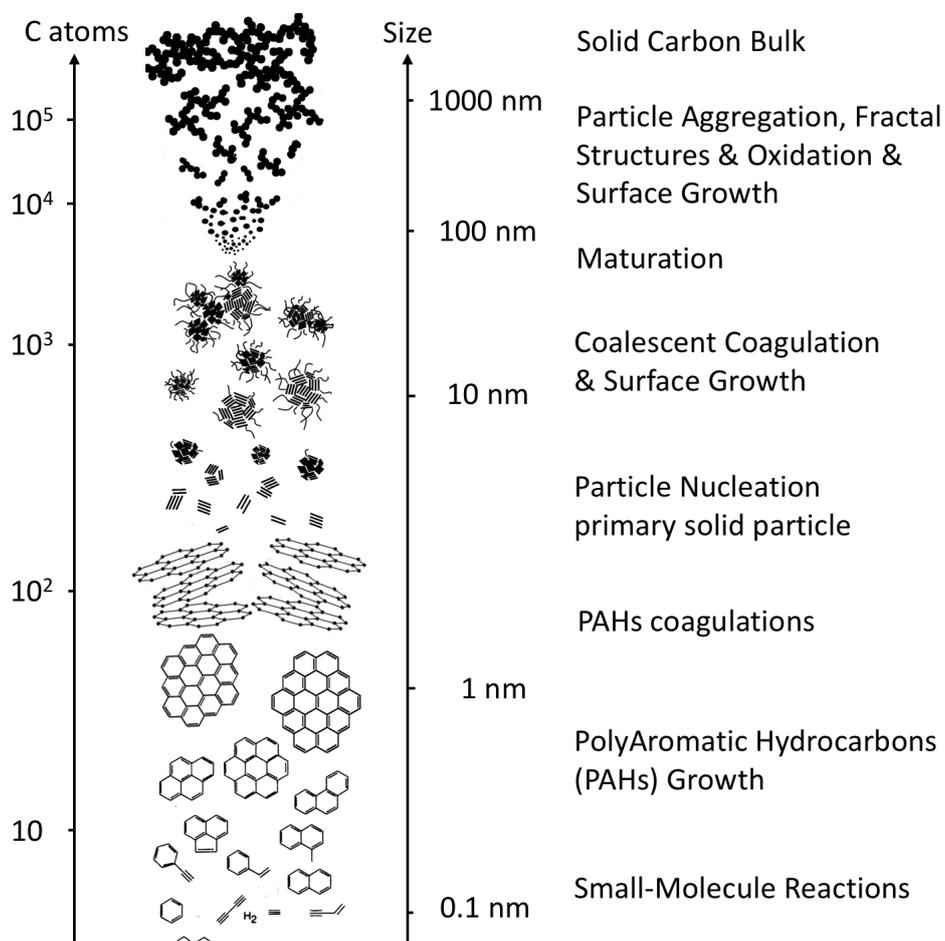


Figure 2.24 – Chronologie de la formation de particules de carbone solide au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures

Les noirs de carbone de grandes surfaces spécifiques possèdent des particules primaires les plus petites possibles. D'après cette étude théorique, la petitesse des particules primaires sera optimisée en accentuant le procédé de maturation de la matière carbonée initialement produite. En effet, la croissance des particules primaires n'a lieu que par coagulation coalescente et par croissance hétérogène en surface. Alors que la maturation marque la transition vers l'agrégation, celle-ci baisse aussi la réactivité de surface des particules primaires, diminuant ainsi la croissance hétérogène. La maturation correspond à un vieillissement du système carboné et s'identifie par une déshydrogénation. Pour avoir de petites particules de noir de carbone, il faut alors chercher à faire baisser le rapport H/C des particules émergentes le plus rapidement possible. Les paramètres les plus importants pour la maturation sont la température et la concentration en hydrogène dans l'environnement du système [195]. La température accélère la maturation mais elle favorise aussi la croissance hétérogène. On peut ainsi imaginer l'existence d'une température optimale pour la génération de noir de carbone à très hautes surfaces spécifiques.

Enfin, l'ajout de métaux à très faibles électronégativités (sodium, potassium, manganèse) favorise la formation d'hydrures métalliques, pouvant accélérer ainsi la déshydrogénation des matrices hydrocarbonées et donc la maturation des particules de carbone. Si le risque de contamination du noir de carbone par des métaux reste important, les procédés de formation de noir de carbone pourraient néanmoins s'appuyer sur les innovations en matière de catalyse des suies de combustion [225, 226]. À l'image des pots catalytiques sur les moteurs thermiques, on peut imaginer l'ajout de filtres en céramique, dans la zone de mélange du réacteur, sur lesquels des revêtements métalliques auront été déposés.

Chapitre 3

Modélisation de la nucléation croissance : partie 1

Le craquage thermique du méthane pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène est un procédé encore pauvrement maîtrisé. Les paramètres expérimentaux permettant de faire varier les caractéristiques et la qualité du noir de carbone produit restent encore mal connus.

Grâce à l'accroissement continu des puissances de calcul, la simulation numérique prend de plus en plus de place dans la détermination et dans l'explication de phénomènes physiques. Au cours de ces dernières années, des simulations CFD¹ ont été entreprises pour permettre une meilleure compréhension du procédé de craquage thermique du méthane et de la formation associée de nanoparticules.

En 2004, Deme et Gonzalez [19, 227] proposèrent une simulation 3D d'un écoulement réactif dans un réacteur tubulaire. L'énergie thermique nécessaire pour la réaction de dissociation thermique du méthane est apportée par une torche plasma triphasée. L'énergie thermique des décharges électriques provenant de cette torche est modélisée par l'ajout d'un terme source d'énergie constant dans un volume restreint approximé au volume d'arc. Gonzalez et Deme purent évaluer l'influence de la présence des particules de carbone sur le rayonnement du mélange. Pour modéliser l'absorption radiative des particules, ils utilisèrent la théorie de Mie dans la limite de Rayleigh à l'image des travaux antérieurs de Ravary et al. [63].

De 2003-2007, Kogan et al. étudièrent la dissociation thermique du méthane par rayonnement solaire [228, 229, 230, 231]. Au cours de leurs investigations, ils effectuèrent des simulations 2D axi-symétriques d'un écoulement réactif hélicoïdal dans un réacteur circulaire. Ils purent ainsi retrouver numériquement des caractéristiques de l'écoulement observé expérimentalement. Ils retrouvèrent notamment que la déposition des particules solides sur les parois du réacteur dépendait de la viscosité du gaz porteur. Kogan et al. s'appuyèrent sur leur modèle numérique pour décrire certains phénomènes observés expérimentalement dont l'origine restait auparavant obscure.

En 2011 Patrianakos et al. [232] réalisèrent une simulation permettant de calculer la distribution en taille des particules au cours de l'écoulement. La complexité du modèle et les temps de calcul

1. Computational Fluid Dynamic

importants associés contraignèrent Patrianakos et al. à travailler selon une seule dimension spatiale. Grâce à la connaissance des concentrations des particules pour chaque taille et chaque volume élémentaire fluide, ils purent modéliser la dépendance des réactions hétérogènes en surface des particules en fonction de leurs surfaces respectives. Ils purent aussi améliorer la contribution à l'absorption radiative par les particules solides en ajoutant une dépendance en fonction de la taille de ces dernières. Ils utilisèrent ainsi la théorie de Mie sans supposer la limite de Rayleigh. Dans ce modèle, la distribution en taille des particules est calculée par la résolution de la "Population Balance Equation", PBE. La PBE rend compte de la formation et de la croissance des particules au cours du procédé sous forme d'un système d'équations intégrées-différentielles [233]. Ce système est couplé aux équations fluides. Sa résolution est coûteuse en temps de calcul. Une variable dite "interne" [234], ici égale à la taille des particules, permet de rendre compte de l'évolution de la population particulaire au cours de l'écoulement. La PBE sera présentée plus en détail section 3.1.2. Patrianakos et al. [232] utilisèrent une méthode sectionnelle, aussi appelée méthode de classe [235], pour résoudre la PBE. Leur modèle put être validé en partie par la confrontation avec des résultats expérimentaux. Un an plus tard, en utilisant le même modèle, Patrianakos et al. [236] évaluèrent l'effet de l'ensemencement sur la production de carbone solide.

Plus récemment, Caliot et al. [16] effectuèrent une simulation 2D axi-symétrique d'un réacteur cylindrique à parois chauffées par rayonnement solaire. Le passage du méthane dans le tube chauffé permet alors la dissociation thermique et la génération de noir de carbone. Cette étude fait suite aux nombreuses études du groupe Flamant et al. sur le craquage du méthane par rayonnement solaire [237, 75, 77]. La simulation de Caliot et al. [16] reprend le modèle de Patrianakos et al. [232, 236] en y ajoutant une dimension spatiale. Ce modèle permet de décrire l'écoulement fluide, la conduction, la convection, les transferts radiatifs, la dissociation thermochimique du méthane, la formation des particules et leur croissance. Pareillement à Patrianakos et al. [232] Caliot et al [16] utilisèrent une méthode sectionnelle pour résoudre la PBE. Ils améliorèrent aussi le modèle radiatif en ajoutant un modèle à plusieurs corps gris couplé à la distribution en taille des particules. Ils observèrent l'influence de la prise en compte de l'absorption radiative des particules sur l'écoulement et comment celui-ci fait déplacer la zone réactive de dissociation du méthane.

Forts des connaissances acquises au cours du chapitre 2 de nombreuses améliorations au modèle de Caliot [16] peuvent être apportées, notamment au niveau de la cinétique chimique de la formation et croissance des particules. Néanmoins, aller plus loin dans la complexité du modèle sans pour autant connaître son comportement avec la variation des paramètres majeurs serait pour le moins hasardeux. Une connaissance approfondie du comportement et des limites de ce modèle induira à coup sûr une meilleure interprétation des résultats de futurs modèles plus complexes.

Cette étude préliminaire vise à étudier l'influence de la température et de la pression sur la formation et la croissance des particules suivant un modèle très proche des récentes publications sur la dissociation thermique du méthane [232, 16]. Le modèle proposé permet de simuler un écoulement axi-symétrique laminaire d'un mélange gazeux multi-espèces réactives, avec prise en compte des transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement. La distribution en taille des particules est accessible en tout point d'une géométrie 2D par résolution de la PBE

suivant une méthode sectionnelle. Les termes sources de nucléation, croissance surfacique et croissance par coagulation sont inclus dans le modèle particulaire.

Cette étude préliminaire a fait l'objet d'une publication parue en 2016 dans le journal *Aerosol Science and Technology* [238].

3.1 Formulation du modèle

3.1.1 Équations Générales

La réaction de dissociation du méthane est modélisée par une réaction simpliste en une étape suivant l'équation 3.1 :



Cette étude préliminaire suppose un écoulement laminaire. Aucun modèle d'écoulement perturbatif n'est considéré pour le moment. En supposant que la fraction volumique de la phase solide produite par la réaction 3.1 est très faible, l'écoulement est considéré non perturbé par la population particulaire. Les nanoparticules générées ont la même vitesse que le fluide. En conséquence de la petitesse des particules, ces dernières possèdent une grande surface spécifique (plusieurs milliers de m^2/g), ce qui indique que l'inertie thermique de ces particules peut être négligée. La température des particules peut donc être considérée égale à la température de la phase gazeuse. Compte tenu des hypothèses précédentes, l'écoulement initialement diphasique peut être traité comme un écoulement monophasique. Considérant ces hypothèses, les équations générales régissant l'écoulement sont écrites comme ceci :

$$\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}) = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla (\mu \nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u} (\rho_m E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \mathbf{J}_j \right) + S_{rad} + S_{chem} \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot (\rho_m Y_{g,j} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (-\rho_m D_j \nabla Y_{g,j}) + S_{j,chem} ; j = 1, \dots, nspec \quad (3.5)$$

avec :

$$E = h - \frac{p}{\rho_m} + \frac{\mathbf{u}^2}{2} , \quad (3.6)$$

$$h = \sum_k Y_k h_k , \quad (3.7)$$

$$h_k(T) = \int_{T_{ref}}^T c_{p,k} dT , \quad (3.8)$$

$$D_j = \frac{1 - x_j}{\sum_{l, l \neq j} \frac{x_l}{D_{j,l}}} , \quad (3.9)$$

où E et h sont respectivement l'énergie totale et l'enthalpie totale. h_k est l'enthalpie pour l'espèce k et D_j le coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse j . Les termes sources désignés par S_{chem} et $S_{j,chem}$ rendent compte de la consommation d'énergie et de la génération d'espèces dues à la dissociation du méthane. Ces termes prennent en compte les réactions homogènes et hétérogènes de dissociation du méthane. Leurs formulations sont données ci-dessous :

$$S_{chem} = \left(- \sum_k \frac{\nu_k h_k}{M_k} \right) k_{hom,0} \exp \left(\frac{-E_{A,hom}}{RT} \right) [CH_4] + R_{het} \Delta_r H_{het} [CH_4] \quad (3.10)$$

$$R_{het} = \sum_{i=0}^{M-1} \frac{k_{het} h_{CH_4,i}}{k_{het} + h_{CH_4,i}} s_i N_i \quad (3.11)$$

$$S_{chem,j} = \nu_j M_j \left(k_{hom,0} \exp \left(\frac{-E_{A,hom}}{RT} \right) + R_{het} \right) [CH_4] \quad (3.12)$$

La réaction homogène de dissociation du méthane a lieu directement en phase gaz et produit des nuclei de la taille d'un atome de carbone dont la densité est associée à la forme allotropique du graphite. Les réactions hétérogènes représentent ici la dissociation du méthane ayant lieu en surface des particules déjà formées. Elles peuvent être vues comme des réactions de condensation et vont dépendre de la surface de la particule sur laquelle elles auront lieu. Les paramètres définissant le taux de réaction hétérogène volumique, noté R_{het} , sont décrits section 3.1.2.

Bien qu'il est considéré que la phase particulaire ne perturbe pas l'écoulement, sa contribution sur la densité, l'enthalpie et la conductivité de la phase gazeuse doit être prise en compte. En revanche la viscosité du mélange reste égale à celle du gaz sans particule. Le mélange (gaz+particule) peut être représenté comme un aérosol, c'est à dire comme un gaz comportant une phase particulaire extrêmement dispersée.

3.1.2 Population Balance Equation

L'étude de la dynamique des milieux dispersés, plus connue sous le nom de dynamique des aérosols, s'attache à la description du comportement d'entités variées ; particules solides, gouttes, bulles... Les recherches sur la dynamique des aérosols s'étalent de la moitié du siècle passé jusqu'à aujourd'hui. Parmi les personnes les plus influentes dans le domaine on peut citer N.A. Fuchs [17], Friedlander [239], Seinfeld [240, 241, 242], Pratsinis [243, 244, 245, 246], Ramkrishna [234]. La PBE² [234] est une équation qui rend compte de l'évolution d'une phase particulaire par de nombreux phénomènes ; convection, diffusion, nucléation, croissance surfacique, coagulation. Une célèbre formulation de la PBE a été apportée par Friedlander [233] et est représentée par l'équation 3.13.

2. Population Balance Equation

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(V, t)}{\partial t} = & -\nabla \cdot [\mathbf{u}n(V, t)] + \nabla \cdot [D_p(V)\nabla n(V)] + I\delta_D(V - V^*) - \frac{\partial}{\partial V}[Gn(V)] \\ & + \int_0^V \beta(\tilde{V}, V - \tilde{V})n(\tilde{V})n(V - \tilde{V})d\tilde{V} - \int_0^\infty \beta(V, \tilde{V})n(V)n(\tilde{V})d\tilde{V} \end{aligned} \quad (3.13)$$

n représente la fonction densité de nombre³, V le volume de la particule considérée, V^* est le volume critique, \mathbf{u} est la vélocité du gaz, D_p est le coefficient de diffusion de la particule. I est le taux de nucléation, δ_D représente la fonction Dirac, G est le taux de condensation hétérogène, β est la fréquence de collision pour la coagulation.

La méthode de classes, aussi appelée méthode discrète, est une méthode sectionnelle originellement développée par Gelbard et Seinfeld [247] comme méthode de résolution de la PBE. Elle est basée sur la représentation de la distribution en taille de particule par une série de points représentant différents intervalles en taille de particules. En considérant un état stationnaire, cette discrétisation permet d'écrire l'équation 3.13 comme ceci :

$$\nabla \cdot (\rho_c \alpha_{p,i} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (-\rho_c D_{p,i} \nabla \alpha_{p,i}) + \rho_c V_i (H_{het,i-1} N_{i-1} - H_{het,i} N_i) + S_{i,coag} + \delta_D(i) S_{nuc} \quad (3.14)$$

$$i = 0, \dots, M - 1$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut retourner la distribution en taille de particules sans aucune hypothèse sur le profil de la distribution. Les inconvénients sont que le nombre d'intervalles considérés est défini a priori, et qu'un nombre important de ces intervalles (classes⁴) peut être nécessaire impliquant ainsi des temps de calcul conséquents. La méthode discrète est numériquement plus coûteuse que la méthode des moments [248, 249, 250, 213] mais elle requiert moins d'hypothèses.

Dans cette étude, la discrétisation en taille des particules est opérée suivant une progression géométrique par rapport au volume des particules. Elle est formulée par l'équation 3.15. Les volumes V_i , avec i allant de 1 à $M-1$, correspondent aux seules tailles que peuvent prendre les particules au sein du fluide.

$$\forall i \in \{ 1 ; 2 ; \dots ; M - 1 \}, V_i = rV_{i-1} \quad (3.15)$$

La fraction volumique $\alpha_{p,i}$ et la fraction massique $Y_{p,i}$ des particules de la classe i , d'un volume commun V_i , peuvent être formulées ainsi :

$$\forall i \in \{ 0 ; 1 ; \dots ; M - 1 \}, \alpha_{p,i} = V_i N_i \quad (3.16)$$

$$\forall i \in \{ 0 ; 1 ; \dots ; M - 1 \}, Y_{p,i} = \frac{\rho_c \alpha_{p,i}}{\rho_m} \quad (3.17)$$

3. Number density function

4. Aussi dénommé "bin" en anglais

$$\forall i \in \{0; 1; \dots; M-1\}, N_i = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V) dV \quad (3.18)$$

où N_i représente la concentration des particules de taille i [$\#.m^{-3}$], et $n(V)$ décrit la fonction densité de nombre [$\#.m^{-3}.m^{-3}$].

La prochaine partie présente les expressions détaillées des termes impliqués dans l'équation 3.14.

Coefficient de diffusion

$$D_{p,i} = \frac{k_b T}{3\pi\mu d_i} . SCF_i \quad (3.19)$$

$$Kn_{p,i} = \frac{2\lambda_g}{d_i} \quad (3.20)$$

$$\lambda_g = \frac{\mu}{\rho_m} \sqrt{\frac{\pi}{2RT}} \quad (3.21)$$

$$SCF_i = 1 + Kn_{p,i} \left(A_1 + A_2 \exp \left(-2 \left(\frac{A_3}{Kn_{p,i}} \right) \right) \right) \quad (3.22)$$

$$\begin{cases} A_1 = 1.257 \\ A_2 = 0.4 \\ A_3 = 0.55 \end{cases} \quad (3.23)$$

La formulation du coefficient de diffusion est plus connue sous le nom de l'équation de Stokes-Einstein. Cette équation est corrigée par un facteur de glissement, dénoté par SCF^5 , afin de rendre compte de la continuité partielle de la phase particulaire. La valeur de ce terme correctif est empirique [251, 16, 252].

Le taux de réaction hétérogène

$$H_{het,i} = \frac{k_{het} h_{CH_4,i}}{k_{het} + h_{CH_4,i}} N_A [CH_4] \frac{V_0}{V_i} s_i \quad (3.24)$$

$$k_{het} = k_{het,0} \exp \left(\frac{-E_{A,het}}{RT} \right) \quad (3.25)$$

$$h_{CH_4,i} = \frac{Sh_{g-p} D_{CH_4}}{d_i} \beta_{CH_4,i} \quad (3.26)$$

$$\beta_{CH_4,i} = \frac{1 + Kn_{CH_4,i}}{1 + 2Kn_{CH_4,i}(1 + Kn_{CH_4,i})} \quad (3.27)$$

5. Slip Correction Factor

$$Kn_{CH_4,i} = \frac{2\lambda_{CH_4}}{d_i} \quad (3.28)$$

$$\lambda_{CH_4} = \frac{2D_{CH_4}}{\bar{c}_{CH_4}} \quad (3.29)$$

$$\bar{c}_{CH_4} = \left(\frac{RT}{\pi M_{CH_4}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

La formulation ci-dessus du taux de réaction est basée sur un mécanisme en deux étapes. La première étape est la diffusion du méthane en surface de la particule. La deuxième étape est la réaction chimique de dissociation du méthane ayant lieu en surface. Suivant ce modèle à deux étapes, le coefficient de diffusion massique, noté $h_{CH_4,i}$, et le coefficient de vitesse de réaction, noté k_{het} , influencent tous deux le taux de croissance $H_{het,i}$ dont l'expression est donnée par l'équation 3.24. L'écoulement étant stationnaire et les particules étant considérées sphériques, le nombre de Sherwood, noté Sh_{g-p} , est ici défini comme constant égal à 2.

Le terme source de coagulation

Le terme source modélisant l'effet de la coagulation est exprimé ci-dessous :

$$S_{0,agg} = \rho_c V_0 \left(-\frac{r}{2(r-1)} \beta_{0,j} N_0 N_0 - \sum_{j=1}^{M-1} \beta_{0,j} N_0 N_j \right) \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \forall i \in \{1; \dots; M-1\}, S_{i,coag} = & + \rho_c V_i \sum_{j=0}^{i-1} (1 - 0.5\delta_{i-1,j}) \frac{(V_j + V_{i-1}) - V_{i-1}}{V_i - V_{i-1}} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j \\ & + \rho_c V_i (1 - \delta_{i,M-1}) \sum_{j=0}^i (1 - 0.5\delta_{i,j}) \frac{V_{i+1} - (V_i + V_j)}{V_{i+1} - V_i} \beta_{i,j} N_i N_j \\ & + \rho_c V_i \delta_{i,M-1} \sum_{j=0}^{M-1} (1 - 0.5\delta_{j,M-1}) \frac{V_{M-1} + V_j}{V_{M-1}} \beta_{M-1,j} N_{M-1} N_j \\ & - \rho_c V_i \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{i,j} N_i N_j \end{aligned} \quad (3.32)$$

où le noyau de coagulation, noté $\beta_{i,j}$, est défini par :

$$\beta_{i,j} = 2\pi D_{i,j} (d_i + d_j) \left(\frac{d_i + d_j}{d_i + d_j + 2g_{i,j}} + \frac{8D_{i,j}}{\bar{u}_{i,j}(d_i + d_j)} \right)^{-1} \quad (3.33)$$

$$g_{i,j} = \sqrt{g_i^2 + g_j^2} \quad (3.34)$$

$$\bar{u}_{i,j} = \sqrt{\bar{u}_i^2 + \bar{u}_j^2} \quad (3.35)$$

$$g_i = \left(\frac{1}{3d_i\lambda_i} \right) \left((d_i + \lambda_{i,p})^3 - (d_i^2 + \lambda_{i,p}^2)^{\frac{3}{2}} \right) - d_i \quad (3.36)$$

$$\lambda_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{u}_i} \quad (3.37)$$

$$\bar{u}_i = \sqrt{\frac{8k_bT}{\pi m_i}} \quad (3.38)$$

$$D_{i,j} = D_{p,i} + D_{p,j} \quad (3.39)$$

La formulation du noyau de coagulation $\beta_{i,j}$ découle des travaux de Fuchs [17]. Celle-ci est une extension de la théorie de Smoluchowski afin de prendre en compte la transition entre le régime des molécules libres⁶ et le régime continu. Par conséquent, cette formulation peut être appliquée quelle que soit la différence de taille entre les particules et leurs libres parcours moyens. C'est une expression générale pour le noyau de coagulation qui peut être utilisée avec n'importe quel nombre de Knudsen. Dans le cadre de cette théorie, les particules sont considérées comme neutres et instantanément coalescentes après collision avec une autre particule. Autrement dit, la rencontre de deux particules forment directement une sphère de volume égale à la somme des deux particules l'ayant générée.

Cette expression du terme source de coagulation n'est valable que pour r supérieur ou égale à 2. Ainsi la rencontre de deux particules lors de la coagulation génère une particule d'un volume compris entre le volume de la plus grosse particule incidente et le volume d'une particule de la classe directement supérieure à celle de la plus grosse particule incidente. Afin de conserver le volume généré, le nombre de particules de taille i générées par la rencontre de deux particules est pondéré par un facteur volumique. La formulation de ce facteur est expliquée schématiquement figure 3.1.

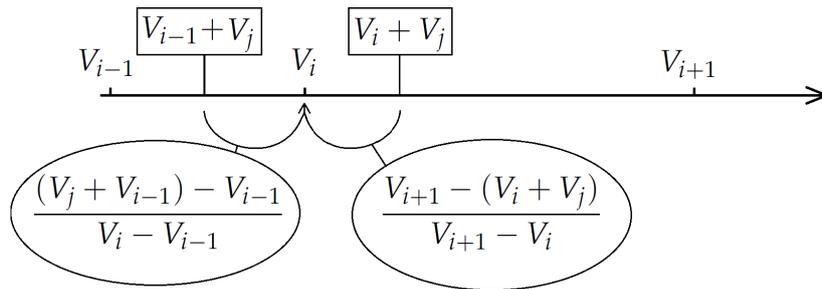


Figure 3.1 – Schéma explicatif pour le facteur de pondération volumique

Par exemple, pour $r = 2$, on a $V_1 = 2V_0$ et $V_2 = 4V_0$. Si V_0 rencontre V_1 on génère une particule de taille $3V_0$. Une particule de taille $3V_0$ n'existe pas dans la discrétisation de raison 2. On génère alors à la place une fraction de particule de taille V_1 et une fraction de particule de taille V_2 . l'équation bilan de cette réaction s'écrit ainsi :

$$V_0 + V_1 \longrightarrow 0.5V_1 + 0.5V_2.$$

6. Free molecular regime

Le terme source de nucléation

Le terme source de nucléation est présenté en équation 3.40. Il est lié à l'hypothèse d'une réaction chimique en une seule étape 3.1. Cette hypothèse suppose que chaque dissociation d'une molécule de méthane produit une nanoparticule de carbone allant directement peupler la plus petite classe ($i=1$). L'équation 3.40 représente une loi d'Arrhenius dont les paramètres cinétiques, $k_{hom,0}$ et $E_{A,hom}$, doivent être choisis de manière empirique afin de rendre le taux de génération de carbone solide cohérent avec les taux expérimentalement observés. En raison des incertitudes expérimentales et des différentes configurations possibles de réacteur, le couple de paramètres cinétiques de la dissociation du méthane peut varier [253, 232]. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, la nucléation de particule de carbone est en fait beaucoup plus compliquée qu'une simple réaction d'une seule étape. Ceci est une étude préliminaire, les améliorations concernant ce terme source viendront en temps voulu.

$$S_{nuc} = \rho_c V_0 \left([CH_4] N_A k_{hom,0} \exp \left(\frac{-E_{A,hom}}{RT} \right) \right) \quad (3.40)$$

3.1.3 Modèle de transfert radiatif

Le processus de craquage thermique du méthane pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène est un procédé fonctionnant à une température ne dépassant pas les 2500 K [58, 75]. Par conséquent, le spectre radiatif est principalement composé de rayonnements infrarouges⁷. Les résultats expérimentaux montrent que la taille des particules de carbone en sortie de procédé ne dépasse pas le micromètre. Ainsi, le paramètre de taille des particules $\pi D/\lambda$ est inférieur à 1. On peut donc négliger la diffusion radiative due à la présence des particules. Les particules peuvent être considérées comme des corps uniquement absorbant [254]. On considère le mélange fluide (mélange gaz + particule) comme un corps non diffusant.

L'Équation de Transfert Radiatif (ETR)⁸ est résolue en utilisant la méthode SLWSSG⁹ décrite par Modest [255]. L'utilisation de cette méthode permet de décomposer le rayonnement d'un corps complexe en la somme de rayonnement de plusieurs corps gris. Suivant cette méthode, l'ETR s'écrit :

$$\frac{dI_m}{ds} = \kappa_m(T) \left(a_m(T) \frac{\sigma T^4}{\pi} - I_m \right) \quad (3.41)$$

avec a_m et κ_m respectivement le facteur de pondération d'émission et le coefficient d'absorption pour le $m^{\text{ème}}$ corps gris du mélange. Le coefficient d'absorption des particules de carbone, noté κ_p , est calculé en utilisant la théorie de Mie. La routine BHMIE, disponible en appendice des travaux de Bohren et d'Huffman [256], a été utilisée de manière à retourner les efficacités d'absorption spectrales pour les différentes tailles de particules considérées et pour l'ensemble du spectre. Les efficacités d'absorption spectrales sont notées $Q_{abs,i}$. La figure 3.2 montre la variation de $Q_{abs,i}$ en fonction de la température pour différentes tailles de particules. Il en résulte que plus la température augmente plus l'absorption radiative des particules est efficace. De surcroît, plus

7. Plus de 90 % de l'énergie radiative émise par un corps noir à 2200 K est dans l'infrarouge. Cette fraction descend à 84 % à 2500 K

8. En anglais : Radiative Transport Equation (RTE)

9. SLWSSG : Spectral Line Weighted Sum of Gray Gas

la particule est grande, plus son efficacité d'absorption augmente. Le coefficient d'absorption globale est calculé suivant l'expression suivante :

$$\kappa_m = \kappa_{g,m} + \kappa_p \quad (3.42)$$

avec :

$$\kappa_p = \frac{\pi}{4} \sum_{i=0}^M Q_{abs,i} d_i^2 N_i \quad (3.43)$$

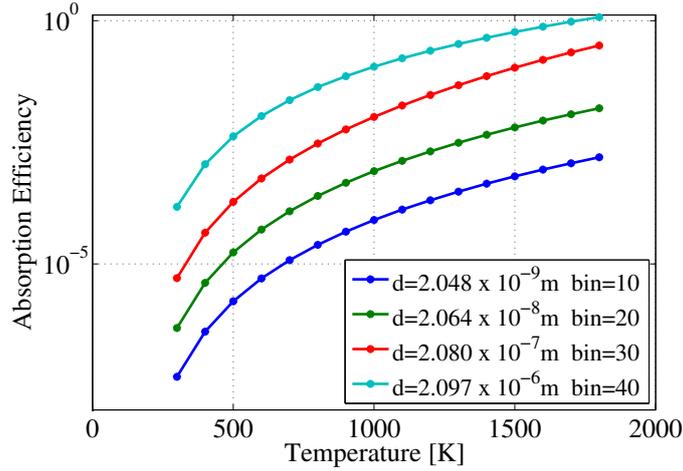


Figure 3.2 – Efficacités d'absorption spectrales en fonction de la température pour différentes tailles de particules

3.1.4 Propriétés thermodynamiques et coefficients de transport

Les propriétés de chaque espèce présente de l'équation 3.2 à 3.14 sont calculées par le code T&Twiner [21]. Ce code permet d'obtenir la capacité calorifique, la conductivité et la viscosité pour chaque espèce à l'équilibre thermodynamique pour différentes températures et différentes pressions. Des régressions polynomiales sont opérées sur les données T&Twiner afin d'obtenir des fonctions continues et implémentables dans le code CFD. L'erreur relative moyenne entre les données T&Twiner et la fonction polynomiale associée est inférieure à 0.1 % quelle que soit la température. Pour le carbone solide, les données par défaut de FLUENT ont été utilisées.

La loi des gaz parfaits est utilisée pour déterminer la densité du fluide. La viscosité laminaire est calculée par la loi semi-empirique de Wike [257] et en ne prenant en compte que les espèces gazeuses. La conductivité du mélange, k_{eff} , présente dans l'équation de la conservation d'énergie (équation 3.4), est calculée par un modèle parallèle entre la conductivité du mélange gazeux et la conductivité des particules de carbone. La conductivité du mélange gazeux est calculée en utilisant la théorie cinétique [257]. La conductivité des particules de carbone est prise égale à celle du graphite. Le diffusivité massique des espèces gazeuses est déterminée par la loi de Chapman-Enskog [257]. Le flux diffusif des particules de carbone dans l'équation 3.4 est négligé.

$$k_{eff}^{-1} = \left[\frac{\sum_i \alpha_{p,i}}{k_c} + \frac{1 - \sum_i \alpha_{p,i}}{k_{gas}} \right]^{-1} \quad (3.44)$$

3.2 Simulation

3.2.1 Cas d'étude

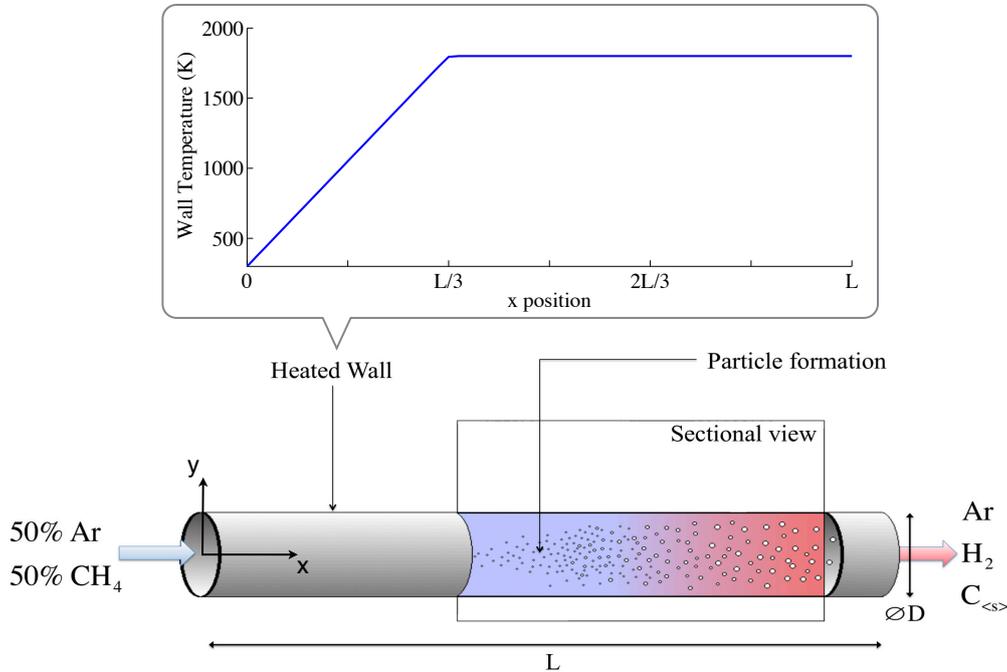


Figure 3.3 – Schéma du réacteur du cas d'étude

Le cas d'étude fait référence à celui des travaux publiés en 2012 par Caliot et al. [16]. Nous utiliserons la même géométrie et les mêmes conditions aux limites que Caliot et al. puis nous comparerons les résultats afin de valider notre modèle. La géométrie du réacteur est représentée figure 3.3. Le longueur L du réacteur est de 0,6 m et le diamètre D est de 15 mm. Le profil en température de la paroi du réacteur est imposé et visible figure 3.3. L'écoulement est supposé axi-symétrique.

3.2.2 Conditions aux limites

Le gaz en entrée du réacteur est composé de 50 % d'argon et de 50 % de méthane en fraction molaire. L'argon est le gaz dit porteur. L'argon reste l'espèce majoritaire au cours du procédé suite à la dissociation progressive du méthane. Les débits de gaz dans les conditions standards (273,15 K et 101325 Pa) sont de 3,727 slpm pour le méthane et de 3,727 slpm pour l'argon. Le profil de température imposé en paroi est décrit par les équations suivantes :

$$\forall x \in [0; L/3], T_{wall}(x) = \frac{T_{w,max} - T_0}{L/3}x + T_0 \quad (3.45)$$

$$\forall x \in [L/3; L], T_{wall}(x) = T_{w,max} \quad (3.46)$$

Sur la premier tiers du réacteur, la température en paroi croît linéairement de 300 K à $T_{w,max}$. Sur les deux tiers restant la température en paroi reste imposée à $T_{w,max}$. Pour le cas de référence [16], $T_{w,max}$ est fixée à 1800 K et la pression opérante est de 41 kPa. L'émissivité radiative de la paroi est prise égale à 0.9, soit l'émissivité du graphite à haute température. Le mélange gazeux ne rayonnant que très peu à de telles températures, l'émissivité de l'entrée et de la sortie de gaz sont considérées nulles. Quelle que soit la taille des particules, les concentrations des particules de carbone en entrée ainsi que le long des parois du réacteur sont fixées à zero. Le fait d'imposer une concentration en particules nulle en paroi de réacteur permet de modéliser la deposition des particules sur la paroi du réacteur par diffusion Brownienne [16]. En sortie, une condition de Neumann nulle est imposée pour chaque concentration de particules. Les paramètres cinétiques sont $k_{hom,0} = 10^{14} s^{-1}$, $E_{A,hom} = 400 kJ.mol^{-1}$ pour la réaction homogène de dissociation du méthane et $k_{het,0} = 2500 m.s^{-1}$, $E_{A,het} = 150 kJ.mol^{-1}$ pour les réactions hétérogènes [16]. Le volume minimal d'une particule est déterminé en utilisant l'équation 3.47. Ce volume minimal, noté V_0 , est égal à $8,79 \times 10^{-30} m^3$. Le diamètre minimal est de $0,256 nm$. La raison de la progression géométrique de la discrétisation en volume, notée r , est fixée à 2, afin d'atteindre le volume maximale observé expérimentalement par les particules primaires tout en gardant un nombre de classes acceptable. En définissant M à 46, le diamètre maximale des particules est de $8,39 \mu m$. L'intervalle $[0,256 nm ; 8390 nm]$ permet de couvrir aisément l'ensemble des tailles des particules observées expérimentalement [16]. Parmi les espèces gazeuses, seul le méthane est considéré contribuer à l'absorption radiative. Le facteur de pondération d'émission et le coefficient d'absorption du méthane sont déterminés par le modèle ADF¹⁰ de Caliot et Soufiani [258]. Ce modèle utilise les propriétés radiatives du méthane à haute température calculées par Perrin et Soufiani [259].

$$V_0 = \frac{M_C}{\rho_c N_A} \quad (3.47)$$

3.2.3 Méthodes numériques

La version 14.5 du programme ANSYS FLUENT a été utilisée pour la résolution du modèle développé dans cette étude. Les équations 3.2 à 3.5 sont résolues en utilisant le solveur "coupled pressure". Les gradients sont déterminés en utilisant la méthode des moindres carrés basée sur les cellules. Le schéma standard de FLUENT est appliqué pour l'interpolation de la pression. Le schéma "upwind" au premier ordre est utilisé et est suffisant pour la discrétisation spatiale de toutes les équations générales sauf pour la conservation de l'énergie où un "upwind" au second ordre est préféré. L'ETR, équation 3.41, est résolue par le solveur aux ordonnées discrètes¹¹ multibandes de FLUENT en prenant soin de fixer l'intervalle spectral de chaque bande au spectre entier. Ceci permet de transformer une bande spectrale en corps gris. Les coefficients d'absorption et d'extinction spécifiques à chaque corps sont définis spécifiquement par UDFs¹². Le modèle radiatif passe donc d'un modèle multibandes à un modèle à plusieurs corps gris. La discrétisation angulaire pour le modèle radiatif a lieu sur 4 octants seulement en raison des conditions de symétrie. Une discrétisation finale de 4x4 est utilisée menant à la résolution de l'ETR pour chaque cellule du maillage et pour 64 directions différentes. La résolution de la PBE passe par

10. Absorption Distribution Function

11. DO : Discrete Ordinates Model

12. UDF (User Defined Function) : Fonction définie par l'utilisateur

l'implémentation de 46 UDSs¹³. Chaque scalaire définit la fraction massique d'une population particulaire d'une taille donnée. Le modèle "Population Balance" disponible dans FLUENT avait été auparavant utilisé mais une limitation critique de ce modèle eut raison de l'utilité de celui-ci pour cette étude. Cette limitation rendait impossible la résolution de la PBE pour des tailles de particules de l'ordre du nanomètre. Les UDS sont couplées aux équations fluides par les flux convectifs, diffusifs, et par la dépendance en température des termes sources de la PBE. Les équations fluides sont couplées aux UDS du fait des réactions hétérogènes et de l'influence des particules sur le transfert radiatif. Un serveur de calcul de hautes performances a été utilisé pour faire converger les simulations utilisant ce modèle numérique. Avec une utilisation de quatre processeurs d'une fréquence de 2 GHz, le temps de calcul est d'une vingtaine d'heures pour le maillage le plus grossier et de plus de 200 heures pour le maillage le plus fins.

3.2.4 Maillages

La géométrie du réacteur présentée figure 3.3 est orientée de telle sorte que l'axe des x coïncide avec l'axe de symétrie du réacteur. Les y correspondent aux coordonnées radiales. Trois différents maillages ont été utilisés dans cette étude. Le premier est référencé 600X8, pour 600 cellules suivant l'axe des x et 8 cellules suivant l'axe des y . En utilisant la même logique de notation, le second maillage est noté 1200X15 et le troisième 1200X120. Les deux derniers maillages sont raffinés près de la paroi (la hauteur des cellules suivant l'axe y est légèrement plus petite lorsque l'on se rapproche de la paroi du réacteur). Suivant l'axe des x , un pas de maillage constant a été utilisé tout le long du réacteur.

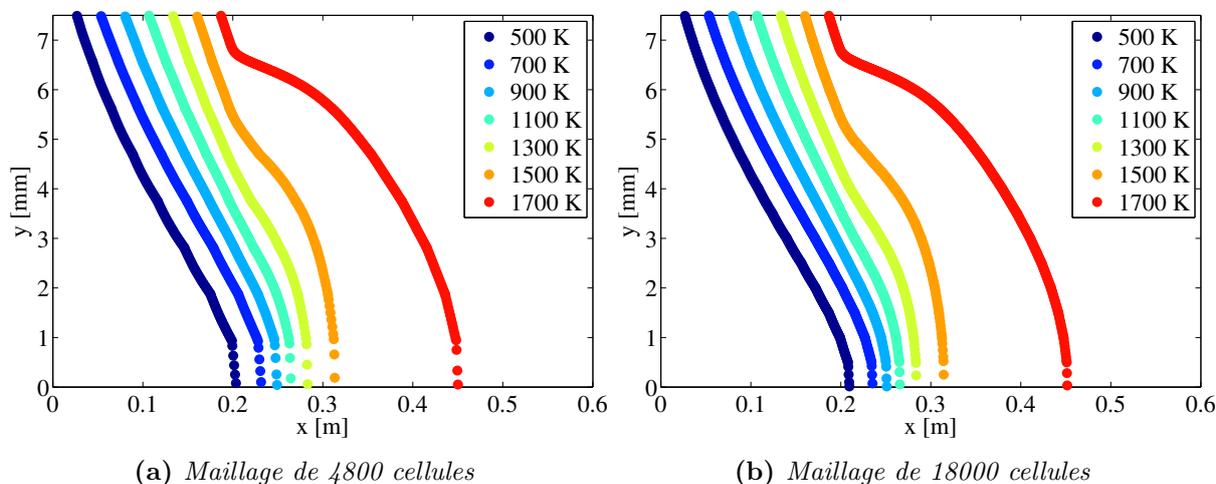


Figure 3.4 – profils en température pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800\text{ K}$; $p = 41\text{ kPa}$)

Le maillage le plus grossier (600X8) est choisi pour l'étude paramétrique sur la température et la pression. La comparaison des résultats entre celui-ci et le 1200X15 ne montre aucune différence et valide donc son utilisation. Les figures 3.4a et 3.4b montrent cette équivalence des résultats sur le champ de température dans le réacteur. Pareillement, 3.6a et 3.6b révèlent la similitude des distributions en taille des particules à la fin du réacteur pour les deux maillages. Le maillage 1200X120 est utilisé afin de vérifier que les résultats du cas d'étude concordent avec les résultats de Caliot et al. [258]. De légères différences peuvent apparaître entre les résultats des deux maillages

13. UDS (User Defined Scalar) : Scalaire défini par l'utilisateur

les plus grossiers et ceux du plus fin, notamment concernant l'absorption radiative des particules à proximité de la paroi. Cependant ces légères différences n'ont aucun impact sur les résultats clés de l'étude. En particulier, elles n'ont aucun effet sur la distribution en taille des particules, ni même sur le champ de température. La figure 3.5 présente une comparaison directe des champs de température entre le cas d'étude et les résultats de Caliot et al. [16]. Le gradient en température pour le cas d'étude est légèrement inférieur à celui de Caliot et al. [16]. Cette petite différence peut être imputée à la différence au niveau des sources de données thermodynamiques pour les espèces du mélange. Caliot et al. [16] utilisèrent le logiciel HSC et non TTwinner [21]. Néanmoins les résultats restent, de manière générale, en bon accord avec la littérature.

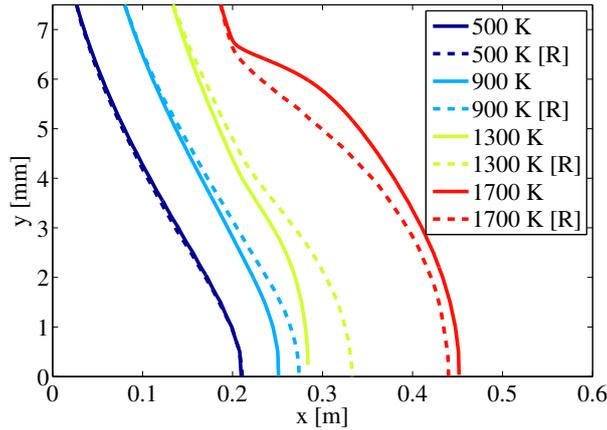


Figure 3.5 – Comparaison des champs de température entre le cas d'étude et le cas référence de la littérature [16], noté [R]

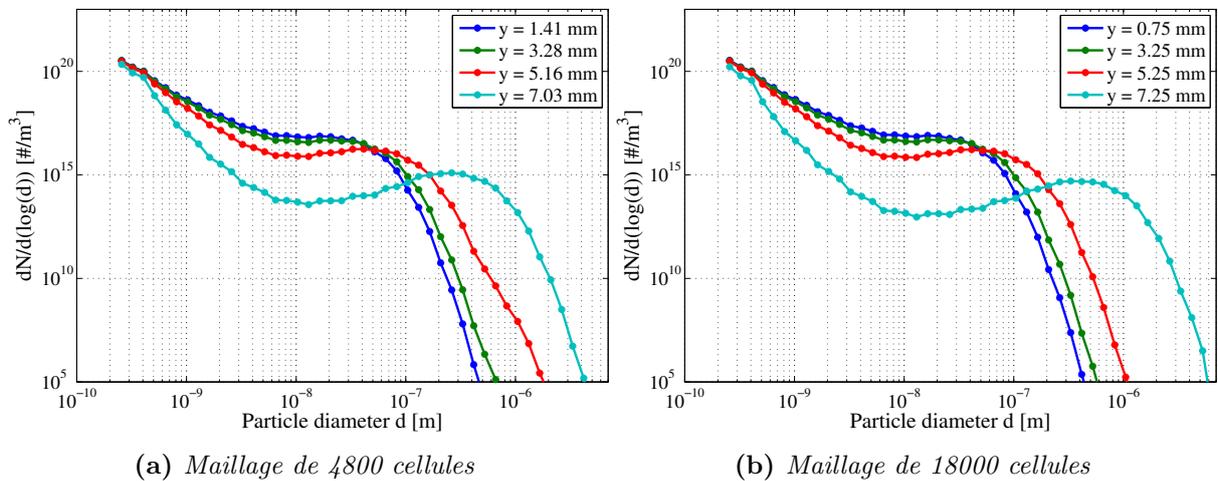


Figure 3.6 – Distributions en taille des particules à la fin du réacteur pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800$ K; $p = 41$ kPa)

3.3 Résultats

3.3.1 Étude de la nucléation et de la croissance

Les résultats de cette partie correspondent à ceux du cas d'étude où $T_{w,max}$ est égale à 1800 K et où la pression opérante, p , est fixée à 41 kPa.

L'analyse des bilans de masse montre que toute la masse en carbone injectée en entrée ne se retrouve pas en sortie. Après calcul, 58,47 % du carbone généré se retrouve déposé en paroi du réacteur. Ce dépôt n'est simulé ici que par un flux de carbone sortant de la surface du cylindre. Il n'y a donc pas de formation de dépôt modélisé. Dans la réalité, cette quantité de matière déposée en paroi modifierait rapidement l'écoulement au risque d'obstruer le réacteur. Cette caractéristique est la conséquence de la géométrie du réacteur choisie (cylindre long et fin). Cette géométrie avait, selon toute évidence, été choisie afin de maximiser l'apport de la chaleur de la paroi au fluide. Cependant maximiser les échanges thermiques paroi/fluide ne se fait pas sans le risque de fortes interactions avec en surface. Nous ne nous attarderons pas sur l'étude de ce phénomène, car notre but final est de modéliser la formation et la croissance de particules pour une torche plasma où la source de chaleur et donc la zone réactionnelle reste éloignée des parois. Cette mesure reste néanmoins intéressante et pourra constituer un point de comparaison pour les géométries des études suivantes.

Les figures de 3.7a à 3.7f présentent les concentrations massiques des particules pour différentes tailles. On peut ainsi observer la formation et la croissance des particules de carbone au cours de l'écoulement. La nucléation permet la génération des plus petites particules et peut être observée figure 3.7a. Les plus petites particules se forment en grande partie à proximité de la paroi du réacteur, à environ 0,2 m de l'entrée de gaz, car c'est le premier endroit où la température devient suffisamment haute pour décomposer le méthane. Sur l'axe du réacteur, la nucléation des particules intervient plus tard (au sens de l'écoulement) car la source de chaleur¹⁴ est plus éloignée. La nucléation sur l'axe est aussi moindre car la vitesse du gaz y est plus importante. La croissance vers des particules de tailles moyennes, dans l'intervalle de tailles considérées, a lieu sur l'axe du réacteur, visible figures 3.7b et 3.7c. La haute concentration de particules de tailles moyennes au centre du réacteur peut s'expliquer par la diffusion progressive de plus petites particules (issues de la nucléation en paroi) vers l'axe du réacteur. La diffusion essayant de réduire les gradients en concentration, les petites particules dérivent vers les endroits où leur concentration est la plus faible tout en grossissant. Une fois arrivées au centre du réacteur, leur taille ayant crû, la probabilité de coagulation avec des nouveaux nuclei fraîchement formés devient importante. En effet, la probabilité de collision croît avec l'augmentation de la différence de taille entre les deux particules qui se coagulent [17]. Autrement dit, la nucléation au centre du réacteur, qui intervient plus tard au niveau de l'écoulement, permet la génération de plus grosses particules car ces nuclei coagulent avec de plus grosses particules issues de la nucléation en paroi et ayant migré par diffusion. Enfin, les plus grosses particules observables sont trouvées en paroi du réacteur, en fin d'écoulement, figures 3.7e et 3.7f. Ceci peut s'expliquer par le fait que la vitesse de l'écoulement est moindre à proximité de la paroi. Le temps de résidence y est donc plus important laissant ainsi plus de temps aux particules pour croître.

La figure 3.8 montre la distribution en taille de particules pour différentes positions axiales le long du réacteur. Les différentes courbes par graphique représentent chacune une position radiale différente. La position radiale est mesurée de l'axe du réacteur vers la paroi. La figure 3.8 illustre la formation et la croissance des particules de carbone du début jusqu'à la fin du procédé et rend compte d'une localisation préférentielle de ces phénomènes près de la source de chaleur,

14. La source de chaleur est ici la paroi du réacteur

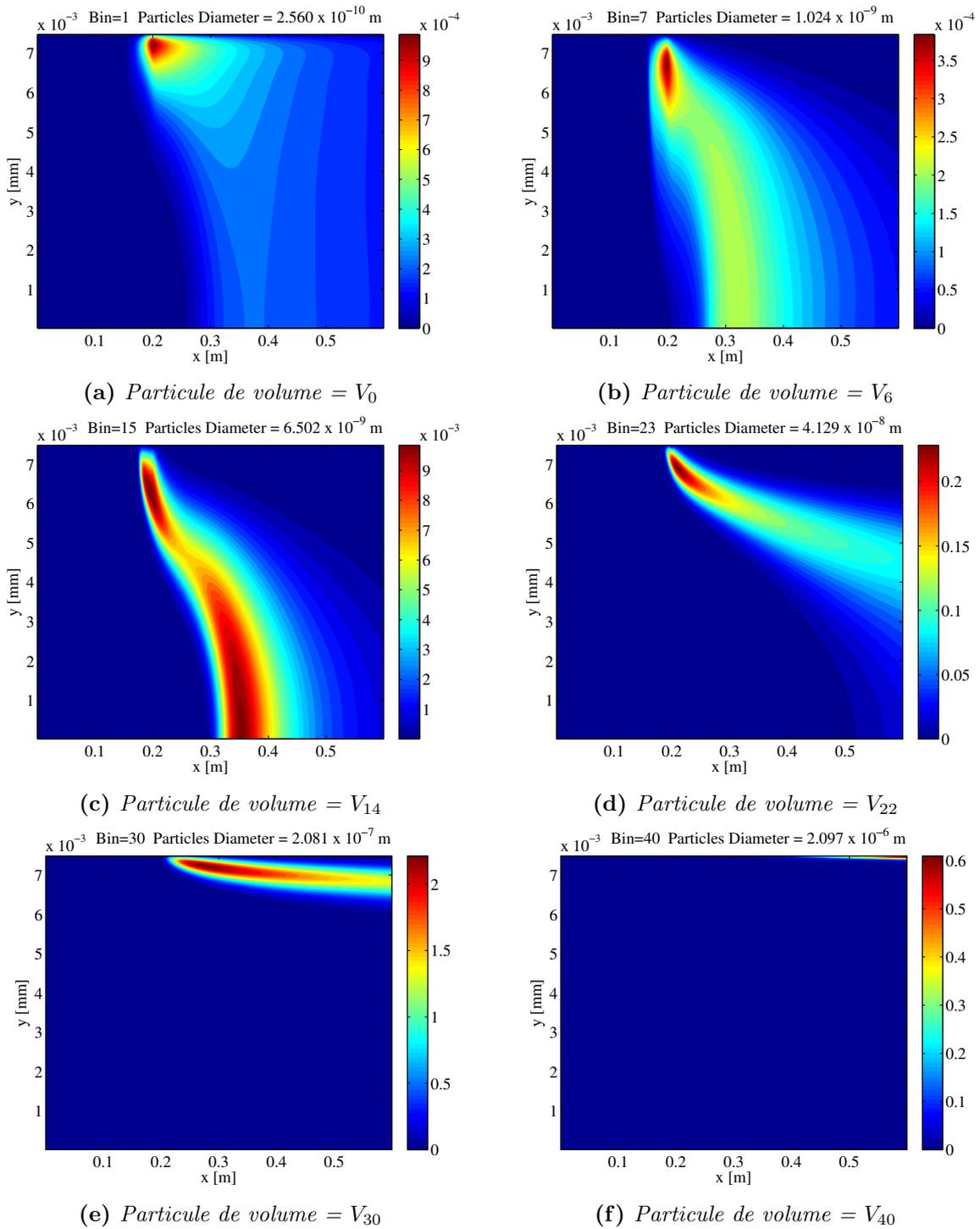


Figure 3.7 – Concentrations massiques pour différentes tailles de particules [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] pour le cas d'étude ($T_{w,max}=1800 \text{ K}$; $p = 41 \text{ kPa}$)

i.e. proche de la paroi du réacteur. À la fin du procédé, la figure 3.8f montre la présence d'un maximum local. La distribution en taille de particules semble tendre à se concentrer sur une taille unique de particules, entre 100 et 300 nm de diamètre selon la position radiale choisie.

3.3.2 Résultats de l'étude paramétrique

Dans cette partie, des simulations ont été réalisées considérant le même cas de référence mais en faisant varier la pression opérante p ainsi que la température maximale en paroi du réacteur

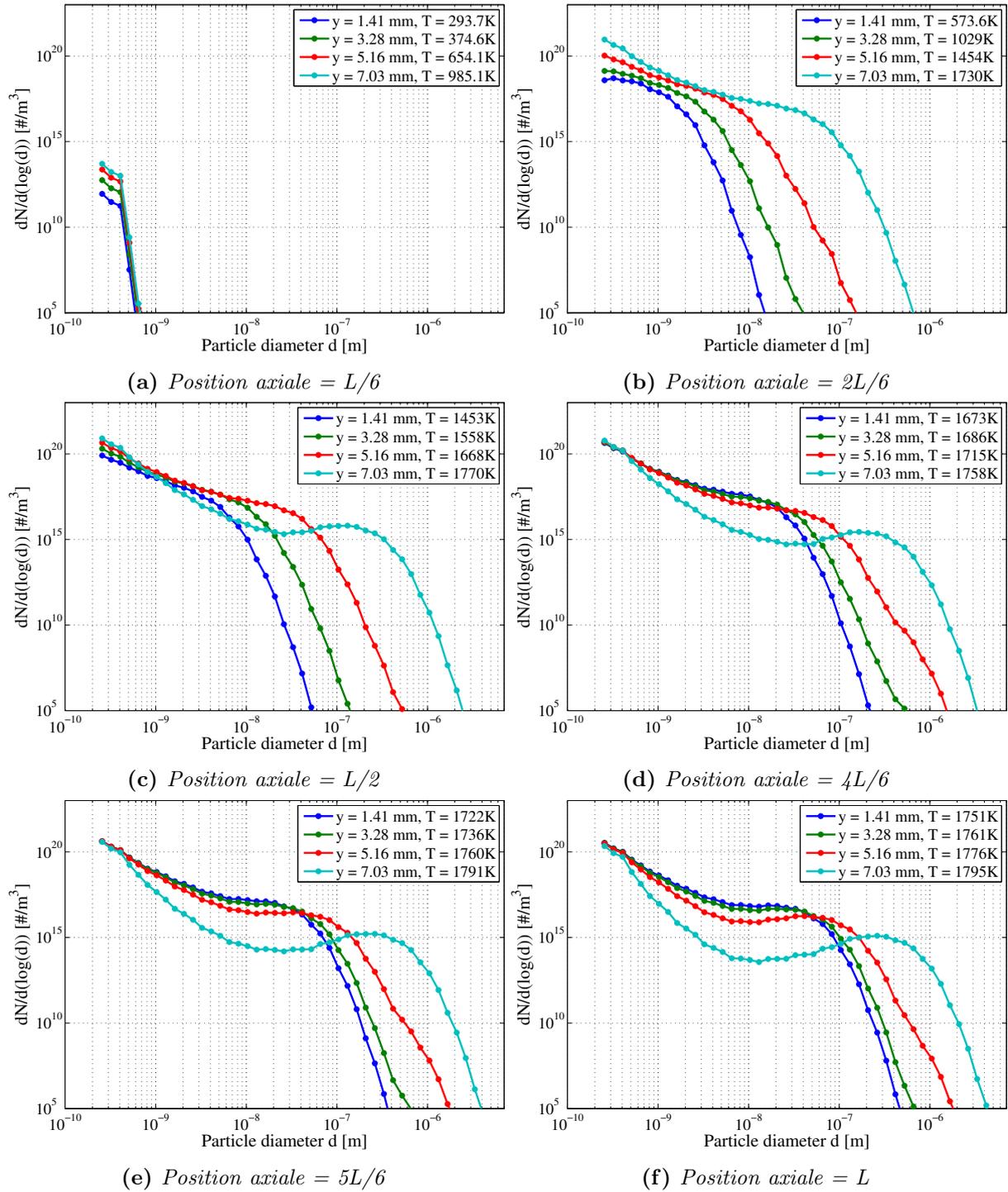


Figure 3.8 – Distribution en taille de particules pour différentes positions axiales du cas d'étude ($T_{w,max}=1800\text{ K}$; $p = 41\text{ kPa}$)

$T_{w,max}$. Afin de garder les mêmes conditions en débit massique, la vitesse du fluide en entrée a due être changée en même temps que les changements en pression opérés. Par exemple, la vitesse d'entrée pour une pression de 41 kPa est de $1,724\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, à pression atmosphérique (101325 Pa) cette vitesse est diminuée à $0,7030\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport ont été recalculés pour chaque pression en utilisant T&Twinner [21]. Le tableau 3.1 donne le taux de conversion du carbone en fin de procédé pour les différentes conditions en pression et en température. Considérant les hypothèses du modèle, accroître la température et/ou la pression a pour effet d'augmenter la conversion du méthane. Le tableau 3.1 donne aussi

deux longueurs caractéristiques des particules en sortie du réacteur. La première, notée d_{10} , est le diamètre moyen en longueur. Ce diamètre croît avec l'augmentation en température et en pression. La seconde longueur caractéristique est le diamètre de Sauter. Le diamètre de Sauter est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que l'ensemble de la population particulaire. Sa formulation est donnée équation 3.48 et peut être réduite au ratio entre le troisième et le deuxième moment. Le diamètre de Sauter est largement utilisé dans le domaine des écoulements réactifs diphasiques comme paramètre de réaction, d'échange ou d'interaction entre la phase gaz et la phase solide. Dans cette étude, toutes les particules sont considérées sphériques. Ainsi la surface spécifique dépend uniquement de la distribution en taille des particules. Comme le montre le tableau 3.1, aucune dépendance en pression ou en température ne peut être relevée pour le diamètre de Sauter de la population particulaire.

$$d_{32} = \frac{\sum_{j=0}^{M-1} N_j d_j^3}{\sum_{j=0}^{M-1} N_j d_j^2} \quad (3.48)$$

Tmax [K]	Pressure [kPa]	Conversion rate %	d_{10} [m]	d_{32} [m]
1600	41.3	24.6	3.31×10^{-10}	7.08×10^{-8}
1600	101	44.1	3.10×10^{-10}	2.04×10^{-7}
1600	161	56.9	3.01×10^{-10}	3.55×10^{-7}
1800	41.3	93.9	3.05×10^{-10}	1.27×10^{-7}
1800	101	99.4	2.94×10^{-10}	2.96×10^{-7}
1800	161	100	4.18×10^{-10}	4.30×10^{-7}
1900	41.3	99.9	4.72×10^{-10}	1.36×10^{-7}
1900	101	100	1.20×10^{-7}	2.99×10^{-7}
1900	161	100	2.83×10^{-7}	4.11×10^{-7}
2000	41.3	100	8.96×10^{-8}	1.32×10^{-7}
2000	101	100	1.86×10^{-7}	2.70×10^{-7}
2000	161	100	2.67×10^{-7}	3.88×10^{-7}

Tableau 3.1 – *Grandeurs caractéristiques de la formation du carbone solide au cours du procédé du craquage du méthane*

La figure 3.9 présente la distribution en taille de particules à la sortie du réacteur pour différentes pressions opérantes et pour différentes conditions thermiques en paroi. La figure 3.9 montre les distributions en taille de particules pour différentes positions radiales. La première observation notable est que la température a plus d'influence que la pression dans la plage de variation considérée. Pour des conditions de hautes pressions et températures, le taux de nucléation devient nul car tout le méthane est dissocié. La distribution en taille de particules pour un rendement en carbone de 100 % est uni-modale¹⁵. Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur de la courbe diminue avec l'augmentation en température et en pression, ce qui semble faire concentrer la distribution autour d'une taille unique. On peut alors s'attendre à ce que ce phénomène soit d'autant plus important à de plus hautes températures et/ou pressions. La distribution particulaire tendrait ainsi vers une population monodisperse avec l'augmentation de la température et de la pression. Une distribution monodisperse étant une caractéristique

15. La distribution présente un unique maximum

nécessaire pour un noir de carbone de qualité, la production de noir de carbone de haute qualité est donc favorisée par l'ajout d'énergie thermique et/ou de compression dans le procédé ¹⁶.

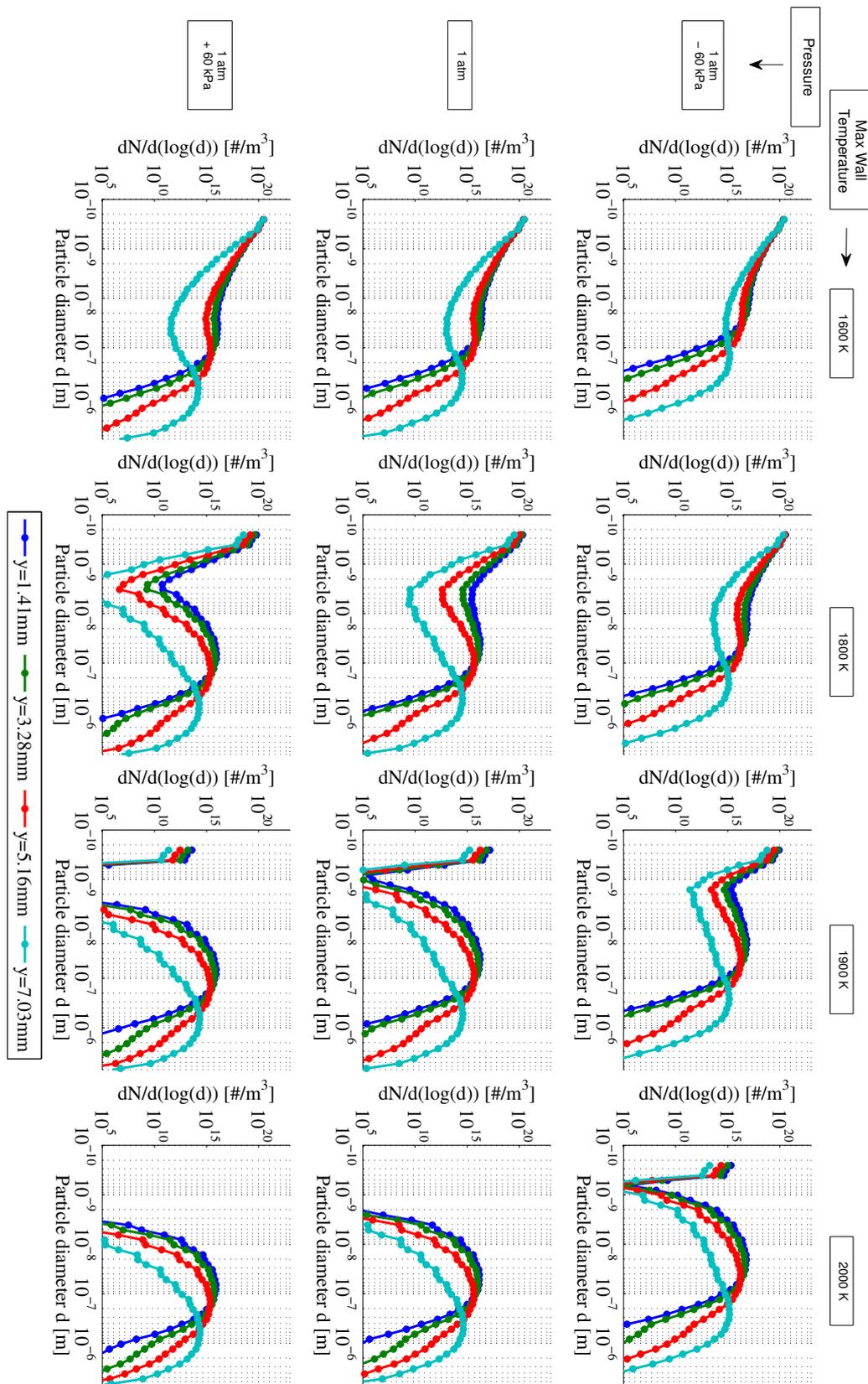


Figure 3.9 – Influence de la température maximale en paroi et de la pression opérante sur la distribution en taille de particules en sortie de réacteur

16. L'avantage de la montée en pression et en température n'a été établi que dans une gamme de pression et de température restreinte, il est vraisemblable que des conditions limites existe

3.4 Conclusion de l'étude préliminaire

Un modèle permettant de rendre compte de l'évolution en taille des particules au cours d'un procédé de craquage allothermique de méthane a été développé et couplé avec succès à un code CFD. Le modèle prend en compte la réaction homogène de dissociation du méthane ainsi que les réactions hétérogènes en surface des particules. Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence l'influence de la température et de la pression sur la courbe caractéristique de la distribution en taille de particules d'un tel procédé. Une augmentation de la pression et de la température favorise le développement d'une distribution monodisperse ce qui est en faveur de la production de noir de carbone de qualité. Le taux de conversion dépend aussi grandement de ces deux paramètres et le rendement maximal de 100 % a été obtenu pour plusieurs conditions de hautes pressions et hautes températures en paroi.

Les résultats de cette étude paramétrique doivent cependant être considérés avec prudence. Le modèle numérique proposé décrit la nucléation de la manière la plus minimaliste possible alors que ce terme joue un rôle clé sur la distribution en taille des particules [194, 4]. Néanmoins, les paramètres cinétiques attribués à la loi de nucléation ont été déterminés expérimentalement et il est fortement probable que la tendance en fonction de la température soit relativement bien modélisé considérant la simplicité du réacteur simulé. Des simulations avec d'autres couples de paramètres cinétiques de la littérature ont par ailleurs été essayés [254, 253]. Les études paramétriques suivant ces différents couples menaient aux mêmes conclusions que l'étude paramétrique développée précédemment. La facilité pour atteindre le rendement maximal de conversion de méthane en carbone pouvait cependant varier grandement suivant le choix du couple de paramètres cinétiques.

De nombreuses améliorations au modèle numérique développé peuvent être apportées. La prochaine étape sera d'inclure un schéma cinétique plus complexe pour la nucléation impliquant la génération de PAHs (c.f. chapitre 2). [260, 70, 131]. D'autres améliorations telles que la prise en compte des réactions de déposition de matière carbonée sur les parois et la considération des conditions plasmas en générale (température > 3000 K, temps de séjour de l'ordre de la milliseconde, écoulement turbulent) sont à prévoir pour un modèle applicable à la troche triphasée du centre PERSEE de Mines ParisTech.

Chapitre 4

Modélisation de la nucléation croissance : partie 2

4.0.1 Influence du nombre de bins

Le nombre de classes utilisées peut être déterminant sur la précision de la distribution en taille de particules. Dans cette partie, un calcul à une dimension suivant la position axiale du réacteur du cas d'étude du chapitre 3 a été effectué afin de pouvoir monter à un très grand nombre de classes. Le facteur de pondération volumique sur le terme source de coagulation de la PBE (voir équation 3.14 page 65) a été modifié afin de pouvoir utiliser des raisons géométriques inférieures à 2 pour des discrétisations plus fines en volume. Les équations 4.1 et 4.2 représentent ces changements. La validation de cette nouvelle formulation pour le terme source de coagulation est disponible en annexe 5. Ce cas 1D a été développé sous Matlab. La vitesse du fluide est supposée constante et égale à la vitesse moyenne précédemment calculée par FLUENT pour le cas d'étude. La température suivant la position axiale est égale à la température imposée en paroi dans le réacteur d'étude. La densité du mélange (gaz + particules) est supposée suivre la loi des gaz parfaits. La pression est fixée à une atmosphère. La croissance hétérogène en surface des particules n'est pas considérée pour cette étude. Seule la coagulation permet la croissance des particules. Le volume du système, noté V_{sys} , varie avec la température et le nombre de mol total du système. Le nombre de mol total du système dépend de l'avancement de la réaction homogène de dissociation du méthane et donc du nombre de mol de méthane. Le nombre de mol de méthane varie suivant l'équation 4.3. À $x = 0$, il y a autant de mol d'argon que de mol de méthane. La concentration en méthane est initialement égale à celle en entrée du cas d'étude du chapitre 3. La variation en volume est calculée par l'équation 4.4. Couplée aux équations 4.3 et 4.4, la PBE est résolue pour différentes discrétisations en volume. Ce modèle 1D s'apparente à un modèle 0D transitoire à volume variable (pression constante).

$$S_{i,coag} = \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{j=0}^k \beta_{k,j} N_k N_j \xi_{k,j}(i) - \sum_{j=0}^{M-1} (1 + \delta_{i,j}) \beta_{i,j} N_i N_j \quad (4.1)$$

$$\xi_{k,j}(i) = \begin{cases} \frac{V_k+V_j}{V_i-V_{i-1}} & \text{si } (V_k + V_j) \in [V_{i-1}, V_i] \\ \frac{V_{i+1}-V_k+V_j}{V_{i+1}-V_i} & \text{si } (V_k + V_j) \in [V_i, V_{i+1}] \\ \frac{V_k+V_j}{V_{M-1}} & \text{si } (V_k + V_j) \geq V_{M-1} \text{ et } i = M - 1 \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -n_{CH_4} k_{hom,0} \exp\left(-\frac{E_{A,hom}}{RT}\right) / velocity \quad (4.3)$$

$$\frac{dV_{sys}}{dx} = R/P0 \left((4n_{CH_4}(0) - 2n_{CH_4}) \frac{dT}{dx} - 2T \frac{dn_{CH_4}}{dx} \right) \quad (4.4)$$

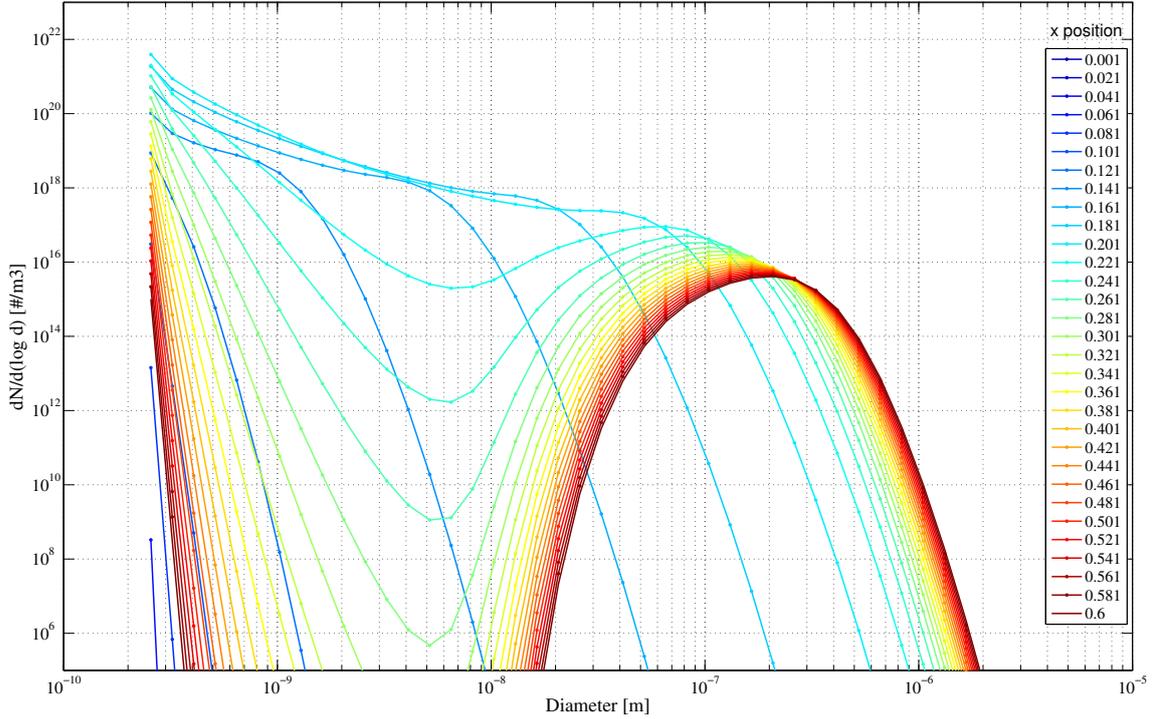


Figure 4.1 – *Distribution en taille de particules au cours de l'écoulement*

La figure 4.1 présente l'évolution de la distribution en taille de particules au cours de l'écoulement suivant ce modèle. Les couleurs des courbes représentent différentes positions axiales dans le réacteur. Le bleu correspond à l'entrée du réacteur et le rouge à la sortie. Le nombre de classes considérées ici est de 46. Cette figure montre que l'évolution de la population particulaire vers une distribution bimodale se fait plus rapidement pour le cas 1D que pour le cas 2D du chapitre 3. Ceci s'explique par le fait que la température du réacteur est directement imposée à la température de paroi du réacteur, soit la température maximale pour une position axiale donnée. Cette plus haute température accélère ainsi la dissociation du méthane et les phénomènes de coagulation au cours de l'écoulement.

La figure 4.2 montre les résultats des distributions en taille en fin de réacteur 1D ($x = 0.6$ m) pour différents nombres de classes considérés. Ces résultats montrent d'une part que le nombre de classes à une certaine influence sur la distribution. Plus on utilise une discrétisation fine plus

la bimodalité de la distribution devient prononcée. La variation des PSD¹ en fonction du nombre de classes utilisées montre une convergence progressive des résultats. On remarque aussi que malgré ces variations apparentes de la PSD, les maxima locaux restent au même endroit. Le tableau 4.1 présente les diamètres moyens des particules ainsi que l'erreur relative obtenue par rapport au cas ayant la discrétisation la plus fine. On voit que le cas à 46 classes donne déjà de bons résultats avec une sous-estimation du d_{10} de 2.5 % et une surestimation du d_{32} de 5.4 %. La convergence s'établit ensuite rapidement quand on augmente le nombre de classes considérées.

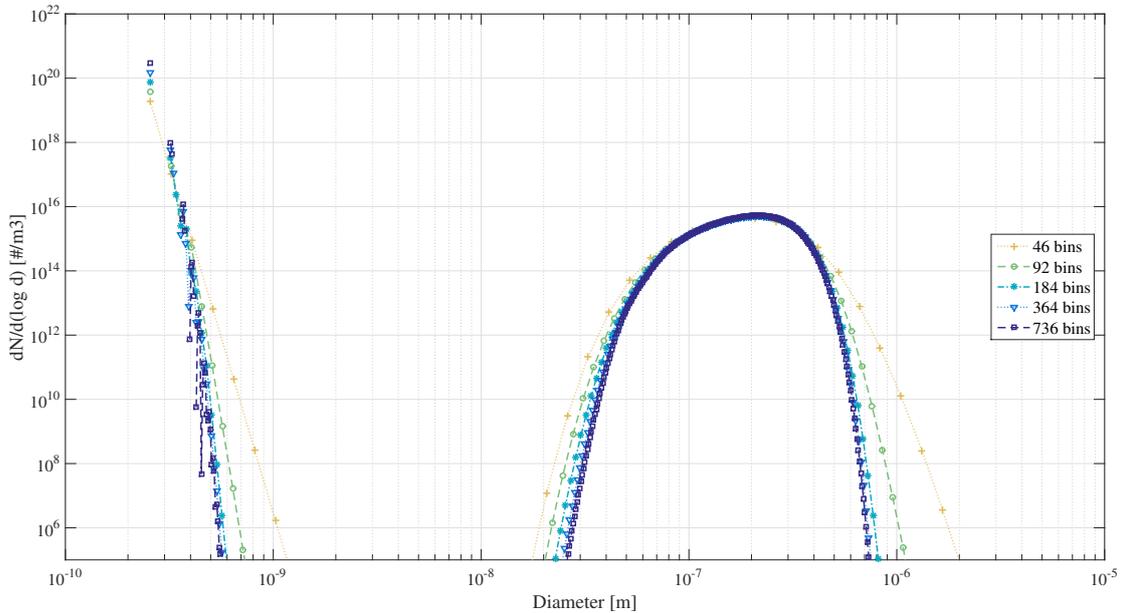


Figure 4.2 – *Distribution en taille de particules en fonction de la finesse de la discrétisation en taille*

Nombre de classes	d_{10} [m]	Err. Rel. d_{10} [%]	d_{32} [m]	Err. Rel. d_{32} [%]
46	1.91×10^{-7}	-2.5	2.69×10^{-7}	5.4
92	1.95×10^{-7}	-0.44	2.59×10^{-7}	1.7
184	1.96×10^{-7}	-0.093	2.56×10^{-7}	0.52
364	1.96×10^{-7}	-0.027	2.55×10^{-7}	0.14
736	1.96×10^{-7}	<i>ref</i>	2.55×10^{-7}	<i>ref</i>

Tableau 4.1 – *Variation des diamètres moyens de la population particulaire en fonction de la finesse de la discrétisation en taille*

La figure 4.3 est présentée pour expliquer les oscillations de la courbe pour les faibles diamètres de particules. Ces oscillations sont dues au fait que la taille du nuclei est fixe (égale à la taille de la première classe). Ainsi, il n'y a qu'une suite discrète de tailles physiquement atteignables pour les nanoparticules générées par coagulation. Ces tailles physiquement admissibles sont en fait l'ensemble des multiples du volume du nuclei. Cette suite de tailles atteignables est représentée figure 4.3 par les lignes verticales noires. Elle tend rapidement vers un continuum apparent du fait de l'échelle logarithmique. On remarque alors que les maxima des oscillations coïncident parfaitement avec les tailles physiquement admissibles par coagulation. Plus l'on raffine la discrétisation en taille plus les oscillations sont marquées car la distribution tend à converger vers ces lignes verticales noires.

1. Particle Size Distribution

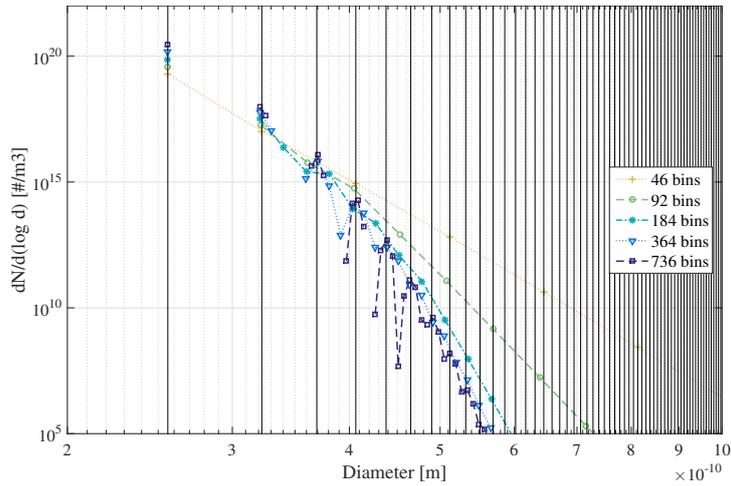


Figure 4.3 – *Phénomène numérique oscillatoire en fonction de la finesse de la discrétisation volumique*

Cette partie a permis de quantifier l’erreur faite due à la méthode sectionnelle pour résoudre la PBE. On peut conclure qu’avec 46 classes, une estimation du d_{10} à 2,5 % près peut être atteinte. On peut aussi s’attendre à ce que les PSD à 46 classes données par ce modèle numérique ont des nodes moins marqués qu’en réalité. En particulier ici, une faible discrétisation en taille tend à sous-estimer la bimodalité de la PSD.

4.1 Optimisation du modèle

Dans le chapitre 3, le temps de calcul est d’une vingtaine d’heures par simulation². Dans le but d’appliquer le modèle pour des géométries plus compliquées, des simplifications doivent être opérées.

4.1.1 Régime de particules libres

La formulation du noyau de coagulation décrite dans le chapitre précédent, peut être appliquée à n’importe quel nombre de Knudsen et donc à n’importe quel domaine de taille de particules. Cette formulation considère le régime continu et le régime dit : ”de particules libres”. Si son utilisation permet bien de faire moins d’hypothèses sur l’échelle de taille des particules, son coût en temps de calcul est malheureusement important. Dans cette partie nous nous intéressons à la restriction du noyau de coagulation au régime de particules libres seul. Cette hypothèse est valable quand les particules sont très petites devant leur temps de parcours moyen. Il est généralement consenti que l’on peut considérer ce régime pour des particules d’une taille inférieure au μm . Comme nous l’avons vu précédemment, une petite fraction volumique de particules de tailles supérieures au μm peut être produite. Ainsi, si on se place dans le régime de particules libres, une certaine erreur va apparaître. Dans cette partie nous allons quantifier cette erreur ainsi que le gain en temps de calcul et conclure sur la pertinence de cette simplification du modèle.

2. Simulation utilisant 4 processeurs à 2GHz

4.1.2 Formulation

La formulation du noyau de coagulation dans le régime aux particules libres est décrite par l'équation 4.5.

$$\beta_{i,j} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{\pi k_b T}{2\rho_c}\right)^{0.5} \left(\frac{1}{V_i} + \frac{1}{V_j}\right)^{0.5} \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3}\right)^2; \quad (4.5)$$

4.1.3 Résultats

La figure 4.4 représente la différence des probabilités de rencontre entre deux particules suivant le modèle global dit de Fuchs [17] ou le modèle aux particules libres (FM). Dans cette figure les probabilités de collision sont représentées sous forme de matrices. Le numéro de la ligne des matrices correspond à la classe de la particule incidente tandis que le numéro de la colonne correspond à la classe de la particule percutée. La matrice est triangulaire car la probabilité de collision entre une particule de taille i et une particule de taille j est la même que la probabilité de collision d'une particule de taille j avec une particule de taille i ($\beta_{i,j} = \beta_{j,i}$). Le calcul des probabilités de collision a été effectué suivant différentes positions axiales, en proximité de paroi, au sein du réacteur d'étude du chapitre 3, d'où la représentation de plusieurs matrices de probabilités. Cette figure montre que les valeurs des probabilités de collision entre les deux modèles sont très semblables. Des différences sont néanmoins visibles pour les probabilités de rencontre des particules de plus grosses tailles entre elles.

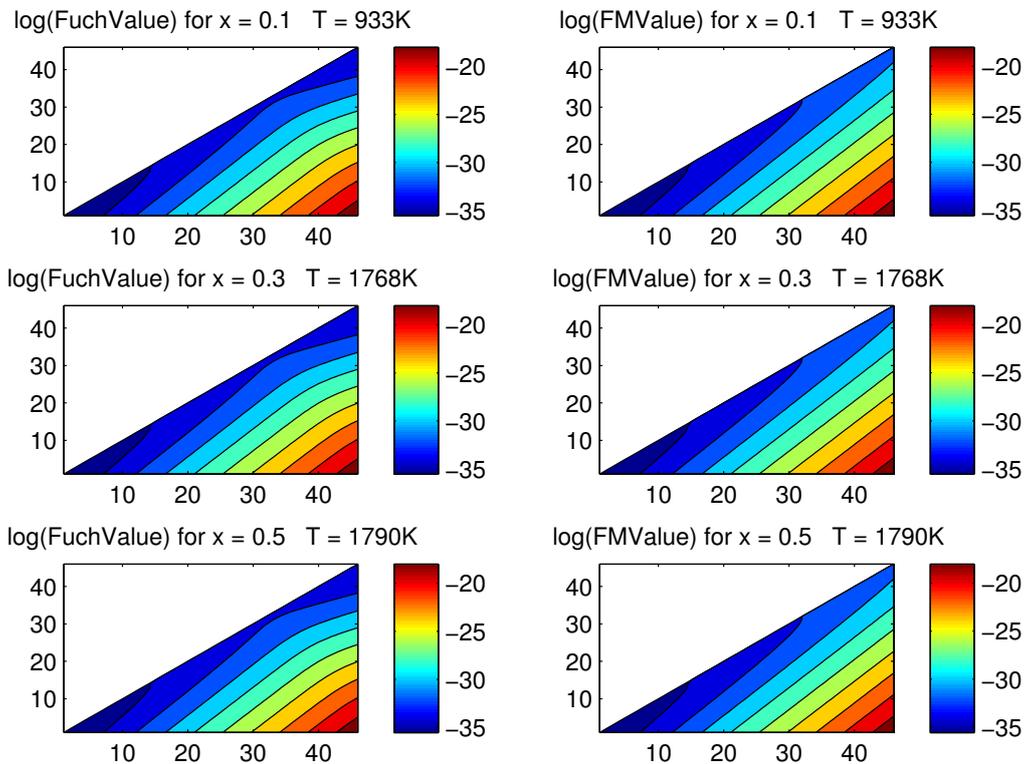


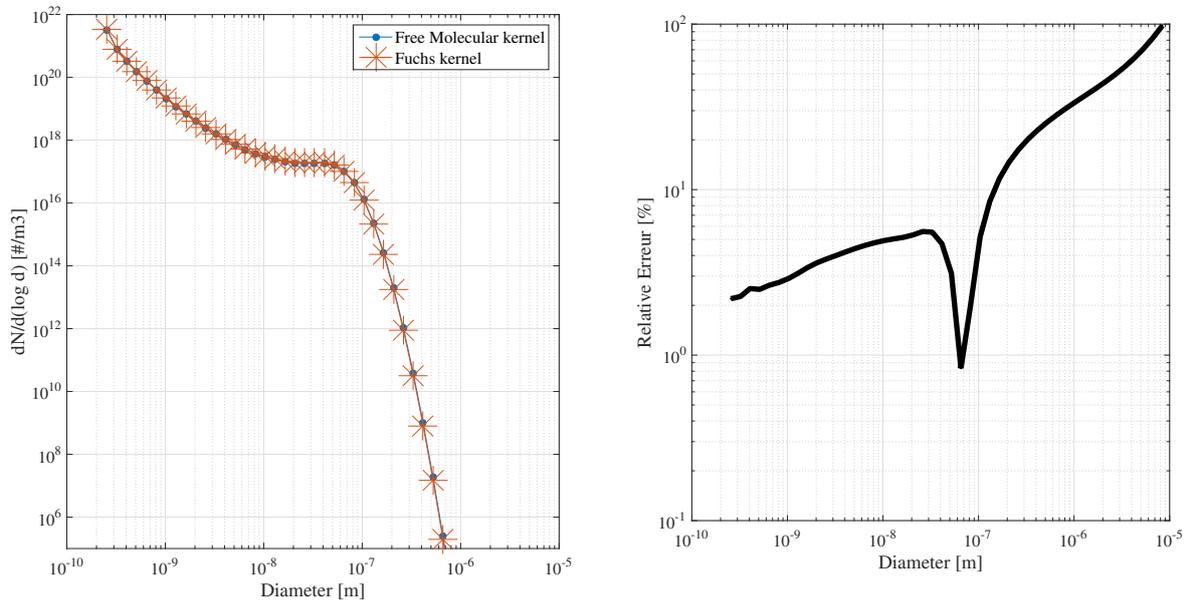
Figure 4.4 – Comparaisons des probabilités de coagulation entre le modèle général (Fuchs [17]) et le modèle aux particules libres (FM). La discrétisation en taille est de 46 volumes différents avec un ratio géométrique de 2 entre volume V_i et volume V_{i+1}

Intéressons-nous maintenant aux conséquences du changement de la formulation du noyau de coagulation sur la distribution en taille des particules. Les figures 4.5a et 4.6 représentent les

distributions en taille de particules suivant les deux modèles pour différentes positions axiales dans le réacteur d'étude du chapitre 3. La différence entre les deux courbes des deux modèles est à peine visible. Les figures 4.5b et 4.6b présentent les erreurs du modèle FM relatives au modèle général de Fuchs [17]. D'après ces figures on voit que l'erreur relative devient importante ($> 10\%$) dans deux cas :

1. lorsque la concentration particulaire de la classe considérée est très faible,
2. lorsque la taille de particule atteint quelques μm .

Le premier cas n'a que peu d'importance car il ne touche que les très faibles concentrations, soit les classes qui vont le moins influencer sur l'évolution de la distribution en taille de particules. Le deuxième cas est cohérent avec le domaine de validité du modèle FM et ne représente qu'une petite fraction des particules générées. En définitif, l'erreur sur l'ensemble de la distribution en taille de particules est négligeable mais il est à noter que le modèle FM tend à surestimer légèrement le nombre de particules de grosses tailles.

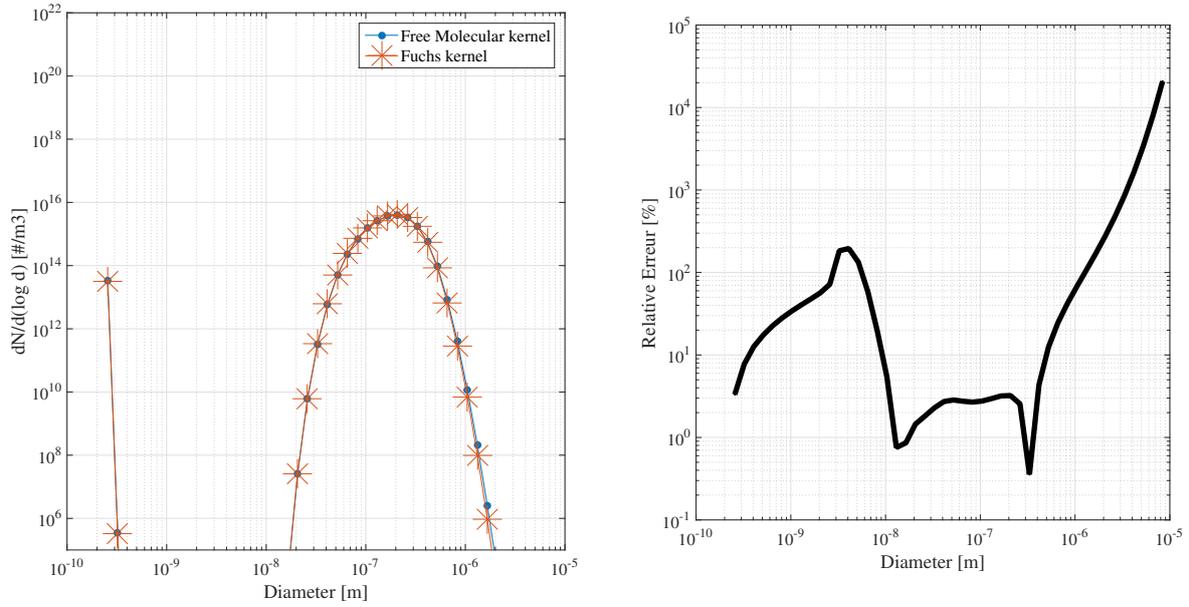


(a) Comparaisons des distributions en taille de particule entre le modèle général (Fuchs [17]) et le modèle aux particules libres (FM) (b) Erreur du modèle FM relative au modèle général sur la population particulaire en fonction du diamètre des particules

Figure 4.5 – Analyse des résultats entre modèle de Fuchs [17] et modèle FM pour la position axiale $x=0.2$

4.1.4 Gain en temps de calcul

L'utilisation du modèle FM permet de ne pas recalculer la matrice de coagulation pour chaque cellule et pour chaque itération. En effet, sans la dépendance en température, la matrice de coagulation du modèle FM dépend uniquement de la discrétisation en volume. Cette discrétisation étant fixe, on peut générer la matrice de coagulation dépourvue de la dépendance en température avant de lancer le calcul et la sauver dans une variable locale. Durant le calcul itératif la fonction "terme source de coagulation" aura juste besoin de faire appel à cette variable puis à la multiplier par la racine de la température. Le gain en temps de calcul a été estimé à un facteur 20. C'est alors un gain conséquent pour une erreur acceptable. Nous utiliserons donc, pour la suite de l'étude, la formulation FM pour le noyau de coagulation.



(a) Comparaisons des distributions en taille de particule entre le modèle général (Fuchs [17]) et le modèle aux particules libres (FM) (b) Erreur du modèle FM relative au modèle général sur la population particulaire en fonction du diamètre des particules

Figure 4.6 – Analyse des résultats entre modèle de Fuchs [17] et modèle FM pour la position axiale $x=0.6$

4.2 Influence de la croissance surfacique

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la croissance hétérogène sur la distribution en taille des particules. Dans le chapitre 3, les valeurs des paramètres de la loi cinétique modélisant la décomposition du méthane avaient été choisies égales à celles utilisées dans la référence [16]. Pour rappel les valeurs des paramètres cinétiques prises pour le cas d'étude du chapitre 3 sont les suivantes :

$$\begin{aligned} k_{hom,0} &= 1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} & E_{A,hom} &= 400 \text{ kJ/mol} \\ k_{het,0} &= 2500 \text{ m.s}^{-1} & E_{A,het} &= 150 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

L'énergie d'activation pour la réaction homogène a été déterminée par les résultats d'expérience de dissociation de méthane dans un tube à choc [261]. L'énergie d'activation pour la réaction hétérogène a été déterminée expérimentalement par mesure de la décomposition du méthane sur des particules de noir de carbone déjà formées, à pression atmosphérique [262]. Cette expérience a été opérée à basse température (<1323 K) afin d'éviter toute nucléation de particules de carbone. Ainsi la dissociation du méthane ne résulte que des réactions en surface des particules de noir de carbone et une loi cinétique du premier ordre avec les paramètres ci-dessus a pu être trouvée. Les valeurs des facteurs pré-exponentiels pour les deux réactions ont été choisies pour correspondre au mieux aux résultats expérimentaux du réacteur d'étude du chapitre 3 [237, 232].

Lors des simulations du chapitre 3 le calcul numérique montre que plus de 67 % du carbone solide provient de la nucléation³. Or de nombreuses études affirment une contribution nettement plus importante de la croissance surfacique pour la génération de carbone solide dans les procédés

3. Valeur pour le cas à pression atmosphérique et $T_{w,max} = 1800$ K

à plus de 1400 K [148, 2, 187]. Ainsi il est vraisemblable de penser que les paramètres cinétiques choisis sous-estiment les réactions hétérogènes et donc l'effet de la croissance surfacique des particules sur la distribution en taille de particules. Une explication plausible est que l'expérience menée par Lee et al. [262] a été faite sur des particules de noir de carbone commercial pleinement matures dont la réactivité de surface est faible en comparaison avec celles fraîchement formées par nucléation [105, 187]. L'énergie d'activation a donc vraisemblablement été surestimée. Le facteur pré-exponentiel ayant été déterminé suivant la valeur de l'énergie d'activation, il est probable qu'une modification de l'énergie d'activation implique une modification du facteur pré-exponentiel.

En partant du modèle 1D, une étude paramétrique a donc été menée afin d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur la population particulaire pour quantifier l'erreur liée à l'incertitude de ces valeurs. La figure 4.7 représente le taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction du facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius modélisant la réaction hétérogène. On peut voir que le taux de carbone généré par la croissance surfacique croît en fonction de ce facteur. En effet, en augmentant le facteur pré-exponentiel on augmente la cinétique de croissance hétérogène. Cette figure nous permet d'établir directement l'erreur produite sur le taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction de l'erreur sur le facteur pré-exponentiel. Une erreur d'environ 10 % du facteur pré-exponentiel par rapport à sa valeur initiale (ici 2500 s^{-1}) engendre une erreur d'environ 3 % sur le taux de carbone généré par croissance surfacique (pour $E_{A,het} = 150 \text{ kJ/mol}$).

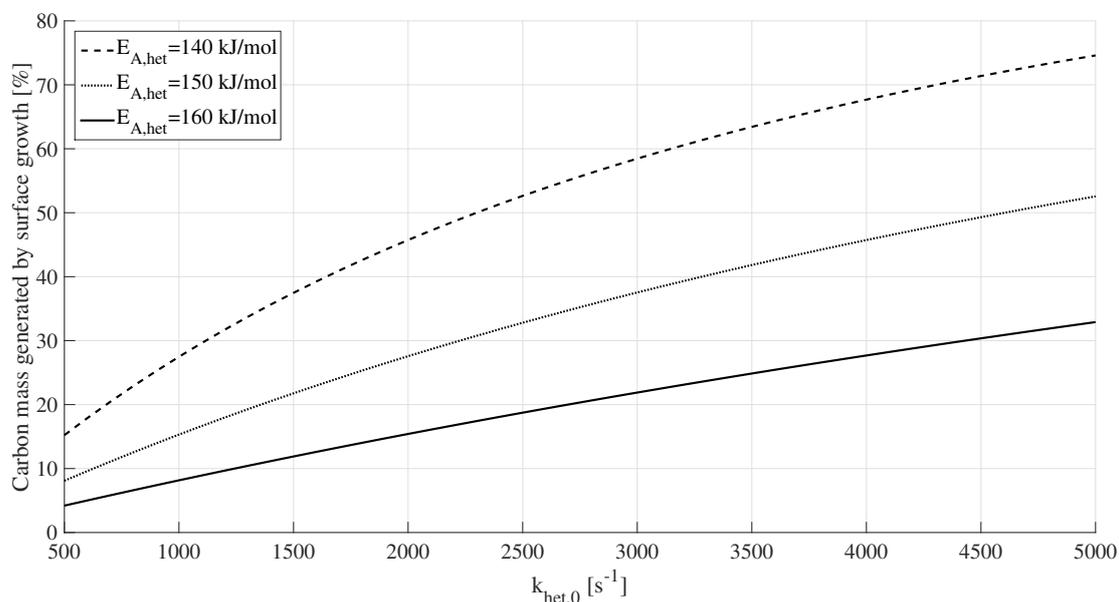


Figure 4.7 – Variation du taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction du facteur pré-exponentiel de la loi cinétique d'Arrhénius modélisant la réaction hétérogène, pour trois énergies d'activation

La figure 4.8 renvoie le taux de carbone créé par réaction hétérogène en fonction de l'énergie d'activation et pour trois différentes valeurs de facteurs pré-exponentiels. En diminuant l'énergie d'activation on favorise la cinétique de réaction hétérogène et on a donc plus de carbone généré par croissance surfacique. Par la même analyse que celle effectuée sur la figure 4.7, la figure 4.8

permet de quantifier l'erreur du taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction de l'incertitude de l'énergie d'activation. On peut voir qu'une baisse de 10 % de l'énergie d'activation par rapport à sa valeur initiale (ici 150 kJ/mol) peut augmenter de 25 % le taux de carbone généré par croissance surfacique. Ainsi une erreur sur l'énergie d'activation a plus d'impact qu'une erreur sur le facteur pré-exponentiel.

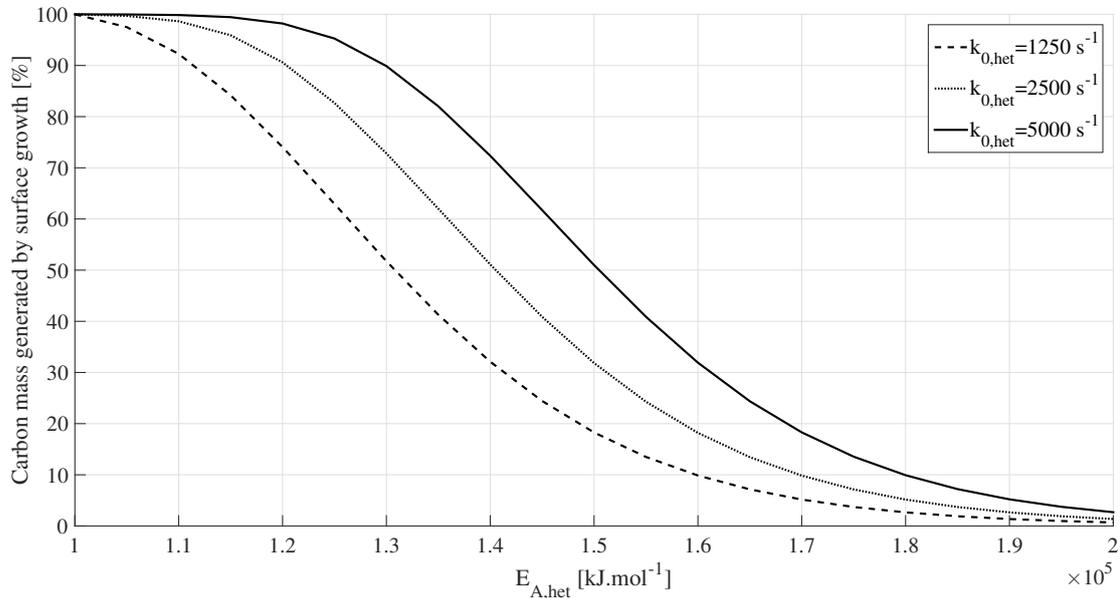
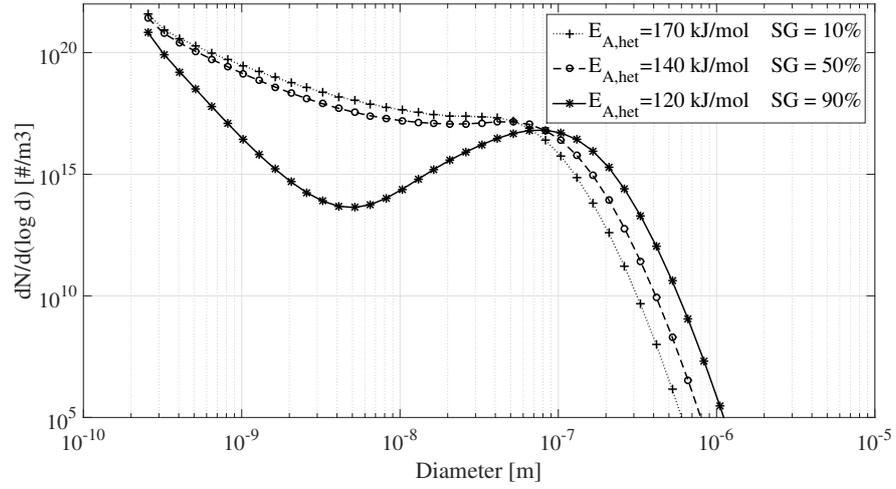
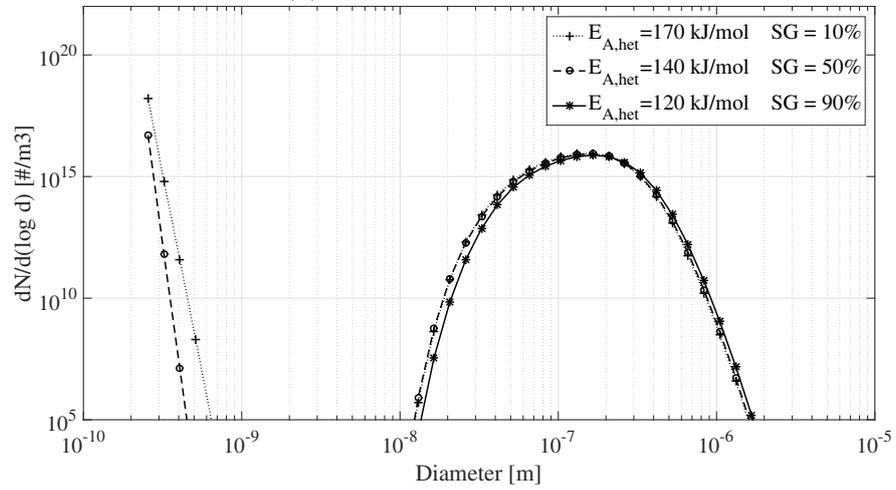


Figure 4.8 – Variation du taux de carbone généré par croissance surfacique en fonction de l'énergie d'activation de la loi cinétique d'Arrhénius modélisant la réaction hétérogène, pour trois facteurs pré-exponentiels

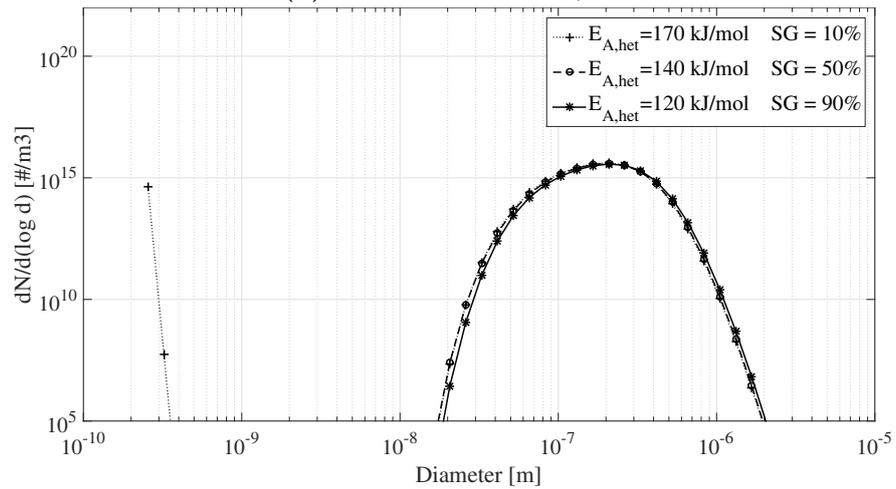
Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du taux de carbone généré par croissance surfacique sur la population particulaire. La variation du taux de carbone généré sera étudiée en modifiant la valeur de l'énergie d'activation de la réaction hétérogène puisque ce paramètre est le plus sensible. Les figures 4.9a, 4.9b et 4.9c montrent respectivement les distributions en tailles de particules pour les positions axiales 0.2 m, 0.4 m et 0.6 m suivant trois taux de croissance surfacique différents. Les résultats présentés par les figures 4.9a, 4.9b et 4.9c concordent bien avec les résultats de l'étude de Singh et al. [10] (voir figure 2.17 page 51). Ainsi l'augmentation de la croissance surfacique par la diminution de l'énergie d'activation entraîne une évolution de la distribution plus rapide vers un état monodisperse. De plus la forme gaussienne, caractéristique de cet état monodisperse, se déplace légèrement vers des tailles de particules plus importantes quand le taux de croissance surfacique augmente (i.e. quand $E_{A,het}$ diminue). Cette dernière observation est bien visible en regardant l'évolution des diamètres moyens présentée dans le tableau 4.2. Cependant il reste difficile de dire si cette observation n'est pas plus le fruit de l'augmentation de la cinétique de dissociation du méthane que de l'effet de la croissance surfacique sur la distribution en elle-même.



(a) Position axiale $x=0.2$ m



(b) Position axiale $x=0.4$ m



(c) Position axiale $x=0.6$ m

Figure 4.9 – Comparaison des distributions en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique. Le taux de croissance surfacique est représenté ici par le terme SG.

$E_{A,het}$ [kJ/mol]	Taux de croissance surfacique [%]	d_{10} [nm]	d_{32} [nm]
170	10	197	270
140	50	205	274
120	90	215	287

Tableau 4.2 – Influence de l'énergie d'activation sur les diamètres moyens des particules en fin de réacteur ($x=0.6$ m)

Une autre étude a donc été menée avec cette fois-ci une cinétique de dissociation hypothétiquement commune pour la dissociation du méthane par réaction homogène (nucléation) et par réaction hétérogène (croissance surfacique). Pour une même concentration initiale en méthane, la cinétique globale de dissociation du méthane suit la loi cinétique suivante :

$$S_{C,tot} = M_C[CH_4]k_{0,1Kin}exp\left(\frac{-E_{A,1Kin}}{RT}\right) \quad (4.6)$$

avec :

$$k_{0,1Kin} = k_{0,hom} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad E_{A,1Kin} = E_{A,hom} = 400 \text{ kJ/mol}$$

Avec $S_{C,tot}$ représentant la masse de carbone générée par unité de volume et par unité de temps. Les valeurs des paramètres cinétiques prises ici n'ont pas vraiment d'importance car ce ne sont pas celles-ci que l'on va étudier maintenant. La masse en carbone générée par cette dissociation globale est séparée en deux, une partie vient peupler la classe des plus petites particules (nucléation), une autre se répartit sur l'ensemble des classes (croissance surfacique). On note SG_{1Kin} le paramètre qui permet de séparer en deux la masse totale de carbone suivant les relations suivantes :

$$S_{nuc,1Kin} = (1 - SG_{1Kin})S_{C,tot} \quad (4.7)$$

$$S_{SG,1Kin} = (SG_{1Kin})S_{C,tot} \quad (4.8)$$

Dans ce cas, le paramètre SG_{1Kin} représente ainsi le taux de croissance surfacique. C'est ce nouveau taux de croissance surfacique que nous allons faire varier pour étudier directement l'influence de la croissance surfacique sur la distribution en taille de particules indépendamment des valeurs des paramètres cinétiques.

La PBE (voir équation 3.14 page 65) est réécrite de la manière suivante :

$$\nabla \cdot (\rho_c \alpha_{p,i} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (-\rho_c D_{p,i} \nabla \alpha_{p,i}) + S_{i,SG,1Kin} + S_{i,coag} + \delta_D(i) S_{nuc,1Kin} \quad (4.9)$$

$$i = 0, \dots, M-1$$

avec⁴ :

$$S_{i,SG,1Kin} = \frac{V_i (H_{het,i-1} N_{i-1} - H_{het,i} N_i)}{\sum_{i=0}^{M-1} V_i (H_{het,i-1} N_{i-1} - H_{het,i} N_i)} S_{SG,1Kin} \quad (4.10)$$

4. Il faut considéré $H_{het,-1} = 0$ et $H_{het,M-1} = 0$ dans cette formulation

de manière à ce que :

$$\sum_{i=0}^{M-1} S_{i,SG,1Kin} = S_{SG,1Kin} = (SG_{1Kin})S_{C,tot} \quad (4.11)$$

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 représentent respectivement les résultats de cette étude pour les positions axiales suivantes : $x=0.2$ m, $x=0.4$ m et $x=0.6$ m. Pour chacune de ces figures, les sous-figures (a) représentent les distributions en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (paramètre $S_{SG,1Kin}$). Les sous-figures (b) représentent le ratio des concentrations en taille de particules dont le carbone est généré par nucléation seul ($S_{SG,1Kin} = 0$) sur celles dont le carbone est généré par nucléation plus croissance surfacique avec différents taux de croissance surfacique. Les sous-figures (b) nous permettent ainsi de voir sur quelles tailles de particules la croissance surfacique va le plus modifier la distribution en taille de particules. L'étude des sous figures 4.10b, 4.11b et 4.12b montre que la croissance surfacique a le plus d'influence sur les 20 premières tailles de particules considérées. Ceci est particulièrement observable sur la distribution en taille de particules de la figure 4.10a où les différences entre les distributions en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique sont le plus visibles pour les particules de petites tailles.

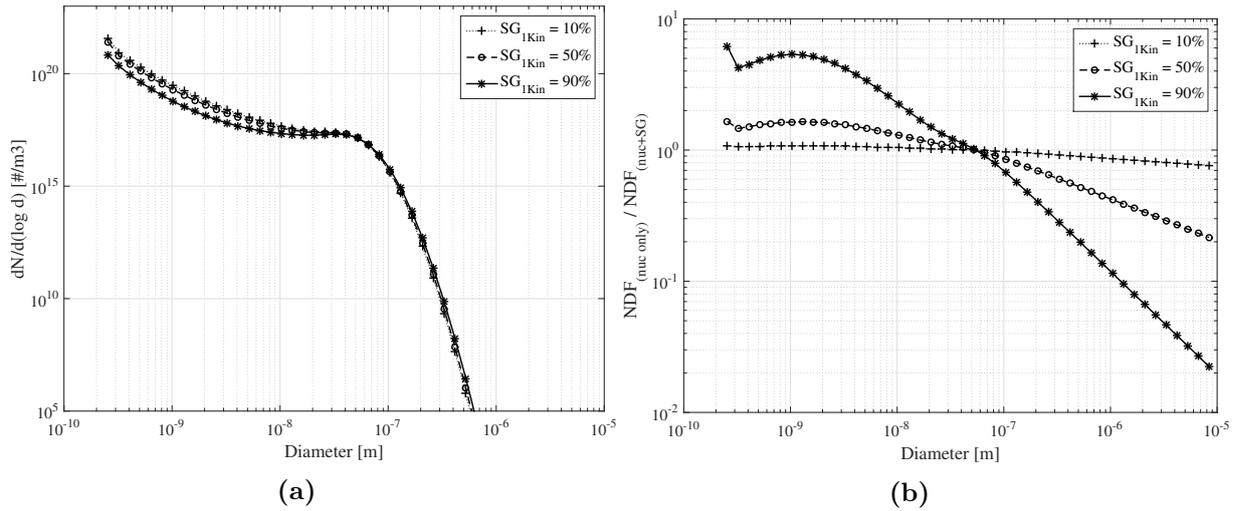


Figure 4.10 – (a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.2$ m

Cette étude permet de montrer un point important de la croissance surfacique. Cette croissance surfacique, ayant lieu par dissociation du méthane en surface des particules, va avoir le plus d'influence sur la concentrations des particules de petites tailles. Ceci s'explique en fait très simplement. Le taux de réaction hétérogène croît en fonction de la surface des particules présentes. Il croît donc avec le carré du diamètre des particules. En revanche l'ajout de matière pour une réaction hétérogène unitaire (décomposition d'une molécule) reste petit et peut être approximé à $\rho_C V_0$ /molécule dissociée. Ainsi l'influence de cet ajout sur la concentration des particules décroît en fonction du volume des particules. Par exemple, une réaction hétérogène ayant lieu sur une particule de volume V_0 représente un gain en volume de V_0 soit un gain de 100 %. En revanche une réaction hétérogène ayant lieu sur une particule de volume $V_1 = rV_0$ ne représente qu'un gain

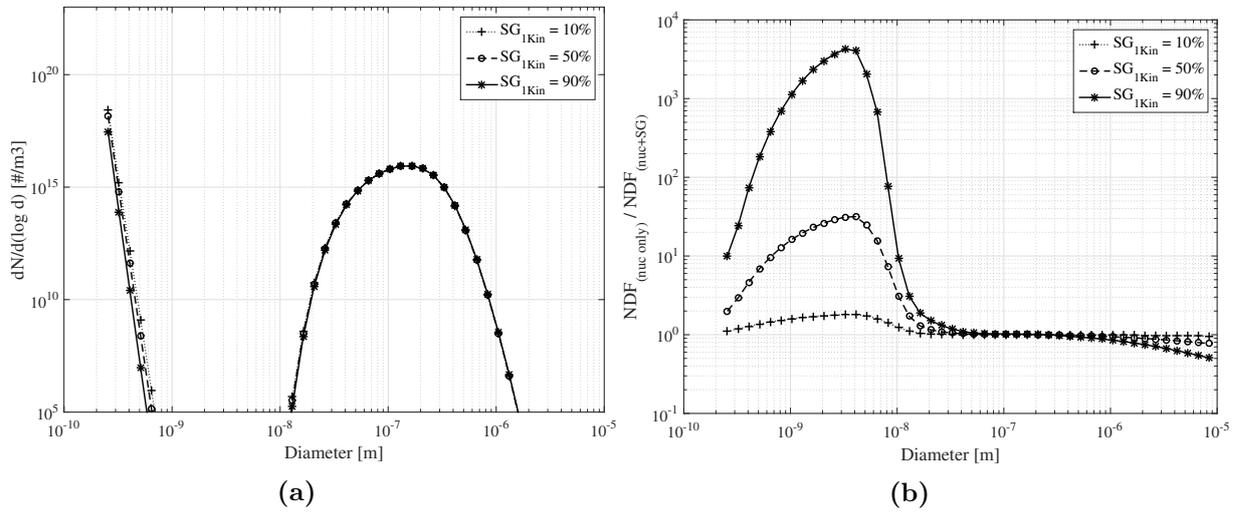


Figure 4.11 – (a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.4$ m

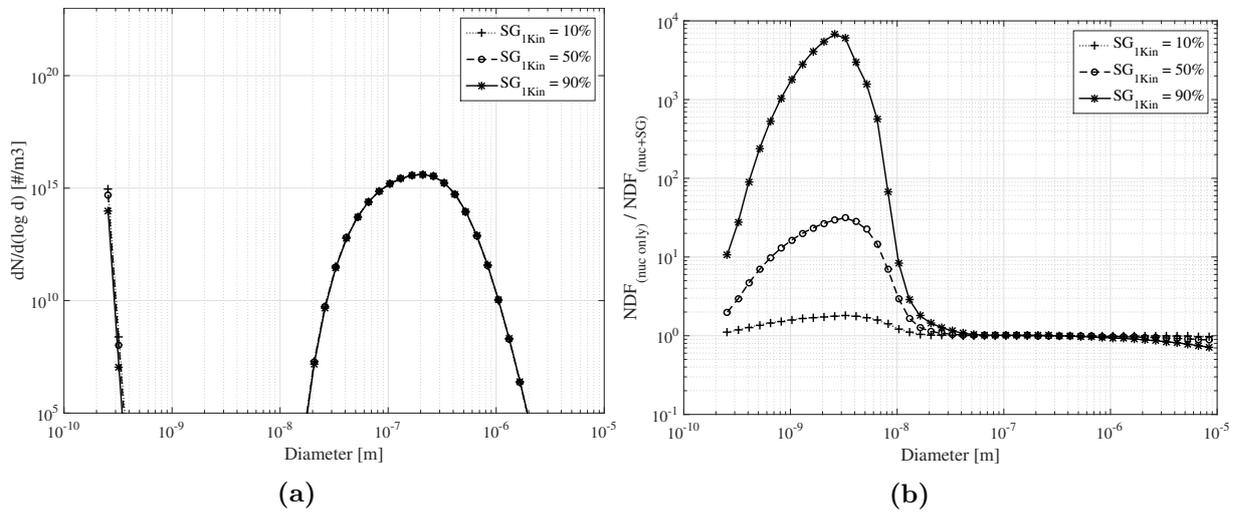


Figure 4.12 – (a) : Distribution en taille de particules pour différents taux de croissance surfacique (noté SG_{1Kin}) mais pour une même masse de carbone formé. (b) : Ratio des distributions par rapport au cas sans croissance surfacique ($S_{1Kin} = 0$). Position axiale $x=0.6$ m

en volume de $100/r$ %. Soit pour $r=2$ un gain de 50 %. Pour rappel, r est la raison géométrique de la discrétisation en volume et non le rayon des particules. Celle-ci avait été prise égale à 2 pour une discrétisation en 46 classes dans le chapitre 2. Ainsi, si le taux de réaction croît en d^2 (et donc en $r^{2/3}$) et si le gain sur le nombre de particules par unité de volume décroît en r , l'influence de la croissance surfacique sur la distribution en taille des particules décroît en $r^{1/3}$ (et donc en d) avec l'augmentation en taille des particules. Nous retrouvons donc bien une influence plus marquée de la croissance surfacique sur la concentration des particules de petites tailles. D'après la figure 4.12a, on voit bien que le taux de croissance surfacique n'influence pas la position de la gaussienne.

Ainsi le diamètre moyen des particules en fin de réacteur est principalement, si ce n'est totalement, déterminé par le phénomène de croissance par coagulation. Ceci sera de plus vraisemblablement accentué par le fait que la réactivité de surface des particules va décroître avec leur maturation (phénomène qui n'est pas modélisé dans le cadre de cette thèse).

Pour résumer, l'étude de la croissance surfacique a permis de montrer plusieurs points importants. Tout d'abord, l'incertitude sur l'importance dans ce processus sur la formation de carbone solide est principalement liée à l'incertitude de son énergie d'activation. Malgré cela, l'état monodisperse final observé résulte essentiellement des phénomènes de coagulation. Par conséquent, l'influence de la croissance surfacique sur la distribution finale reste limitée.

4.3 Amélioration du terme de nucléation

4.3.1 Mécanismes réactionnels

Il n'est pas rare de voir que la modélisation des réactions chimiques dans les plasmas thermiques est souvent négligée. En effet, les températures de ces plasmas sont si élevées que le temps caractéristique de variation des concentrations d'espèces par réaction chimique est très inférieur aux temps caractéristiques de diffusion et de convection de ces dernières. Ainsi l'équilibre chimique est supposé atteint instantanément dans chaque cellule fluide. Cependant, dans les procédés de conversion d'hydrocarbures par voie plasma, l'hydrocarbure est généralement injecté froid (à température ambiante). De plus, l'écoulement est turbulent afin de maximiser les phénomènes convectifs pour un meilleur mélange avec le gaz plasma. L'hypothèse de l'équilibre chimique pour un mélange composé de méthane en tout point du réacteur n'est donc pas valide et la résolution des équations de transport pour chaque espèce issue de la dissociation thermique du méthane est donc inéluctable.

L'étude des mécanismes chimiques de la décomposition thermique du méthane a largement été abordée au cours des dernières décennies [263, 261, 264, 265, 266, 114, 267, 268, 122], un état de l'art complet a d'ailleurs été récemment établi par Fau sur le sujet [269]. À l'heure actuelle, des mécanismes à plusieurs centaines d'espèces et quelques milliers de réactions sont disponibles [193, 195]. Dans le chapitre précédent, on considérait la formation des nucléi comme une réaction chimique du premier ordre par rapport à la concentration en méthane. D'après le chapitre 2 cette grossière simplification des mécanismes réactionnels mis en jeu ne peut rendre compte de la formation des nanoparticules de manière cohérente. Dans cette partie nous essayerons d'améliorer la formulation du terme source de notre modèle précédent tout en prenant garde au coût en temps de calcul.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné 5 références comportant chacune un mécanisme réactionnel modélisant la décomposition thermique du méthane. Le tableau 4.3 classe les différents mécanismes suivant le nombre d'espèces et de réactions pris en compte. Plus le nombre d'espèces et de réactions est important plus le temps de calcul associé est grand.

Dénomination	Réf.	Espèces	Réactions	Description
Dors	[131]	18	47	Pyrolyse du méthane par plasma à micro-ondes
Holmen	[18]	19	36	Pyrolyse du méthane à 1200-1500 K
Fincke	[70]	28	87	Pyrolyse du méthane par torche plasma
Kholghy	[195]	102	831	Version améliorée du code CoFlame [270]
Ranzi	[271]	246	8153	Code OpenSMOKE++ [193]

Tableau 4.3 – *Différents modèles cinétiques de dissociation thermique du méthane sélectionnés*

La figure 4.14 présente un moyen de comparaison de la cinétique de réaction des différents mécanismes proposés dans le tableau 4.3. Elle résulte de simulations d'un réacteur 0D instationnaire supposé parfaitement mélangé (PSR⁵). Ce réacteur est initialement composé de 100 % de méthane. Il est adiabatique et la seule énergie thermique dont il dispose résulte de sa température initiale. Cette température initiale va diminuer au fur et à mesure que le méthane se décompose du fait de l'endothermicité de la réaction. La figure 4.14 montre les concentrations des principales espèces au bout d'une seconde en fonction de la température initiale pour les différents mécanismes du tableau 4.3. Les figures de 4.14a à 4.14d ont été classées suivant un ordre croissant par rapport aux nombres d'espèces et de réactions pris en compte. La première observation est que les résultats des différents mécanismes présentent globalement un bon accord entre eux. Les grandes tendances des variations en concentration des différentes espèces sont identiques.

La figure 4.15 présente les concentrations en acétylène en fonction de la température initiale du réacteur et après un temps de séjour d'une seconde, pour les différents schémas cinétiques étudiés. L'intérêt d'étudier l'acétylène en particulier est que celui-ci est le précurseur principal de la formation de carbone solide (c.f. chapitre 2). L'analyse des concentrations d'acétylène en fonction du mécanisme réactionnel considéré montre que les schémas réactionnels à nombre d'espèces moindre ont tendance à surestimer la production d'acétylène.

Un mécanisme cinétique de plus de 50 espèces est trop coûteux en temps de calcul dans un code CFD. Nous avons ainsi choisi de considérer le mécanisme de Holmen pour modéliser la décomposition cinétique du méthane. Celui-ci retourne en effet les résultats les plus proches de ceux des mécanismes les plus complexes, notamment au niveau des concentrations en C_2H_2 , C_2H_4 , et C_2H_6 . De plus il renvoie des résultats très proches de ceux du mécanisme de Fincke (condition plasma) tout en ayant un nombre réduit d'espèces. Les 19 espèces considérées dans le mécanisme de Holmen sont les suivantes : CH_4 , CH_3^\bullet , H^\bullet , H_2 , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , $C_2H_3^\bullet$, C_2H_2 , C_2H^\bullet , $n-C_3H_7^\bullet$, C_3H_6 , $C_3H_5^\bullet$, $a-C_3H_4$, $p-C_3H_4$, C_4H_6 , $C_4H_5^\bullet$, C_4H_4 et C_6H_6 . Les réactions de ce mécanisme sont décrites figure 4.13.

Le mécanisme de Holmen ne prend pas en compte la formation du carbone solide cependant il permet d'estimer les concentrations en acétylène et en benzène qui sont les deux principaux précurseurs du noir de carbone. Ainsi, à partir de ces concentrations, la formation du noir de carbone solide peut être modélisée par l'ajout de deux réactions supplémentaires issues des études expérimentales de Leung et Lindstedt [260]. Ces réactions sont décrites par les équations 4.12 et 4.13. Les valeurs des paramètres cinétiques pour ces deux réactions ont été ajustées pour le cas de la dissociation du méthane par plasma selon la référence suivante [70] et sont présentées tableau 4.4. L'équation 4.12 modélise la nucléation des particules de carbone à partir de molécule de benzène. L'équation 4.13 modélise la croissance surfacique due à la réaction de l'acétylène avec le carbone solide déjà formé.

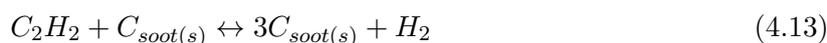


5. Perfectly Stirred Reactor

Reaction		A	n ^{b)}	E
CH ₄ = CH ₃ + H	1	3.51 × 10 ¹⁵	0.0	104000.0
CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2	2.25 × 10 ⁴	3.0	8768.0
CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₆	3	1.01 × 10 ¹⁵	-0.64	0.0
C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂	4	5.54 × 10 ²	3.5	5174.0
C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄	5	5.50 × 10 ⁻¹	4.0	8296.0
C ₂ H ₅ = C ₂ H ₄ + H	6	2.00 × 10 ¹³	0.0	39700.0
CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H ₂	7	1.00 × 10 ¹⁶	0.0	32000.0
C ₂ H ₄ + CH ₃ = C ₂ H ₃ + CH ₄	8	6.62 × 10 ⁰	3.7	9512.0
C ₂ H ₄ + CH ₃ = n-C ₃ H ₇	9	2.00 × 10 ¹¹	0.0	7170.0
C ₂ H ₄ + H = C ₂ H ₃ + H ₂	10	1.32 × 10 ⁶	2.53	12258.0
C ₂ H ₃ = C ₂ H ₂ + H	11	1.93 × 10 ²⁸	-4.783	51123.0
CH ₃ + C ₂ H ₃ = C ₃ H ₆	12	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
n-C ₃ H ₇ = C ₃ H ₆ + H	13	1.58 × 10 ¹⁶	0.0	38000.0
C ₃ H ₆ = C ₃ H ₅ + H	14	1.00 × 10 ¹⁵	0.0	88000.0
C ₃ H ₅ = C ₃ H ₄ + H	15	1.16 × 10 ¹⁰	0.0	43200.0
C ₃ H ₅ = a-C ₃ H ₄ + H	16	5.00 × 10 ¹³	0.0	35000.0
C ₃ H ₅ + H = a-C ₃ H ₄ + H ₂	17	1.00 × 10 ¹³	0.0	0.0
C ₃ H ₆ + H = C ₃ H ₅ + H ₂	18	5.00 × 10 ¹²	0.0	1500.0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ = C ₄ H ₆	19	1.26 × 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₄ = C ₄ H ₆ + H	20	5.00 × 10 ¹¹	0.0	7315.0
C ₂ H ₂ + H = C ₂ H + H ₂	21	6.02 × 10 ¹³	0.0	22300.0
C ₂ H ₂ + CH ₃ = C ₂ H + CH ₄	22	1.81 × 10 ¹¹	0.0	17300.0
C ₄ H ₆ + H = C ₄ H ₅ + H ₂	23	1.00 × 10 ¹⁴	0.0	15000.0
C ₄ H ₅ = C ₄ H ₄ + H	24	1.00 × 10 ¹⁴	0.0	41400.0
C ₂ H + H = C ₂ H ₂	25	1.81 × 10 ¹⁴	0.0	0.0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂ = C ₄ H ₅	26	1.10 × 10 ¹²	0.0	4000.0
CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + H	27	1.80 × 10 ¹²	0.0	10400.0
C ₄ H ₅ + C ₂ H ₂ = C ₆ H ₆ + H	28	6.02 × 10 ¹²	0.0	9000.0
C ₂ H ₄ = C ₂ H ₃ + H	29	1.00 × 10 ¹⁶	0.0	108000.0
C ₂ H ₅ + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₆ + C ₂ H	30	2.71 × 10 ¹¹	0.0	23400.0
C ₂ H ₅ + H = C ₂ H ₆	31	3.07 × 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₄ = C ₂ H ₂ + H ₂	32	7.94 × 10 ¹²	0.44	88760.0
C ₂ H ₃ + H = C ₂ H ₂ + H ₂	33	9.64 × 10 ¹³	0.0	0.0
C ₂ H ₂ + CH ₃ = p-C ₃ H ₄ + H	34	6.20 × 10 ¹¹	0.0	20000.0
C ₃ H ₆ = p-C ₃ H ₄ + H ₂	35	8.00 × 10 ¹²	0.44	81150.0
C ₃ H ₆ + CH ₃ = C ₃ H ₅ + CH ₄	36	1.58 × 10 ¹²	0.0	8800.0

a) Rate constants use the units cm³, moles, seconds and cal
b) Modified Arrhenius equation: $k = A \cdot T^n \exp(-E/RT)$

Figure 4.13 – Mécanisme de Holmen [18]



4.3.2 Comparaison avec le mécanisme de Caliot

Afin de comparer la cinétique de dissociation du méthane entre le mécanisme utilisé dans le chapitre 3, dénommé ici mécanisme "Caliot", et ce nouveau mécanisme, une étude a été menée pour étudier l'évolution de la concentration en méthane et du carbone solide au cours de la conversion thermo-chimique pour ces deux mécanismes. Des simulations ont donc été effectuées dans un réacteur 0D instationnaire, supposé parfaitement mélangé et à pression constante (PSR).

Réaction	Équation	Facteur pré-exponentiel	Énergie d'activation
Nucléation ("Nuc")	4.12	$7.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	170.0 kJ/mol
Croissance surfacique ("SG")	4.13	$5.0 \times 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	100.6 kJ/mol

Tableau 4.4 – Valeurs des paramètres cinétiques pour les réactions de nucléations ("Nuc") et de croissance surfacique ("SG") incorporées au modèle cinétique de Holmen

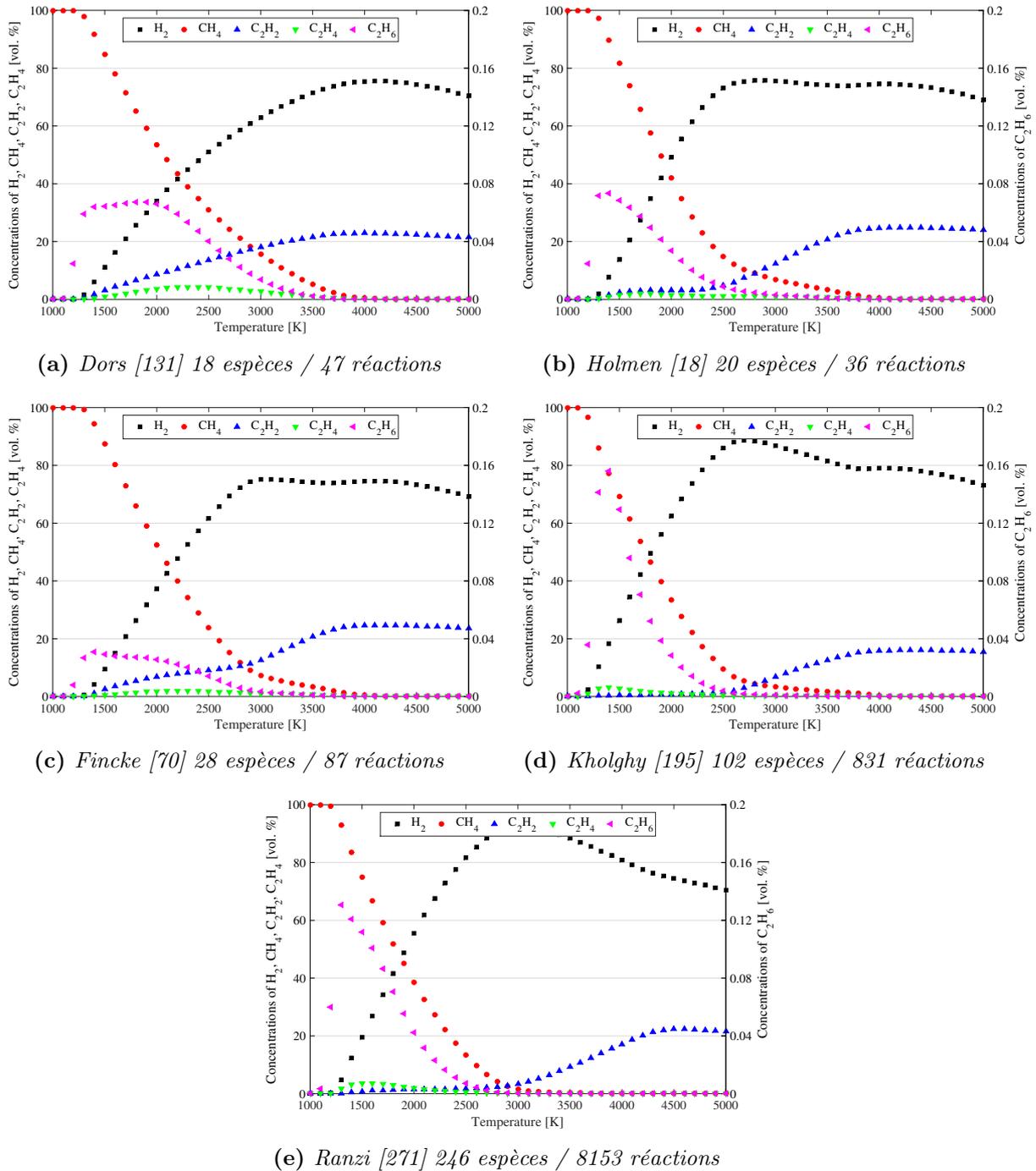


Figure 4.14 – Concentrations en hydrocarbures pour un temps de séjour d'une seconde en fonction de la température initiale d'un réacteur 0D instationnaire, parfaitement mélangé et adiabatique (PSR), selon différents mécanismes réactionnels issus de la littérature

Les concentrations molaires dans ce réacteur sont initialisées à 50 % d'argon et à 50 % de méthane et la température du réacteur est fixée à 1800 K pour se rapprocher des conditions du réacteur d'étude du chapitre 3. La figure 4.16 présente la fraction massique du méthane en fonction du temps de séjour dans le réacteur pour les différents mécanismes. La courbe dénommée "Hol+Nuc" représente la courbe de dissociation du méthane pour le mécanisme de Holmen auquel on a uniquement rajouté la réaction de nucléation (définie par l'équation 4.12). La courbe dénommée "Hol+Nuc+SG" représente la courbe de dissociation du méthane pour le mécanisme de Holmen auquel on a rajouté la réaction de nucléation et la réaction de croissance surfacique

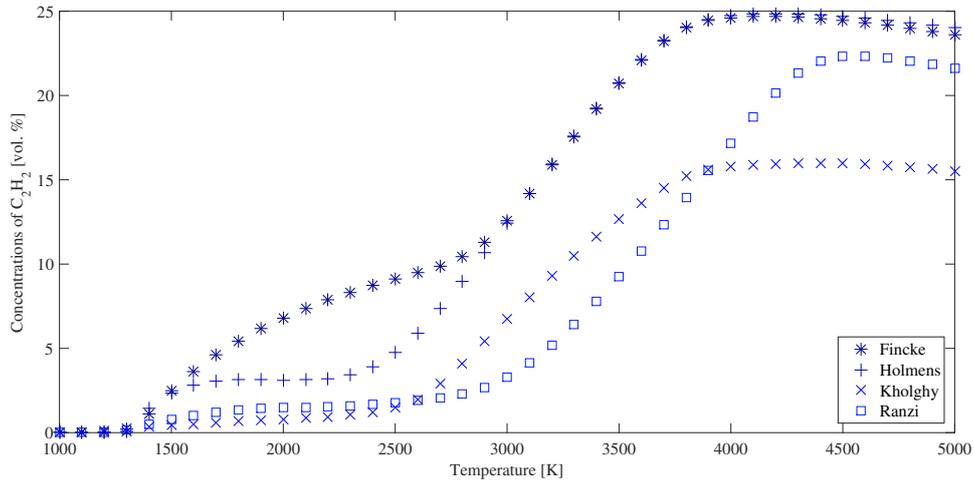


Figure 4.15 – Comparaisons des concentrations en acétylène pour différents mécanismes réactionnels issus de la littérature pour un temps de séjour de 1 seconde en fonction de la température

définies respectivement par les équations 4.12 et 4.13. La figure 4.16 montre que la cinétique de dissociation du méthane par le mécanisme "Hol+Nuc+SG" a été accélérée en comparaison de la cinétique de dissociation du cas "Caliot". La cinétique du cas "Hol+Nuc+SG" est relativement proche de la cinétique de dissociation du mécanisme de Kholghy (102 espèces/811 réactions). Le mécanisme "Hol+Nuc+SG" est donc proche des résultats d'un des mécanismes les plus précis pour modéliser la dissociation du méthane.

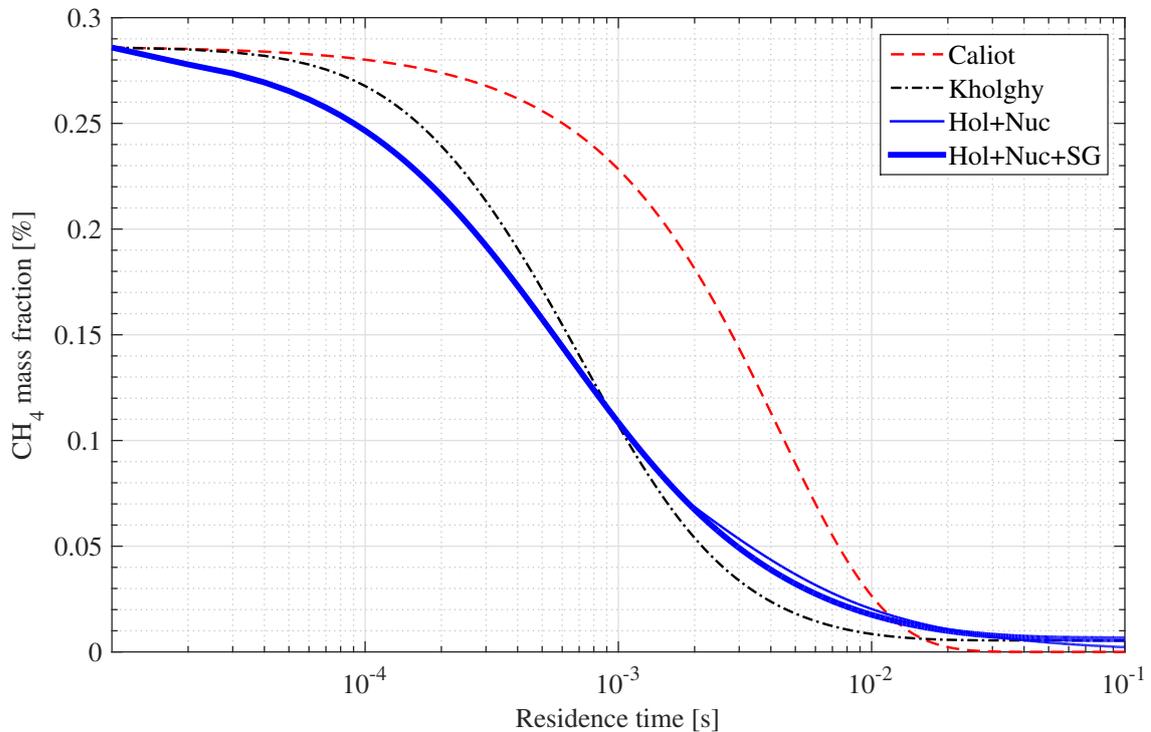


Figure 4.16 – Comparaison de la vitesse de dissociation du méthane entre le mécanisme cinétique utilisé par Caliot et ceux du tableau 4.3

Les figures 4.17 et 4.18 (zoom) présentent l'évolution de la fraction massique en carbone solide au cours du temps suivant le mécanisme cinétique de Holmen auquel on a rajouté la réaction

de nucléation et de croissance surfacique ("Hol+Nuc+SG"), et suivant le mécanisme de Caliot. Ces figures permettent de voir que dans le cadre du nouveau mécanisme utilisé, la formation de carbone met plus de temps à s'effectuer. En effet, la formation de carbone dans ce cas là passe par la formation de composés intermédiaires et donc par des réactions préliminaires. Dans le cas du mécanisme de Caliot, le carbone est directement formé à partir du méthane. Une fraction massique en carbone apparaît donc directement. En revanche, à partir de la milliseconde, le nouveau mécanisme, noté "Hol+Nuc+SG", rattrape son retard de carbone généré par rapport au mécanisme de Caliot et va même jusqu'à le dépasser. En définitif, malgré une formation de carbone retardée, la conversion en carbone dans le cas "Hol+Nuc+SG" atteint un taux de conversion maximal plus rapidement que le cas "Caliot".

Les courbes "Hol+Nuc" présentent l'évolution de la fraction massique en carbone au cours du temps mais sans prendre en compte la croissance surfacique. En comparant cette dernière courbe avec le cas avec réaction de croissance surfacique, on se rend compte que la majorité du carbone solide est produit par croissance surfacique et donc par la réaction de l'acétylène avec les particules déjà formées.

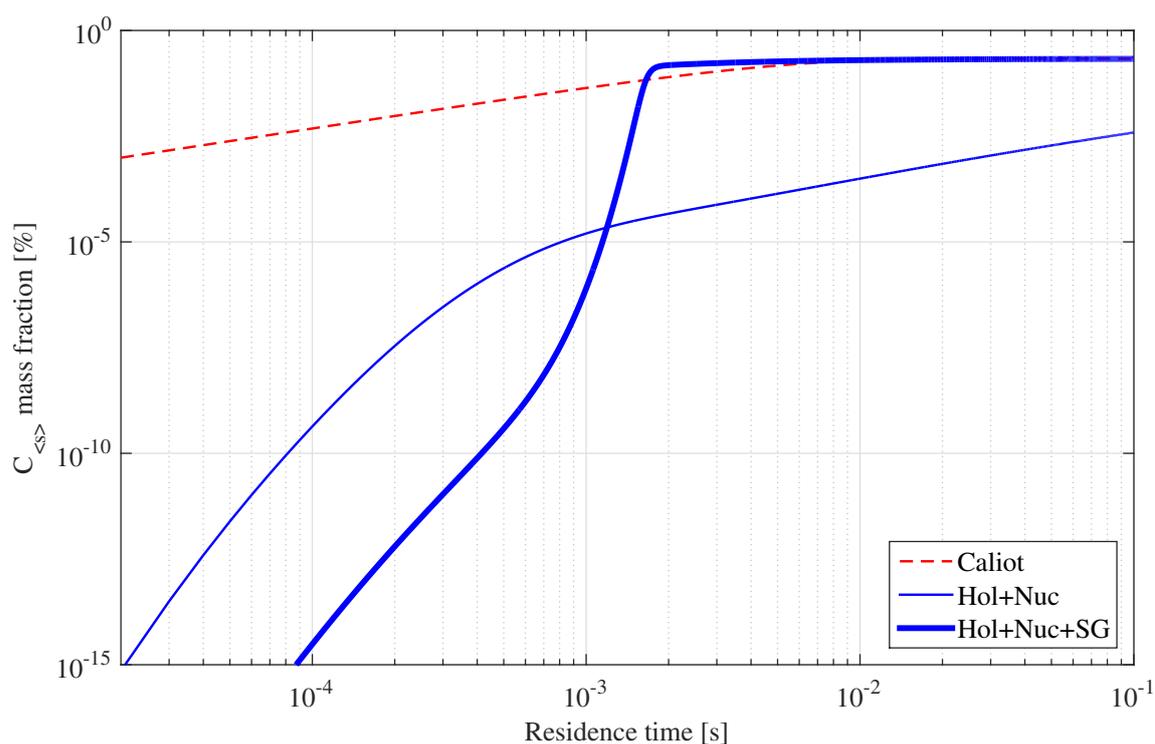


Figure 4.17 – Comparaison de la vitesse de formation du carbone solide entre le nouveau mécanisme cinétique utilisé (Holmen) et l'ancien (Caliot)

4.3.3 Application au cas d'étude

Dans cette partie nous reprenons le cas du chapitre 3 en lui appliquant le nouveau mécanisme complet de dissociation du méthane (dénommé précédemment : "Hol+Nuc+SG"), qui prend en compte la nucléation et la croissance surfacique.

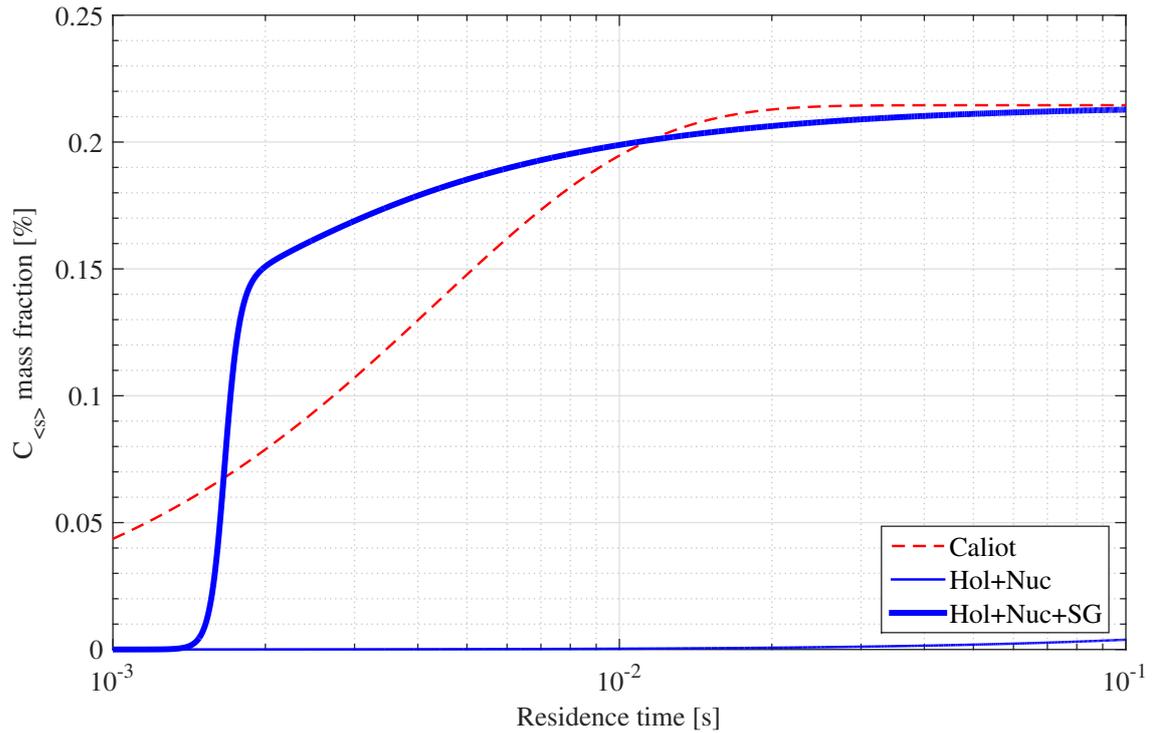


Figure 4.18 – Comparaison de la vitesse de formation du carbone solide entre le nouveau mécanisme cinétique utilisé (Holmen) et l’ancien (Caliot) (zoom)

L’implémentation du modèle cinétique de "Hol+Nuc+SG" a été effectuée en utilisant le module KINetics de Fluent. Le mécanisme, les données thermodynamiques et les coefficients de transport utilisés sont donnés en annexe 5. L’utilisation de ce modèle cinétique génère de très forts gradients en enthalpie faisant diverger le calcul pour un cas stationnaire. Le passage à un calcul transitoire a donc été nécessaire afin de pouvoir faire converger le calcul. Dans le but de réduire les temps de calcul de la simulation les équations de transport des espèces considérées sont résolues indépendamment du modèle de nucléation/croissance des particules (noté PBM⁶). Un calcul transitoire est donc lancé jusqu’à la convergence du modèle cinétique et de l’écoulement. Puis à partir des résultats de cet état convergé, un calcul stationnaire est effectué pour résoudre la PBE. Ce découplage du modèle PBM des équations fluides a été rendu valide par une simplification du modèle de la croissance hétérogène dans le PBM. Cette simplification consiste à considérer que toute de masse de carbone générée par la croissance hétérogène⁷ se retrouve sous la forme de particules de la plus petite taille considérée dans la méthode sectionnelle. Selon cette hypothèse, la réaction décrite par l’équation 4.13 s’apparente alors plus à une seconde réaction de nucléation qu’à une réaction de croissance surfacique. La validité de cette simplification est soutenue par l’étude précédente de l’influence de la croissance hétérogène sur la distribution en taille de particules. En effet celle-ci avait montré que la croissance surfacique n’avait d’influence que sur la concentration des particules de plus petites tailles. Cette étude avait aussi permis de constater que la croissance des particules en fin d’écoulement était essentiellement déterminée par les phénomènes de coagulation. Cette hypothèse avait de plus déjà été corroborée dans la littérature par Lindstedt et al. [260].

6. Population Balance Model

7. Réaction de l’acétylène avec le carbone solide

La figure 4.19 présente les résultats des concentrations massiques pour différentes espèces au sein du réacteur d'étude du chapitre 3 en prenant en compte le nouveau mécanisme cinétique ("Hol+Nuc+SG"). On peut constater que la quasi totalité du méthane est dissocié. On observe également que la formation des précurseurs chimiques à la formation du carbone solide a lieu majoritairement à proximité de la paroi.

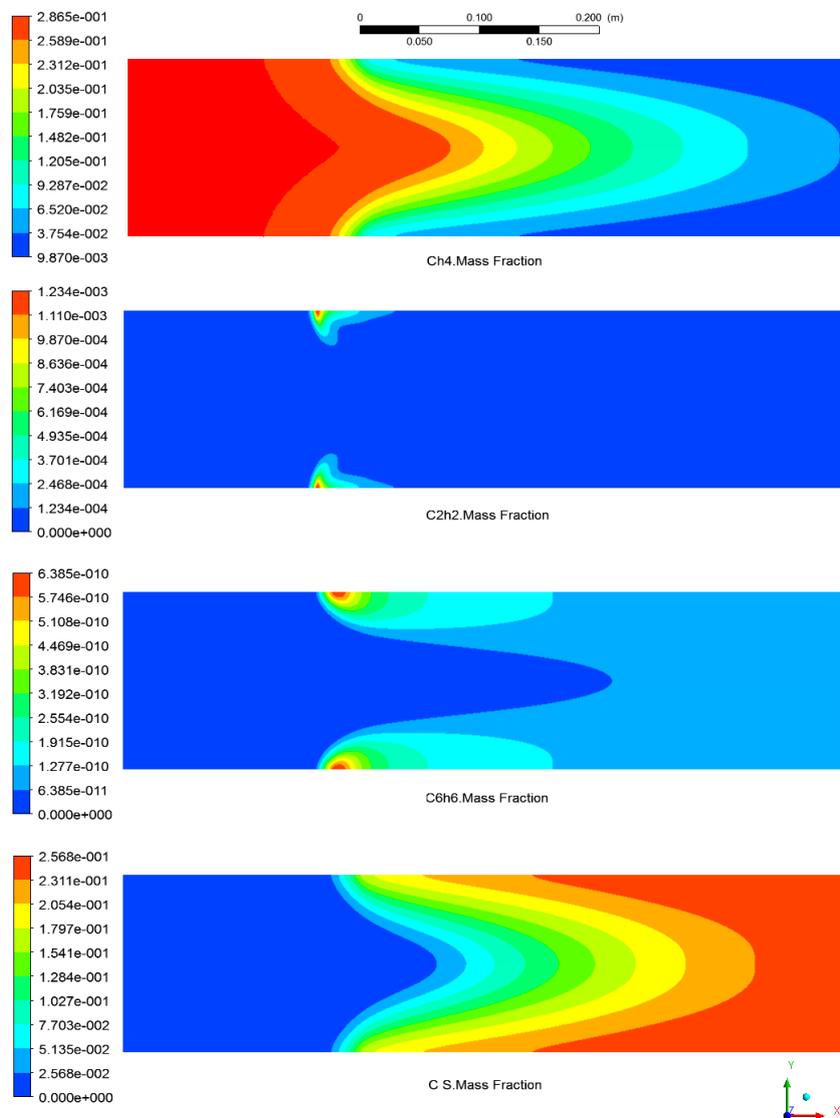


Figure 4.19 – Fraction massique pour différentes espèces du mécanisme d'Holmen avec nucléation et croissance en carbone solide ("Hol+Nuc+SG"), au sein du réacteur d'étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.

La figure 4.20 représente la fraction massique en méthane au sein du réacteur d'étude du chapitre 3 pour deux mécanismes réactionnels de dissociation de méthane différents. Le premier utilise le schéma cinétique de Holmen avec prise en compte de la nucléation et de la croissance surfacique du carbone solide ("Hol+Nuc+SG"). Le deuxième provient du mécanisme cinétique utilisé par Caliot (Chapitre 3). La figure 4.21 représente la fraction massique en carbone solide au sein du réacteur d'étude du chapitre 3 pour les deux mêmes mécanismes comparés figure 4.20. On observe à partir de ces deux figures que dans les conditions réactionnelles du cas d'étude du chapitre 3 la dissociation du méthane et la création de carbone solide sont plus rapides dans le

cas du mécanisme de "Hol+Nuc+SG" que dans le cas "Caliot".

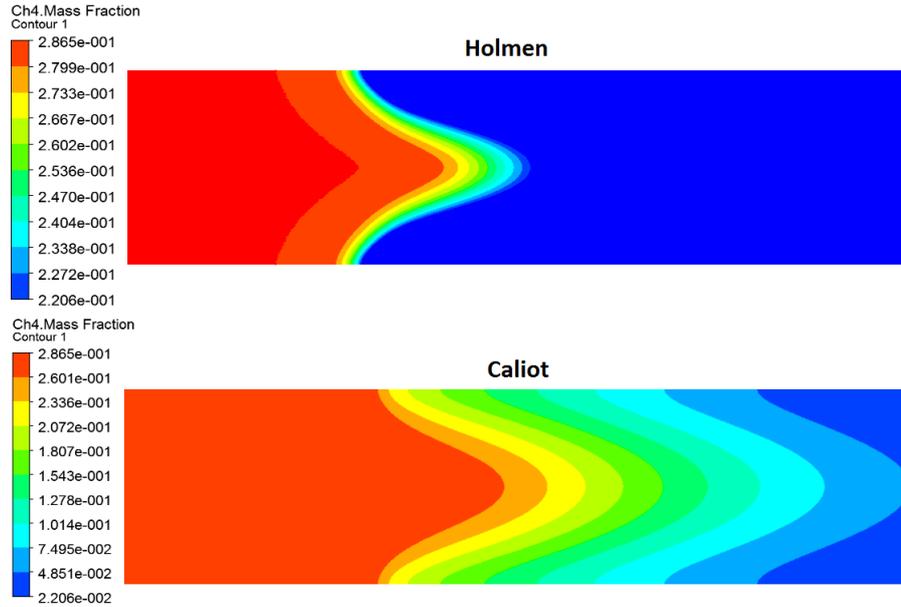


Figure 4.20 – Comparaison des fractions massiques de CH_4 entre mécanisme d’Holmen avec nucléation et croissance surfacique ("Hol+Nuc+SG") et le modèle cinétique utilisé par Caliot au sein du réacteur d’étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.

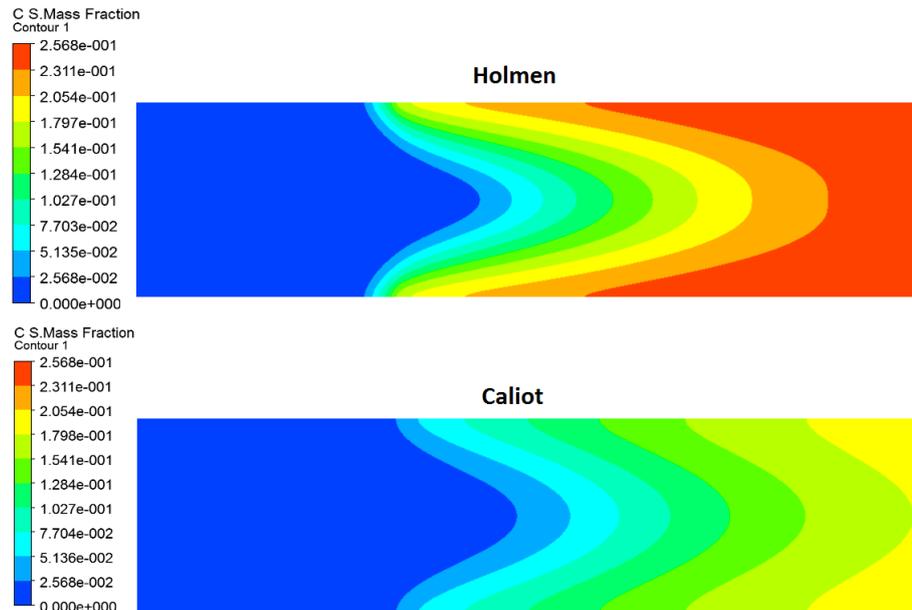
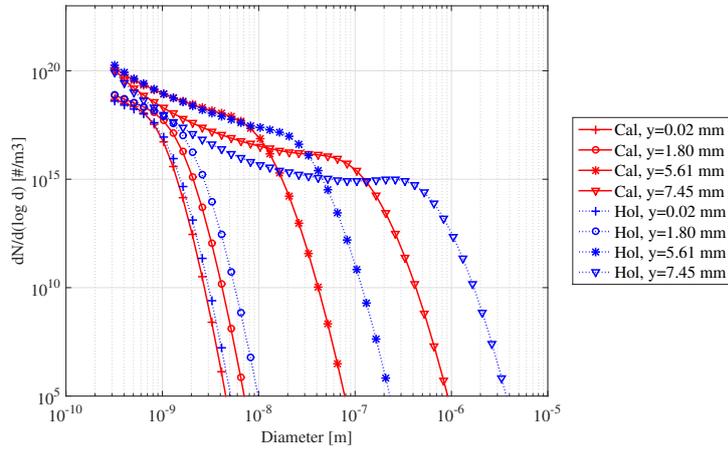
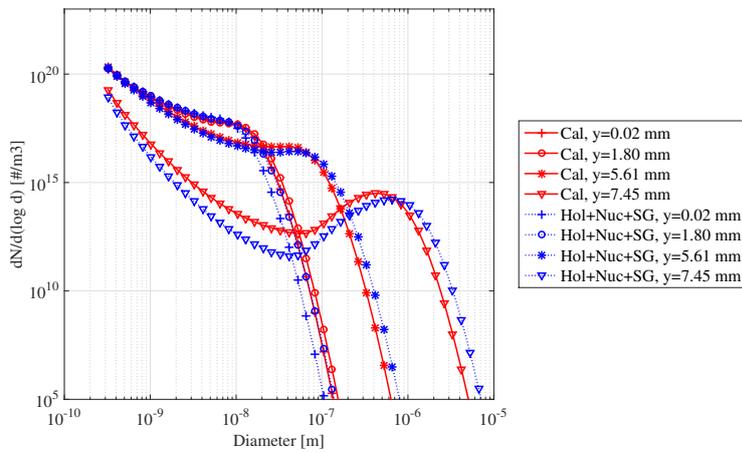


Figure 4.21 – Comparaison des fractions massiques de carbone solide entre mécanisme d’Holmen avec nucléation et croissance surfacique ("Hol+Nuc+SG") et le modèle cinétique utilisé par Caliot au sein du réacteur d’étude du chapitre 3. La dimension suivant y a été multipliée par un facteur 10 pour rendre les résultats plus visible.

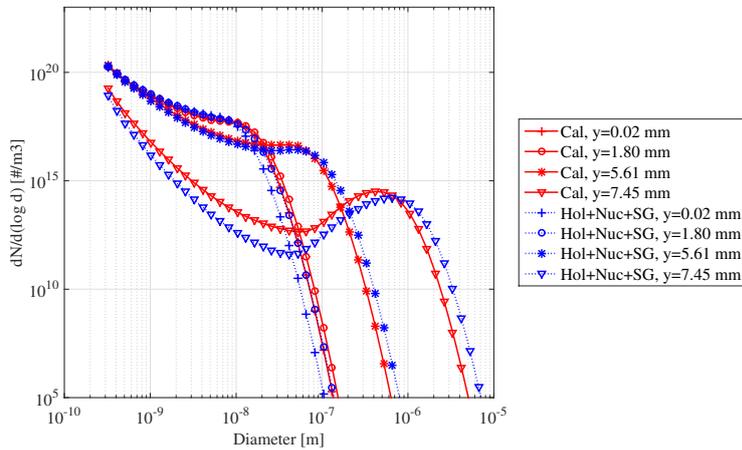
Les figures 4.22a, 4.22b et 4.22c présentent respectivement les distributions en taille de particules pour les positions axiales suivantes : $x=0.2$ m, $x=0.4$ m et $x=0.6$ m. Pour chaque position axiale, plusieurs distributions en taille de particules sont représentées, chacune correspondant à différentes positions radiales dans le réacteur. Les distributions en taille de particules dont la formation du carbone suit le mécanisme de Caliot sont aussi représentées et prennent la dénomination



(a) Position axiale $x=0.2$ m



(b) Position axiale $x=0.4$ m



(c) Position axiale $x=0.6$ m

Figure 4.22 – Comparaison de l'évolution des distributions en taille de particules entre un cas utilisant le mécanisme de dissociation du méthane de Caliot (noté "Cal") et un utilisant le mécanisme de dissociation de Holmen avec prise en compte de la formation de carbone solide par nucléation et croissance surfacique (noté "Hol+Nuc+SG"), pour différentes positions axiales et radiales dans le réacteur d'étude.

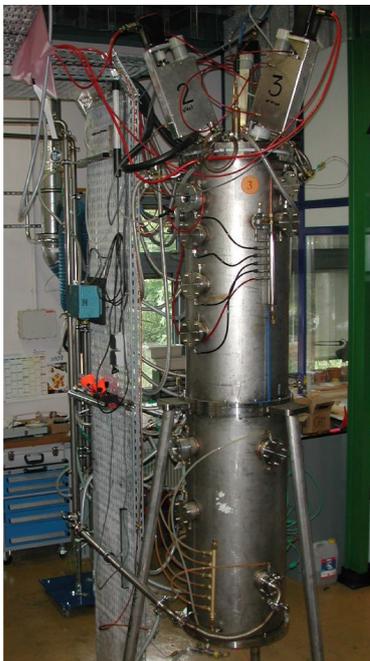
"Cal". La comparaison de ces courbes permet de voir l'influence du changement de mécanisme cinétique sur la distribution en taille de particules. Nous pouvons ainsi observer que dans le cas

utilisant le mécanisme "Hol+SG+Nuc", la vitesse de croissance des particules est plus grande et la distribution en taille de particules rend des particules de tailles plus importante à comparer avec le cas Caliot. Ces résultats sont en accords avec les résultats présentés précédemment (figures 4.20 et 4.21).

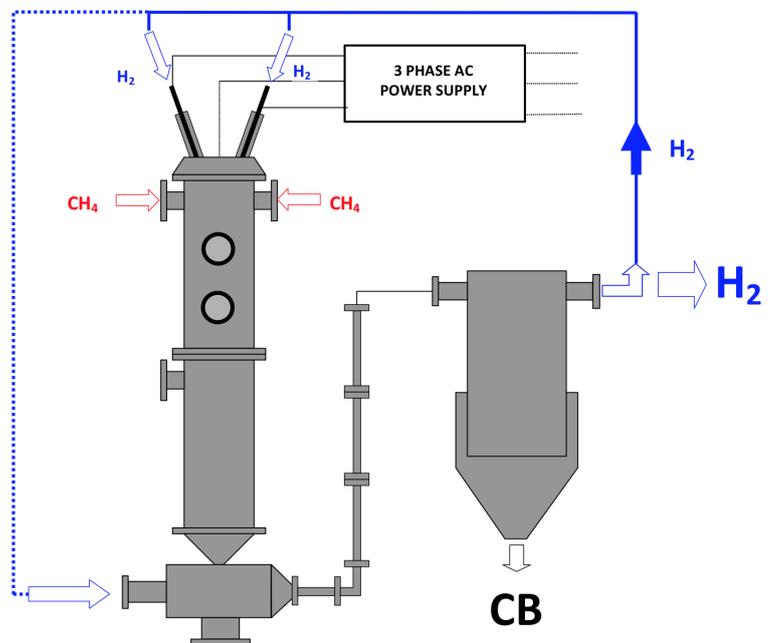
4.4 Application du modèle de nucléation/croissance à un réacteur plasma

4.4.1 Technologie triphasée développée à Mines ParisTech

Le principe du procédé illustré sur la figure 4.23 est composé d'une alimentation électrique (3-phases AC, 666 Hz, 0-400 A, 263 kVA de puissance maximale) qui délivre de l'énergie électrique à trois électrodes en graphite localisées sur la partie supérieure du réacteur. L'intérieur du réacteur est composé d'une tuyère en graphite spécialement conçue pour permettre un mélange optimisé du méthane avec l'écoulement plasma en sortie de tuyère. Le système se termine par un filtre en queue de circuit qui permet la séparation des particules de carbone de l'écoulement gazeux. Des circuits d'alimentation en eau permettent le refroidissement des éléments du réacteur soumis à des contraintes thermiques extrêmes. Le cœur de cette technologie repose sur la création d'un arc thermique tournant à très grande vitesse aux extrémités des trois électrodes en graphite sous l'effet combiné : de l'écoulement gazeux, de l'énergie électrique dissipée au sein de l'arc et des forces électromagnétiques auto-induites. Chaque électrode agissant alternativement comme anode et cathode avec une fréquence double de la fréquence du courant [63, 19, 66]. L'érosion des pieds d'électrode limitée par les mouvements rapides des pieds d'arc est compensée par une alimentation continue des barreaux d'électrode pour maintenir un espace inter-électrode constant. L'installation plasma est équipée avec un grand nombre de dispositifs d'analyse et de diagnostic incluant notamment : oscilloscope digital, spectroscopie optique d'émission⁸, pyrométrie optique et classique, calorimétrie, caméra ultra-rapide, Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), spectroscopie de masse⁹.



(a) Vue du réacteur triphasé de 250 kW



(b) Schéma de principe du procédé plasma triphasé

Figure 4.23 – Technologie plasma développée à Mines ParisTech

8. EOS : Emission Optical Spectroscopy

9. MS : Mass Spectroscopy

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'application du modèle développé précédemment à la modélisation de la conversion thermique du méthane par voie plasma pour la géométrie de réacteur développé à Mines ParisTech au centre PERSÉE (figure 4.23).

4.4.2 Géométrie

La géométrie utilisée pour la modélisation est présentée figure 4.24a. Elle est basée sur la géométrie utilisée dans les travaux de Deme de 2002 [19] modélisant la torche plasma du centre PERSÉE. Notons que dans le cas expérimental en question, le gaz plasmagène utilisé était de l'azote et non de l'hydrogène. Le gaz plasmagène entre en haut du réacteur et est chauffé par un arc électrique. Suite à la création du plasma chaud par l'arc électrique, l'écoulement plasma passe au travers d'une tuyère. Cette tuyère permet de générer un écoulement turbulent au niveau de la zone d'expansion du gaz. Elle génère aussi une zone de recirculation pouvant augmenter considérablement le temps de séjour du mélange. L'injection de l'hydrocarbure est effectuée à la position axiale cette zone de recirculation afin de maximiser le temps de séjour de l'hydrocarbure injecté et afin de favoriser les échanges thermiques avec le plasma. La zone d'injection est un petit orifice d'un 1 mm de diamètre situé en paroi du réacteur.

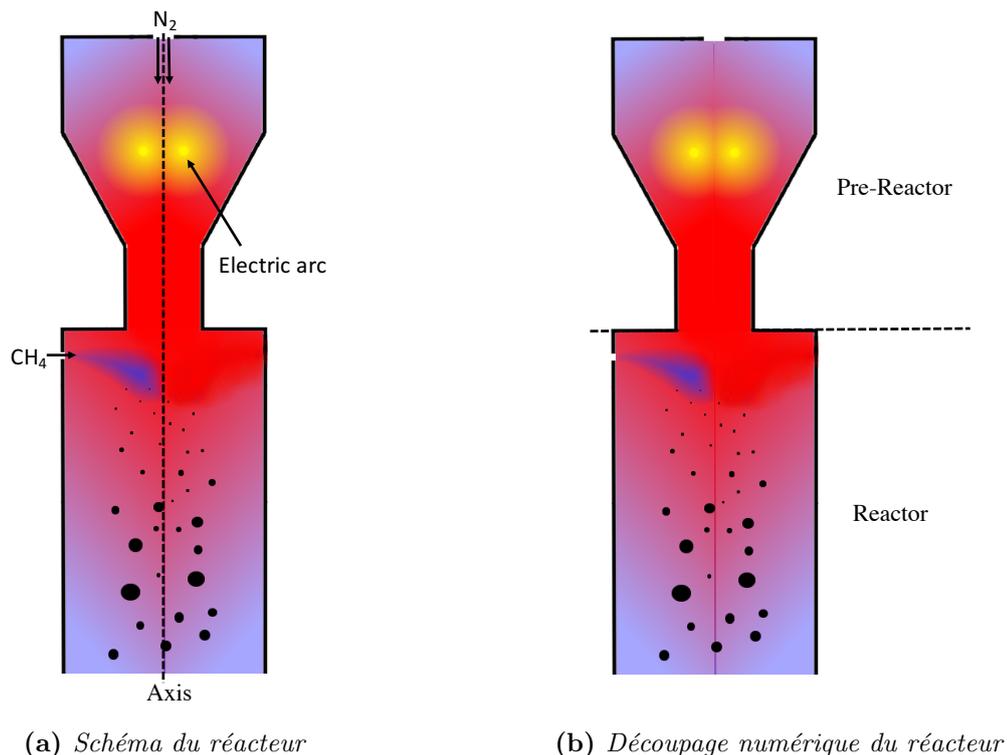


Figure 4.24 – Réacteur de Deme [19]

L'arc électrique est modélisé ici comme une source de chaleur (modèle source) et une source de quantité de mouvement dans un volume fluide restreint du réacteur. Ce volume source est fixe et représente un tore à section circulaire. Les données d'entrée pour l'écoulement sont résumées dans le tableau 4.5.

Courant	200.0	A
Puissance électrique	54	kW
Perte thermique due au système de refroidissement des électrodes	3.6	kW
Puissance thermique nette injectée	50.4	kW
Volume de la zone arc	2.473×10^{-5}	m ³
Source en quantité de mouvement axiale	420	N/m
Source en quantité de mouvement radiale	0	N/m
Source thermique	2.036×10^9	W/m ³
Débit d'entrée N ₂	9.000	Nm ³ /h
	2.844×10^{-3}	kg/s
Débit d'entrée CH ₄	0.56	Nm ³ /h
	1.0111×10^{-4}	kg/s

Tableau 4.5 – Données d'entrée du modèle numérique

4.4.3 Découpage de la géométrie du réacteur

Afin de réduire le domaine de calcul du modèle de nucléation/croissance, la géométrie est séparée en deux horizontalement au niveau de la tuyère. Ce découpage est visible figure 4.24b. La partie en amont de la zone d'introduction de l'hydrocarbure, située juste avant l'expansion du gaz plasma, est dénommée "pré-réacteur" ¹⁰. La partie en aval de la tuyère est appelée "réacteur" ¹¹ et désigne la partie où la conversion thermochimique de l'hydrocarbure injecté s'opère. Les dimensions de ces deux parties sont exposées figures 4.25a et 4.25b.

4.4.4 Partie Pré-Réacteur

Maillage

La partie "pré-réacteur" possède un axe de symétrie. Considérant cette symétrie, un maillage 2D est généré. Ces caractéristiques sont présentées tableau 4.6. La figure 4.26 présente la partie la plus sensible de ce maillage, située au niveau de la zone d'arc, là où les gradients en température sont les plus importants.

Nombre de nœuds	132820
Nombre de cellules	132051
Rapport largeur/hauteur maximum	44.9
Orthogonalité moyenne	9.76×10^{-1}
Orthogonalité minimale	6.74×10^{-2}

Tableau 4.6 – Caractéristiques du maillage 2D de la partie "pré-réacteur"

Modèle utilisé

Dans cette partie du réacteur, le modèle a pour but de simuler un écoulement turbulent de diazote chauffé par arc. Le modèle RNG- $k - \epsilon$ a été utilisé pour simuler la turbulence. Une

10. "Pre-Reactor" sur la figure 4.24b

11. "Reactor" sur la figure 4.24b

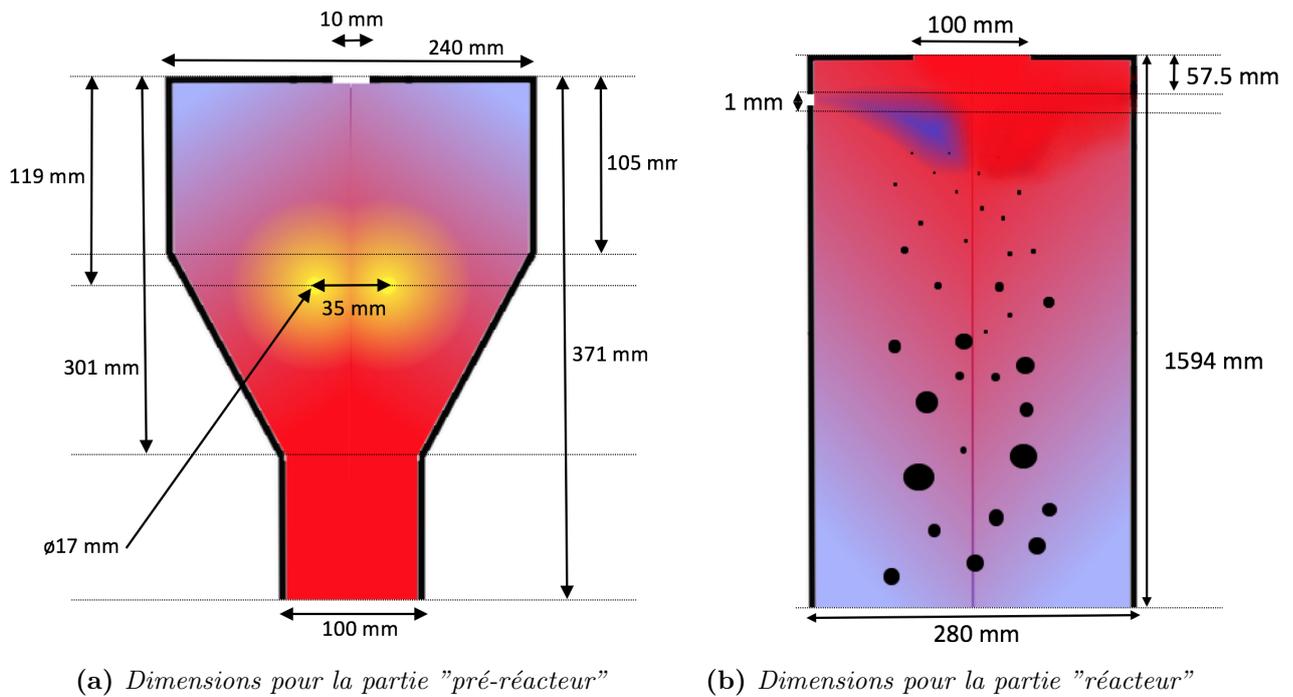


Figure 4.25 – Dimensions de la géométrie

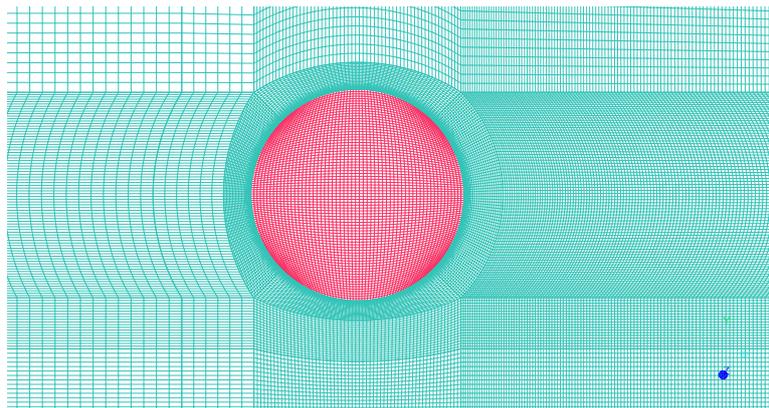


Figure 4.26 – Maillage zone d'arc

méthode à deux couches a été utilisée pour le traitement de l'écoulement proche paroi. Les valeurs prises pour les paramètres du modèle RNG- $k - \epsilon$ sont exposées dans le tableau 4.7.

À noter que dans ces calculs, aucun modèle radiatif n'a été utilisé en dépit des hautes températures au sein du réacteur (environ 6000 K). Ce choix est purement lié à un problème de limitation du temps de calcul. La faisabilité du couplage avec un modèle radiatif avancé a été démontrée et présentée dans le chapitre 3. L'interprétation des résultats devra cependant être considérée avec prudence compte tenu de cette hypothèse. Dans la partie "pré-réacteur", cette hypothèse a pour effet de sous-estimer les pertes thermiques en parois. Dans la partie "réacteur", cette hypothèse aura également un impact non négligeable sur les champs thermiques du fait notamment de la non prise en compte du rayonnement des particules de carbone.

Paramètre	Valeur
C_μ	0.0845
$C1 - \epsilon$	1.42
$C2 - \epsilon$	1.68
Nombre de Prandtl en paroi	0.85

Tableau 4.7 – Valeurs des paramètres du modèle RNG $k - \epsilon$ utilisées

Propriétés

La conductivité, la viscosité et la capacité calorifique du diazote ont été calculées par T&Twinner [21] et introduites sous la forme de polynôme en fonction de la température dans FLUENT. La densité du diazote est supposée suivre la loi des gaz parfaits. Les données thermodynamiques calculées par T&Twinner en fonction de la température sont données en annexe 5.

Conditions aux limites

Les conditions aux limites en température utilisées pour cette géométrie complexe sont présentées figure 4.27. Les différentes valeurs de flux convectifs imposés en paroi du "pré-réacteur" sont issues de mesures calorimétriques expérimentales [19].

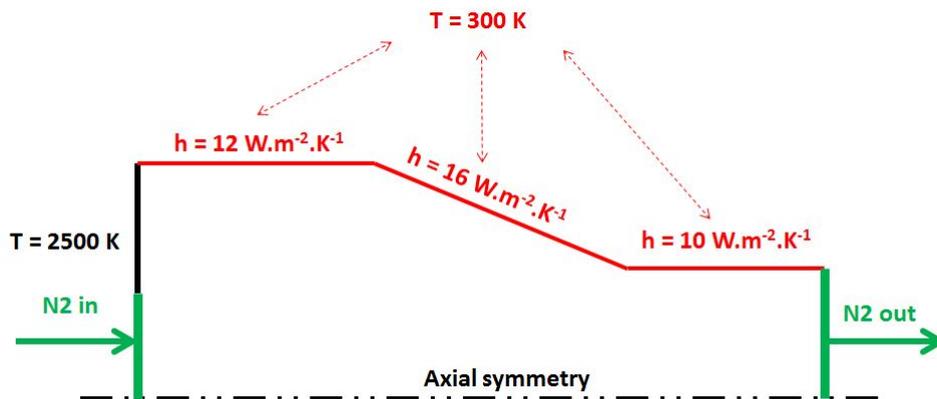


Figure 4.27 – Conditions aux limites de l'équation de conservation de l'énergie pour la partie "pré-réacteur"

Résultats

La figure 4.28 présente le champ de température dans la partie "pré-réacteur". Les courbes 4.29a et 4.29b présentent respectivement les résultats en température et en vitesse en sortie du pré-réacteur. Ces résultats seront utilisés comme conditions aux limites pour l'entrée du gaz plasma dans la partie "réacteur".

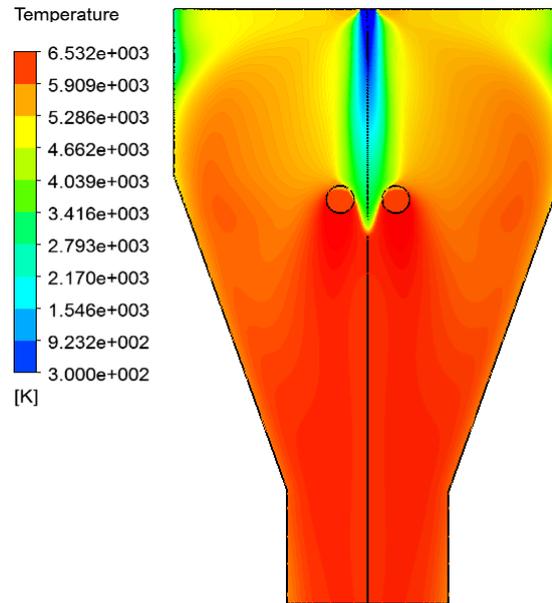
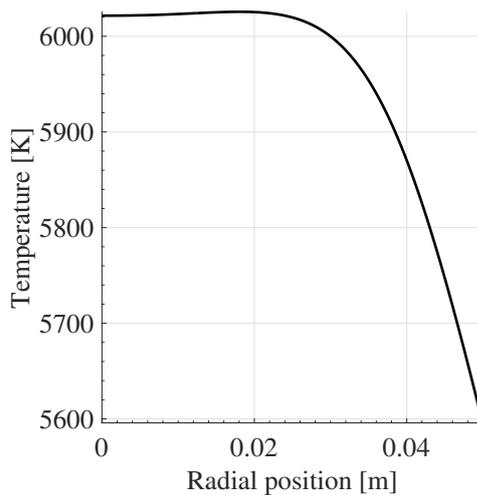
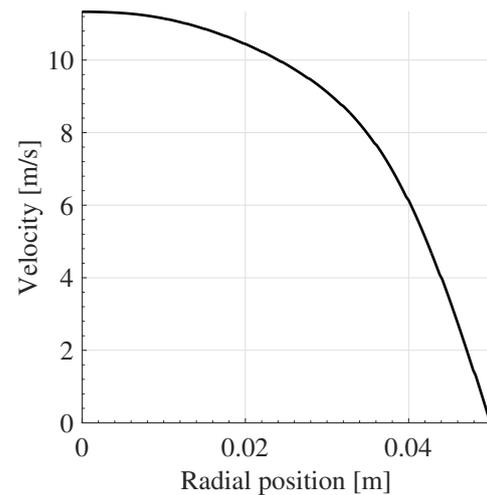


Figure 4.28 – Champ de température dans la partie "pré-réacteur"



(a) Profil en température en fonction de la position radiale



(b) Profil de vitesse en fonction de la position radiale

Figure 4.29 – Résultats en température et en vitesse en sortie de la partie "pré-réacteur"

4.4.5 Partie Réacteur

Maillage

La partie "réacteur" ne possède pas d'axe de symétrie mais seulement un plan de symétrie coupant verticalement l'orifice d'entrée de l'hydrocarbure en deux. Le maillage généré est donc un maillage 3D semi-cylindrique. Les figures 4.30a et 4.30b présentent différentes vues du maillage de cette partie. Les caractéristiques et la qualité de ce dernier sont présentées tableau 4.8.

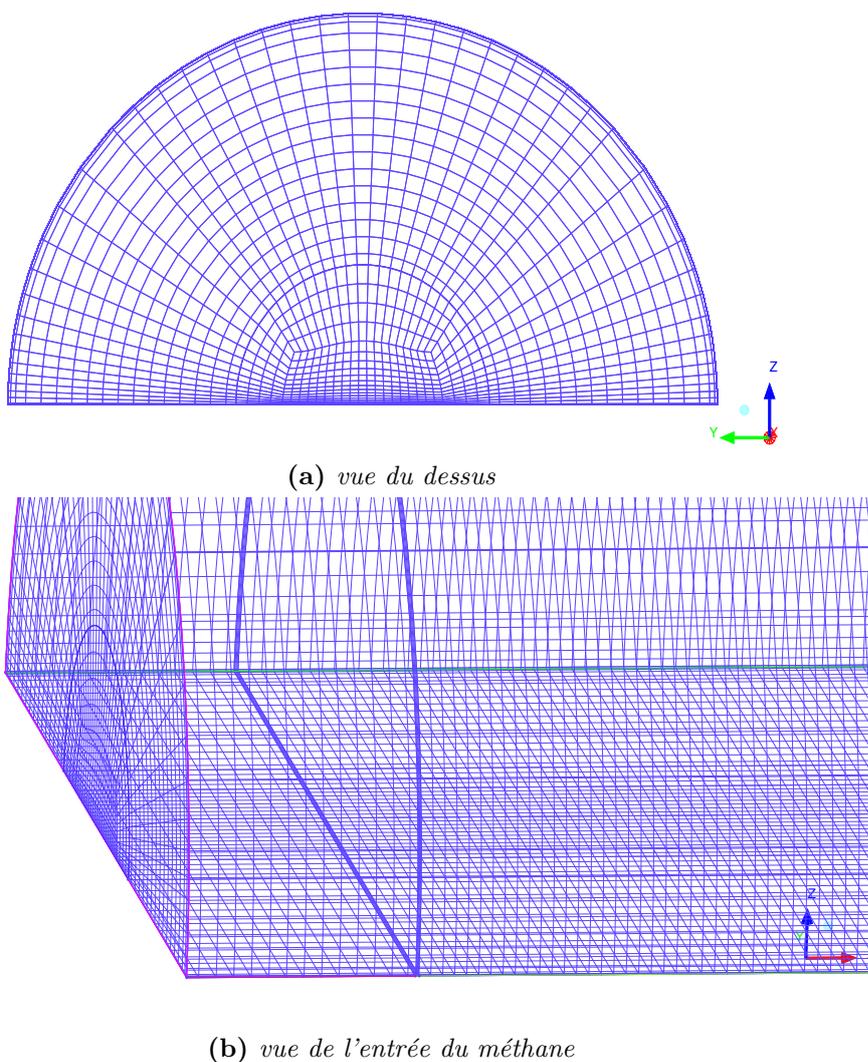


Figure 4.30 – Maillage 3D de la partie réacteur

Nombre de nœuds	463060
Nombre de cellules	442818
Rapport largeur/hauteur maximum	99.0
Orthogonalité moyenne	9.87×10^{-1}
Orthogonalité minimale	4.77×10^{-1}

Tableau 4.8 – Caractéristiques du maillage 3D de la partie "réacteur"

Modèles utilisés

Le modèle de turbulence utilisé est identique à celui de la partie "pré-réacteur". La méthode sectionnelle développée au cours de cette thèse, pour calculer la taille de particule dans l'écoulement, a été utilisée avec 46 classes et une raison géométrique de 2 pour la discrétisation en volume. Le modèle cinétique de Holmen avec l'ajout des réactions de nucléation et de croissance surfacique a été implémenté en utilisant le module KINetics de Fluent. La simplification sur la croissance surfacique, déjà discuté précédemment en section 4.3.3, a été prise en compte.

Propriétés

Les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport utilisés sont présentés en annexe 5. La densité du mélange est supposé suivre la loi des gaz parfait. La conductivité, la viscosité ainsi que la diffusivité massique du mélange sont déterminées en utilisant la théorie cinétique des gaz [257].

Conditions aux limites

Les conditions aux limites en température utilisées pour cette géométrie sont présentées figure 4.31. Les différentes valeurs de flux convectifs imposés en paroi du "réacteur" sont issues de mesures calorimétriques expérimentales [19]. Nous avons utilisé comme conditions aux limites pour l'entrée de gaz plasma les conditions en sortie de la partie du pré-réacteur (figure 4.29a et 4.29b).

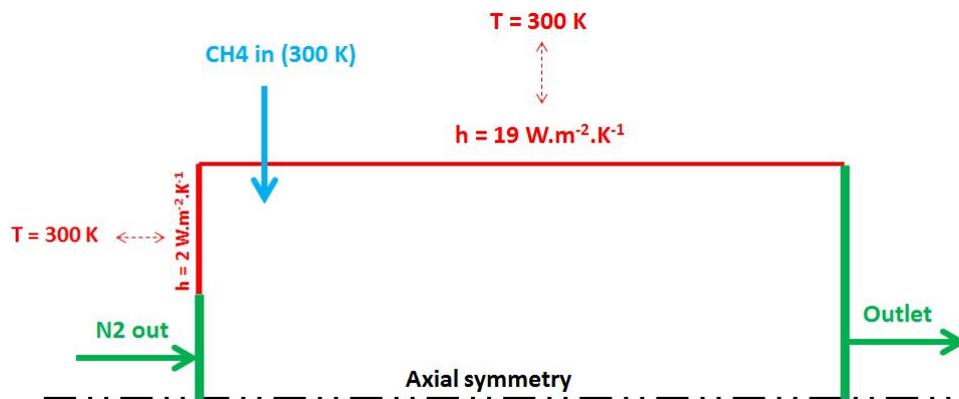


Figure 4.31 – Conditions aux limites de l'équation de conservation de l'énergie pour la partie "réacteur"

Les conditions aux limites pour toutes les espèces gazeuses en paroi suivent une condition de Neumann nulle.

Résultats

La figure 4.32 représente les différents plans et sections dans lesquels les résultats de cette partie seront présentés. La section 1 est située à la position axiale de l'injection. La section 2 est située dix centimètres en dessous de l'injection. Les sections nommées "Mid Section" et "Outlet Section" sont respectivement placées au milieu et en sortie du réacteur comme leurs noms l'indiquent.

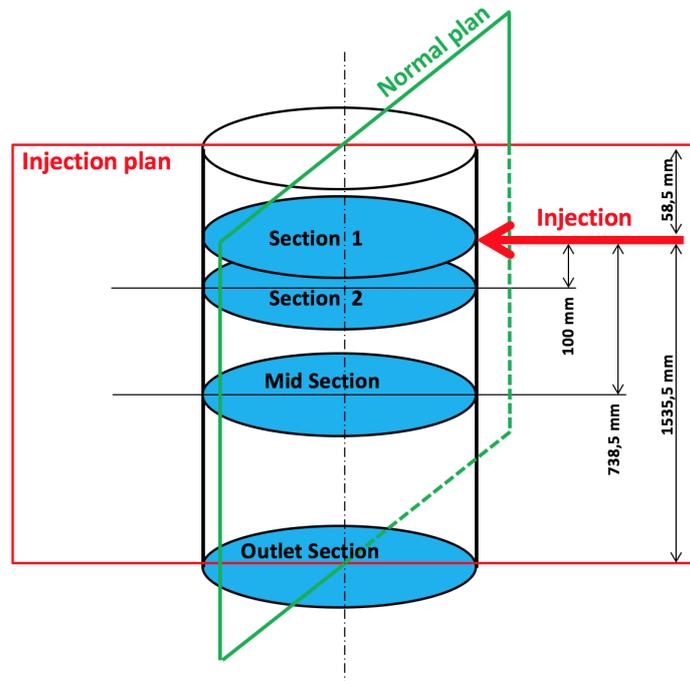
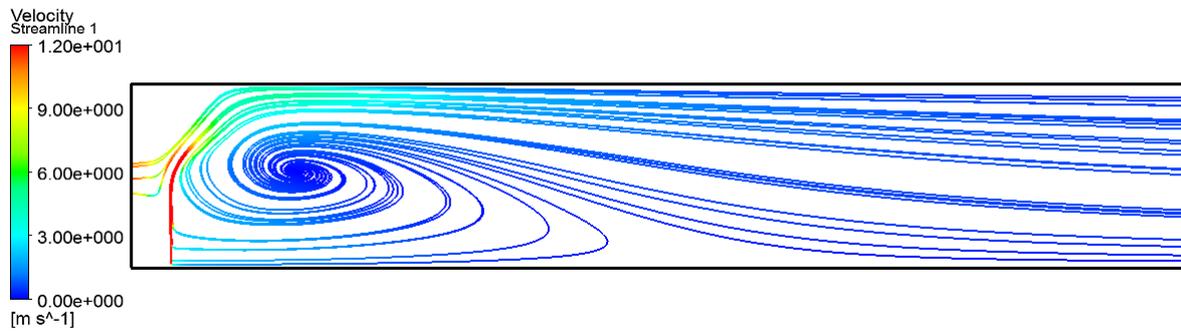


Figure 4.32 – Définition des plans et sections pour la présentation des résultats

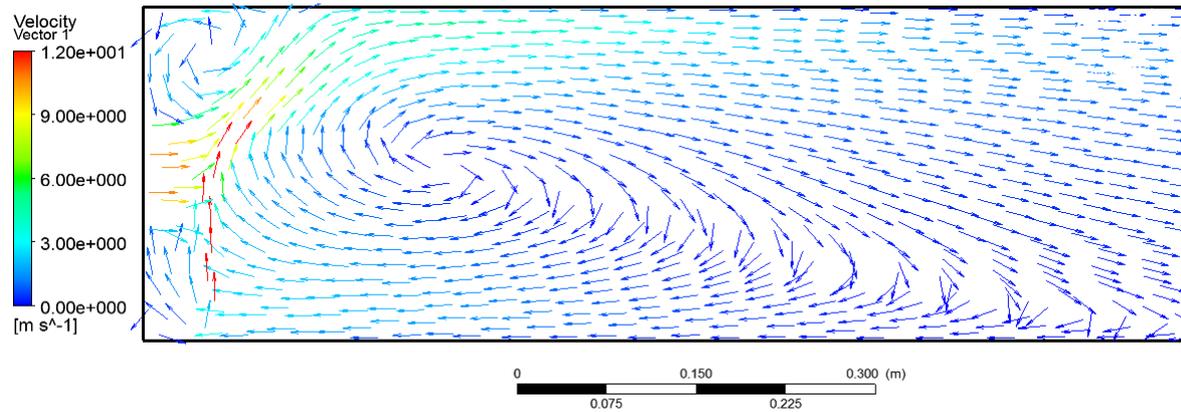
La figure 4.33 (page 114) présente les champs de vitesse au sein du réacteur suivant le plan d'injection et suivant le plan normal à l'injection. Celle-ci rend compte de plusieurs zones de recirculation ainsi qu'une importante zone de mélange au niveau de l'injection de l'hydrocarbure. Ces zones à forte turbulence sont particulièrement importantes pour l'optimisation du mélange entre le gaz plasma et l'hydrocarbure injecté. Cette observation du bon mélange entre gaz plasma et hydrocarbure permet de valider approximativement les valeurs des débits utilisés pour cette géométrie de réacteur.

La figure 4.34 (page 115) présente le champ de vitesse suivant différentes coupes horizontales en descendant dans le réacteur. Ces coupes sont vues du dessus du réacteur et le rond central représente l'entrée du gaz plasma. La section 1 montre deux zones de recirculation situées de part et d'autre de l'injection. Au travers des différentes sections, on peut voir l'établissement progressif de l'écoulement vers un écoulement purement axiale. Le champ de vitesse s'homogénéise petit à petit, de section en section, pour arriver en fin de réacteur complètement uniforme.

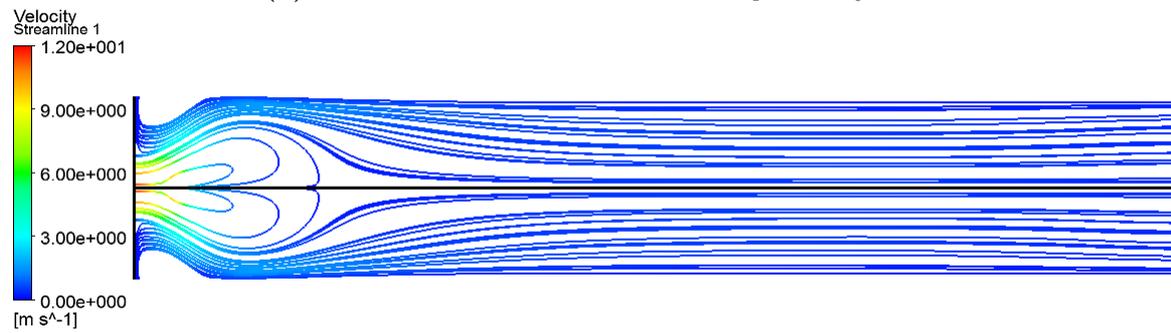
Les figures 4.35a, 4.35b (page 116) et 4.36 (page 117) présentent le champ de température dans la partie "réacteur" pour différents points de vue. On observe alors que la température du plasma diminue grandement au contact de l'hydrocarbure, passant de 6000 K à 3500 K. Sur la figure 4.35a on peut voir la déviation du jet d'hydrocarbure par le flux de gaz plasma. Le flux de plasma est de plus coupé en deux par l'injection d'hydrocarbure (figure 4.35b). Ceci est cohérent avec les champs de vitesse observé figure 4.33d (page 114). La température en sortie du réacteur varie de 550 K (proche paroi) à 2100 K (au centre).



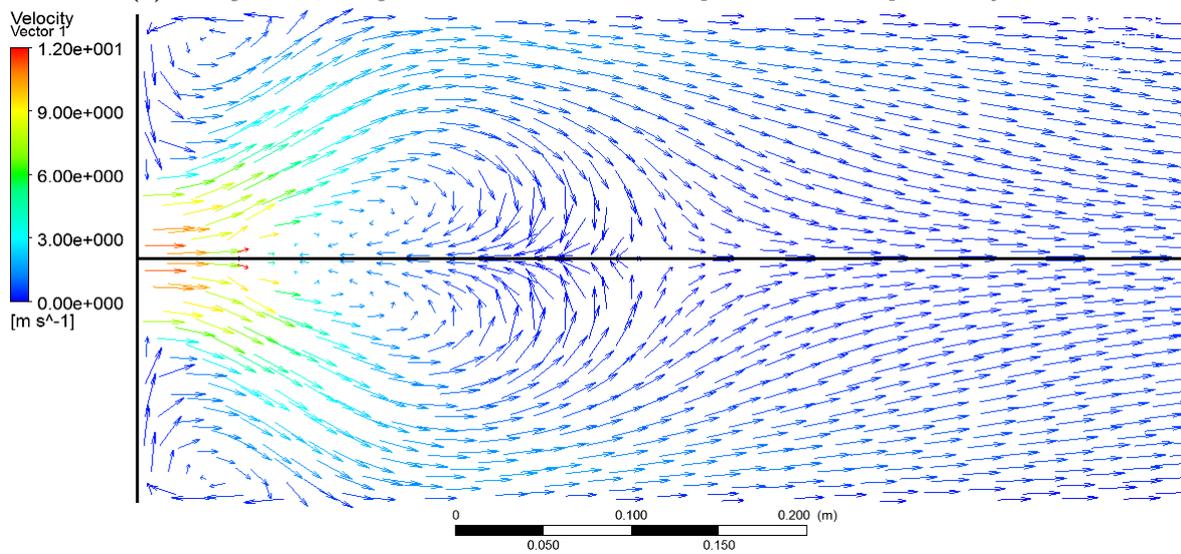
(a) *Vue globale des lignes de courants suivant le plan d'injection*



(b) *Zoom sur la zone de recirculation du plan d'injection*



(c) *Vue globale des lignes de courants suivant le plan normal au plan d'injection*



(d) *Zoom sur la zone de recirculation du plan normal au plan d'injection*

Figure 4.33 – *Champ de vitesse suivant la plan d'injection et suivant le plan normal*

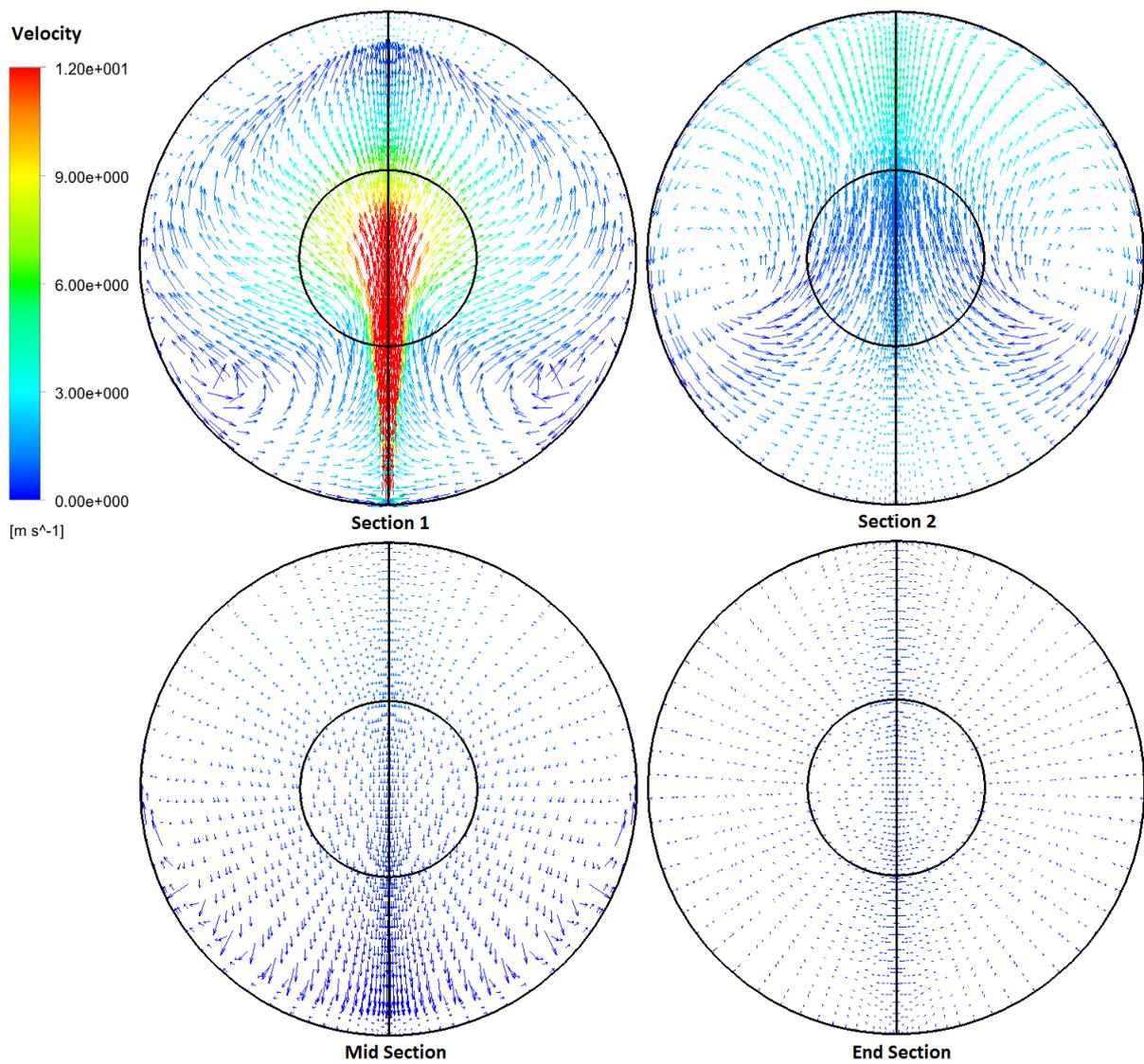
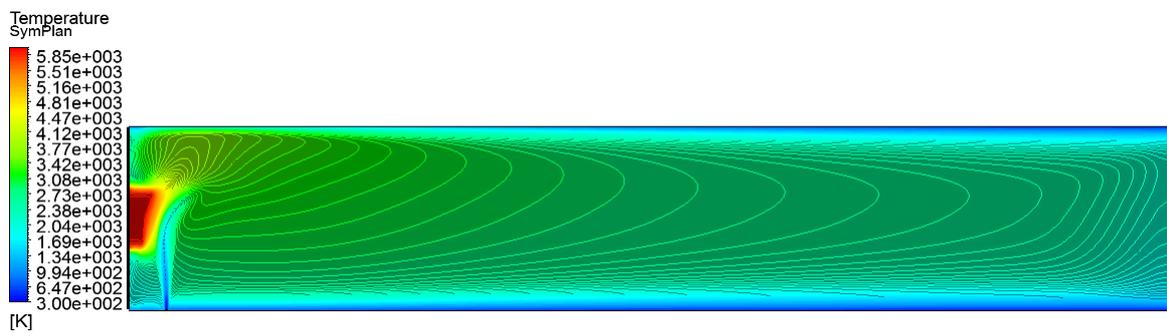
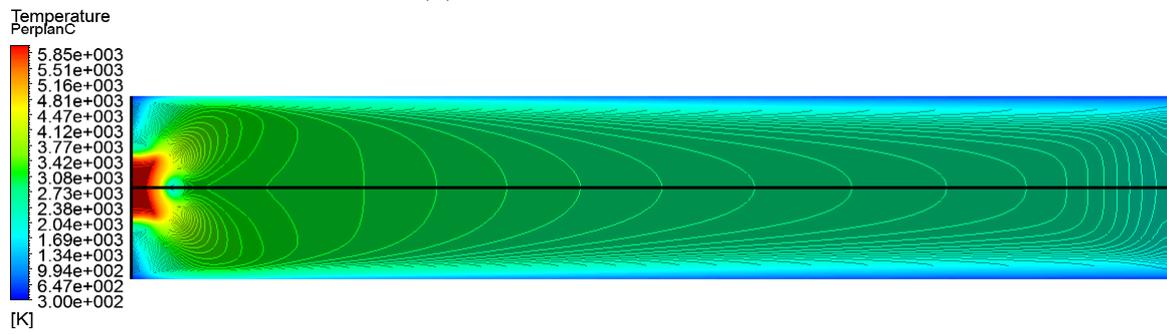


Figure 4.34 – Champ de vitesse suivant les sections horizontales à l'axe du réacteur



(a) *Suivant le plan d'injection*



(b) *Suivant le plan normal au plan d'injection*

Figure 4.35 – *Champ en température*

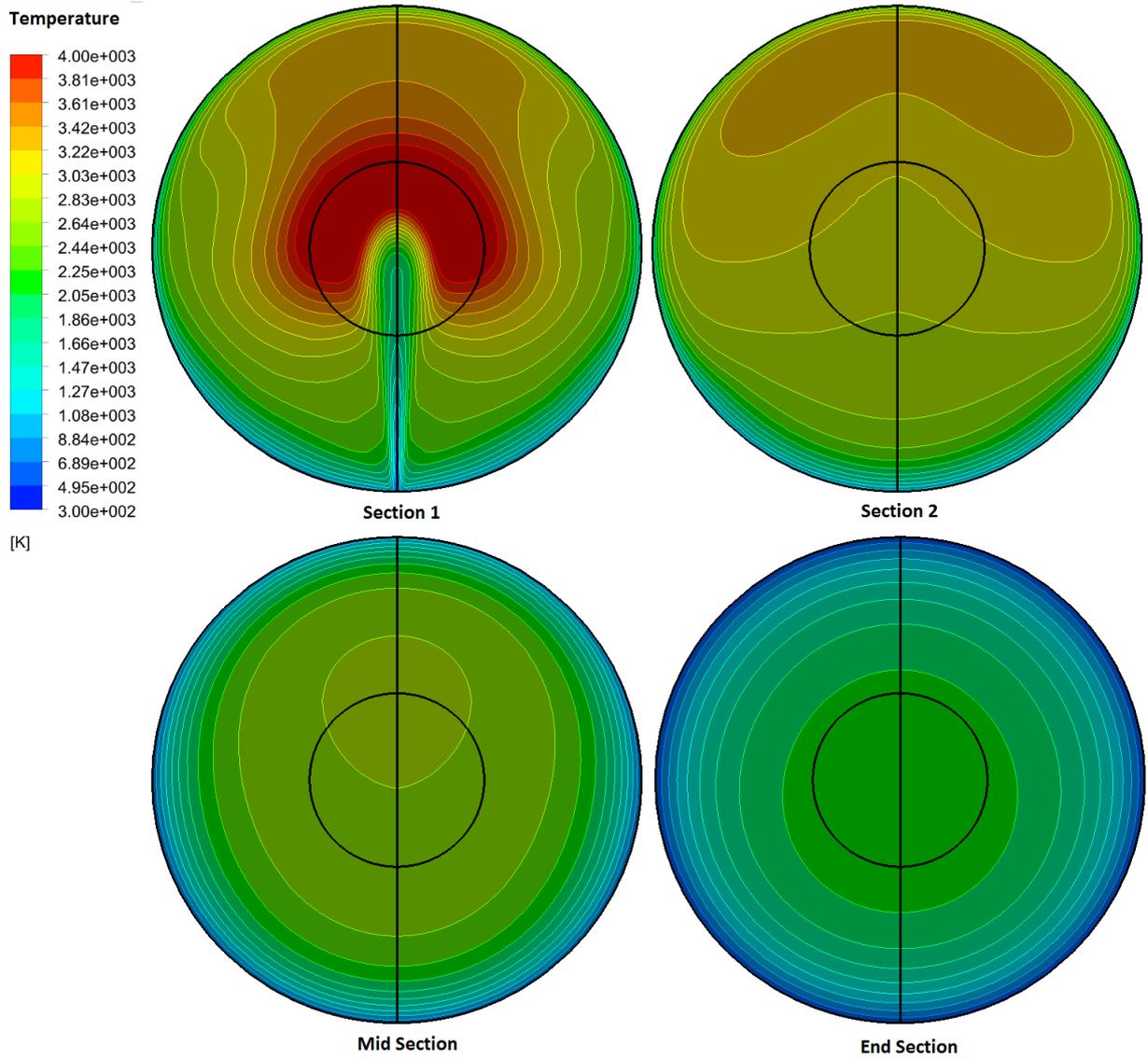


Figure 4.36 – *Champ en température suivant les sections horizontales à l'axe du réacteur*

La figure 4.37 (page 118) présente la fraction massique de méthane pour différentes sections horizontales du réacteur. Cette figure montre la dissociation rapide du méthane directement après son injection. Un taux de dissociation de méthane de 100% est atteint dès la moitié du réacteur.

Les figures 4.38 (page 4.38) et 4.39 (page 4.39) présentent les fractions massiques du méthane, de l'acétylène, du benzène et du carbone solide suivant le plan d'injection et suivant le plan normal au plan d'injection. On retrouve bien, sur ces figures, la dissociation très rapide du méthane au contact du gaz plasma. On peut noter que l'acétylène est produit dans de bien plus grandes proportions que le benzène. D'après ces résultats, l'acétylène est donc le principal précurseur du carbone solide. Le carbone solide est ici en concentration homogène en fin de réacteur car aucune déposition en paroi n'a été modélisée ici¹².

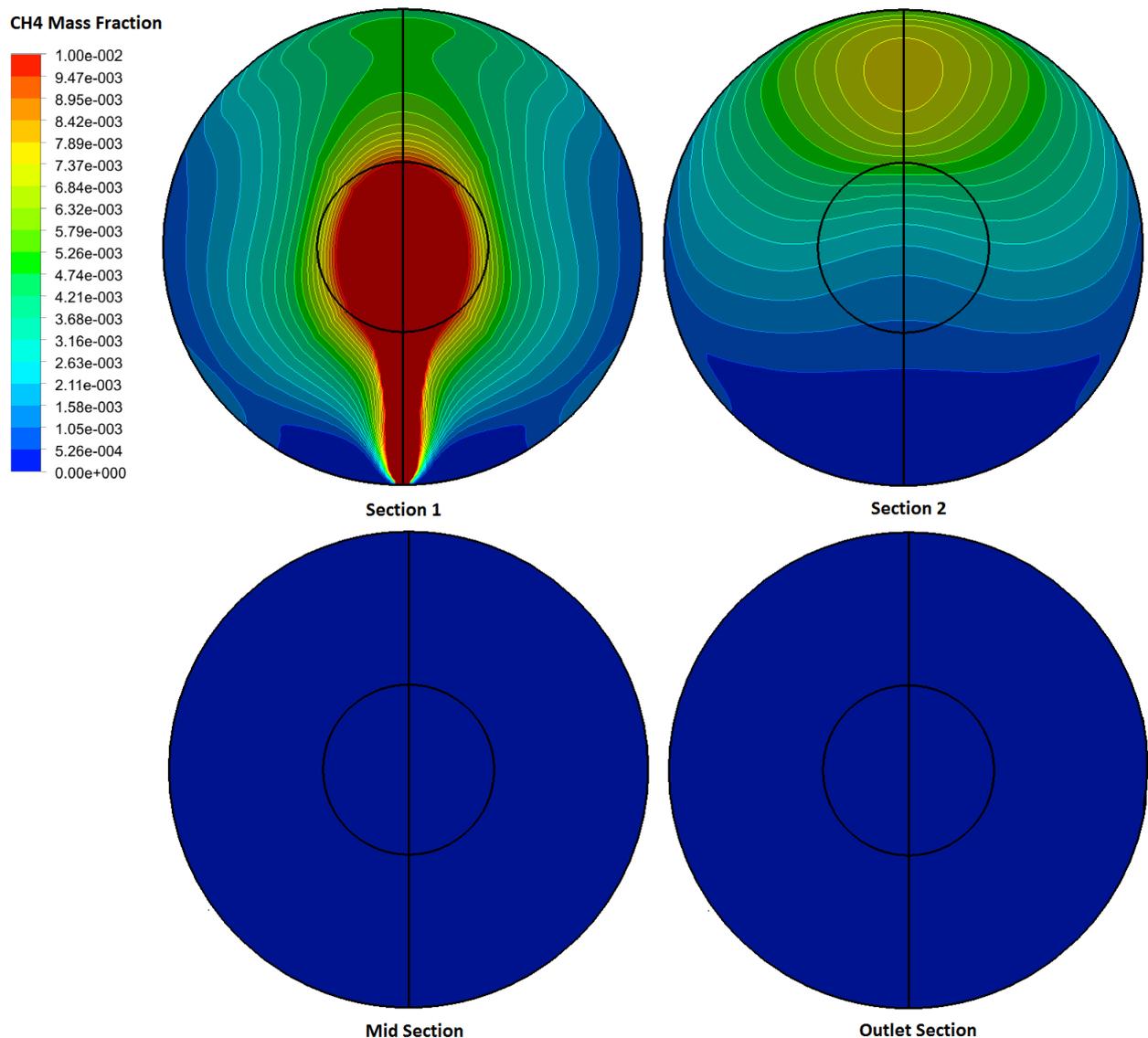


Figure 4.37 – Fraction massique en méthane suivant les sections horizontales à l'axe du réacteur

12. Les futures simulations prendront en compte ce phénomène et la présente simulation constituera alors un moyen de comparaison pour évaluer l'effet cette déposition en paroi

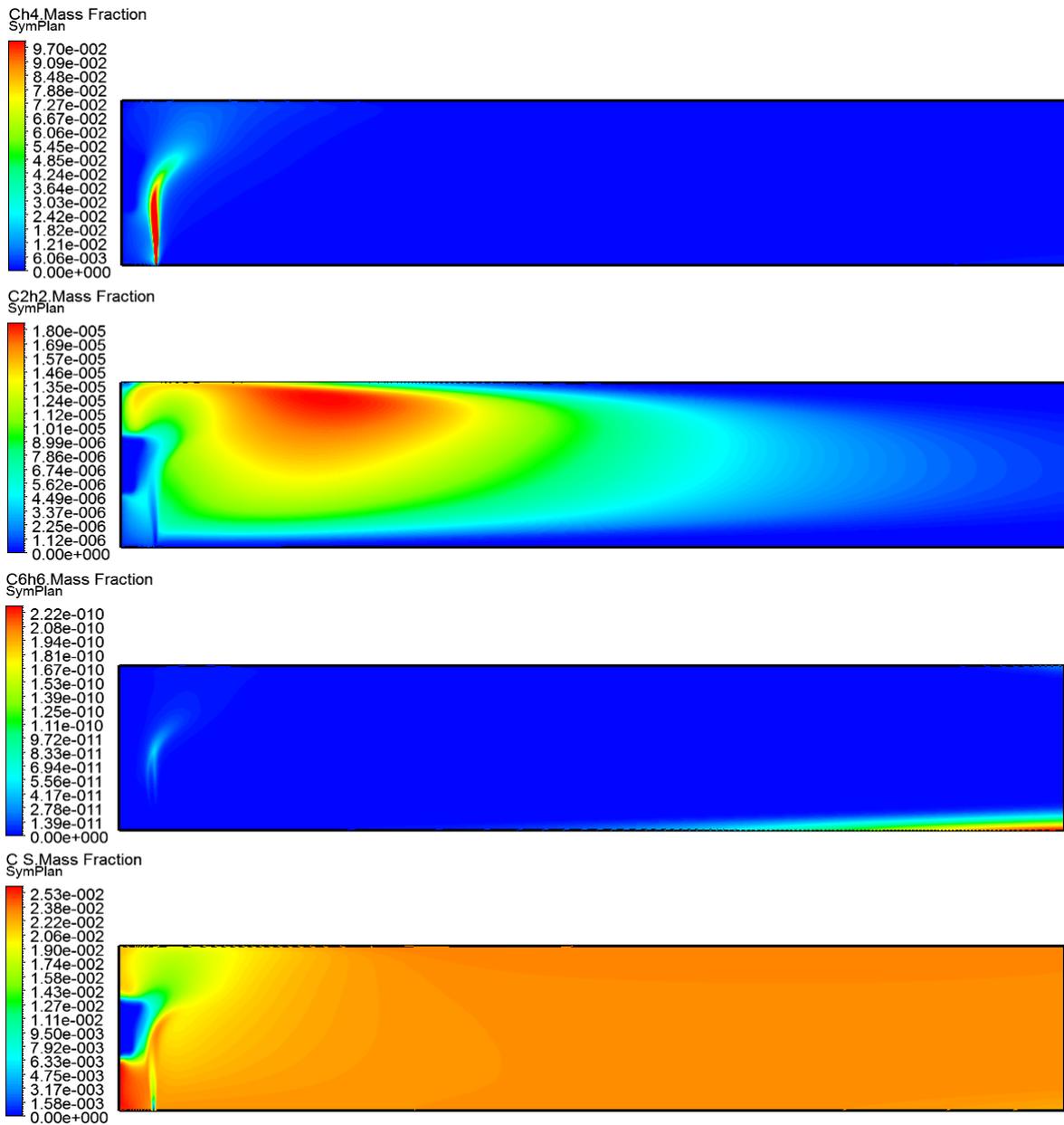


Figure 4.38 – Fractions massiques du méthane (CH_4), de l'acétylène (C_2H_2), du benzène (C_6H_6) et du carbone solide ($C < s >$) suivant le plan d'injection

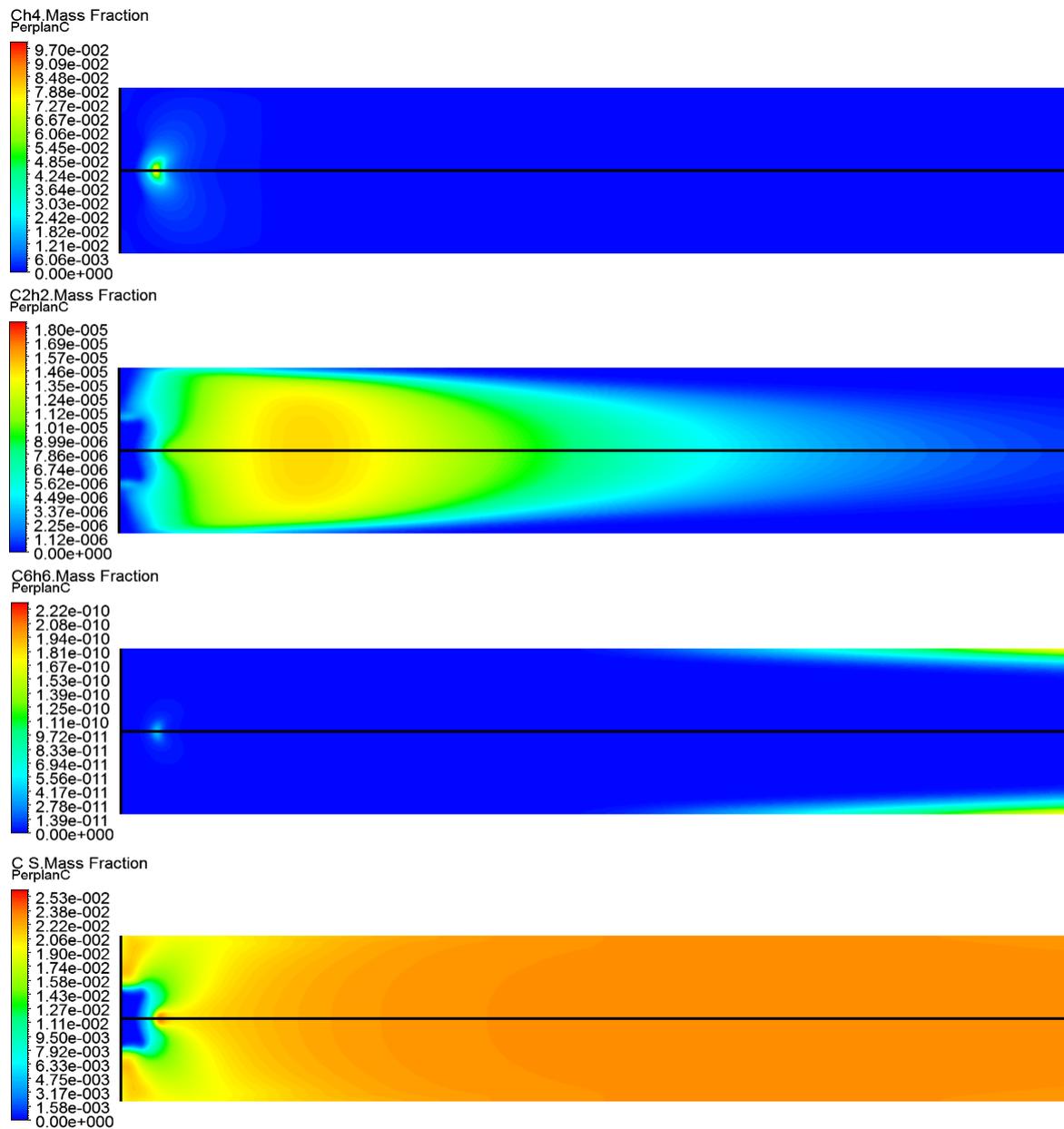


Figure 4.39

Figure 4.40 – Fractions massiques du méthane (CH_4), de l'acétylène (C_2H_2), du benzène (C_6H_6) et du carbone solide ($C < s >$) suivant le plan normal au plan d'injection

Les figures 4.41 (page 122) et 4.42 (page 123) présentent les fractions massiques de particules de différentes tailles suivant le plan d'injection. Les figures 4.43 (page 124) et 4.44 (page 125) présentent ces mêmes fractions massiques mais suivant le plan normal au plan d'injection. Ces figures sont classées par ordre croissant suivant la grosseur des particules générées. Elles montrent l'évolution progressive vers des particules de plus en plus grosses au cours de l'écoulement. On peut notamment observer que la croissance des 5 premières tailles de particules considérées est extrêmement rapide. Elle est si rapide que celle-ci s'effectue même à contre-courant. Elle évolue en fait vers une concentration en particules de volume V_0 la plus importante. La cinétique des processus de coagulation pour la formation de particules de tailles plus importantes est ensuite plus lente et la croissance des particules suit alors le sens de l'écoulement. En fin de réacteur les particules les plus grosses sont localisées en paroi car c'est là où la vitesse du fluide est la moins importante. Les particules ont ainsi plus le temps de croître à proximité de la paroi du réacteur. Par conséquent, un dépôt conséquent des particules en paroi peut être attendu. Cette observation devra être prise en compte pour les prochaines simulations. La comparaison des concentrations en particules suivant les deux plans montre que les particules sont en nombre plus important dans le plan d'injection pour les premières tailles considérées. On observe que cette différence s'estompe au cours de l'écoulement.

La figure 4.45 (page 126) montre le diamètre moyen des particules en fonction de la position en sortie du réacteur. On peut voir sur cette figure que les particules ont, en moyenne, un diamètre moyen plus important à proximité de la paroi du réacteur. Cette figure montre aussi que le champ des diamètres moyens des particules en sortie du réacteur est axisymétrique. La position de l'injection dans le plan d'injection ne change donc pas les distributions en taille de particules en fin de réacteur.

Le diamètre moyen (d_{01}) global des particules en fin de réacteur est de 72,4 nm. La figure 4.46 (page 126) permet de comparer les résultats des simulations avec la taille des particules obtenues expérimentalement. Cette comparaison reste très approximative mais elle permet de se rendre compte que l'ordre de grandeur de la taille de particules modélisées est bien respecté.

En définitif, cette simulation 3D a permis d'avoir une représentation précise de l'écoulement réactif et a permis de voir l'évolution en taille des particules au sein du réacteur. Un diamètre moyen des particules primaires a pu être déterminé en fin de procédé. Les résultats sont néanmoins à prendre avec précaution car les valeurs paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel utilisé n'ont pas été validées par l'expérience. De plus, le manque de temps nous a aussi contraint à prendre un pas de temps conséquent sur le calcul transitoire résultant en une possible sous-estimation de la cinétique de certaines réactions chimiques modélisées.

Cette application du modèle de formation et croissance des particules à une géométrie 3D ne constitue pas une fin en soit mais ouvre les portes vers de nombreuses futures études paramétriques qui vont permettre d'apporter des informations précieuses pour la suite des recherches du groupe.

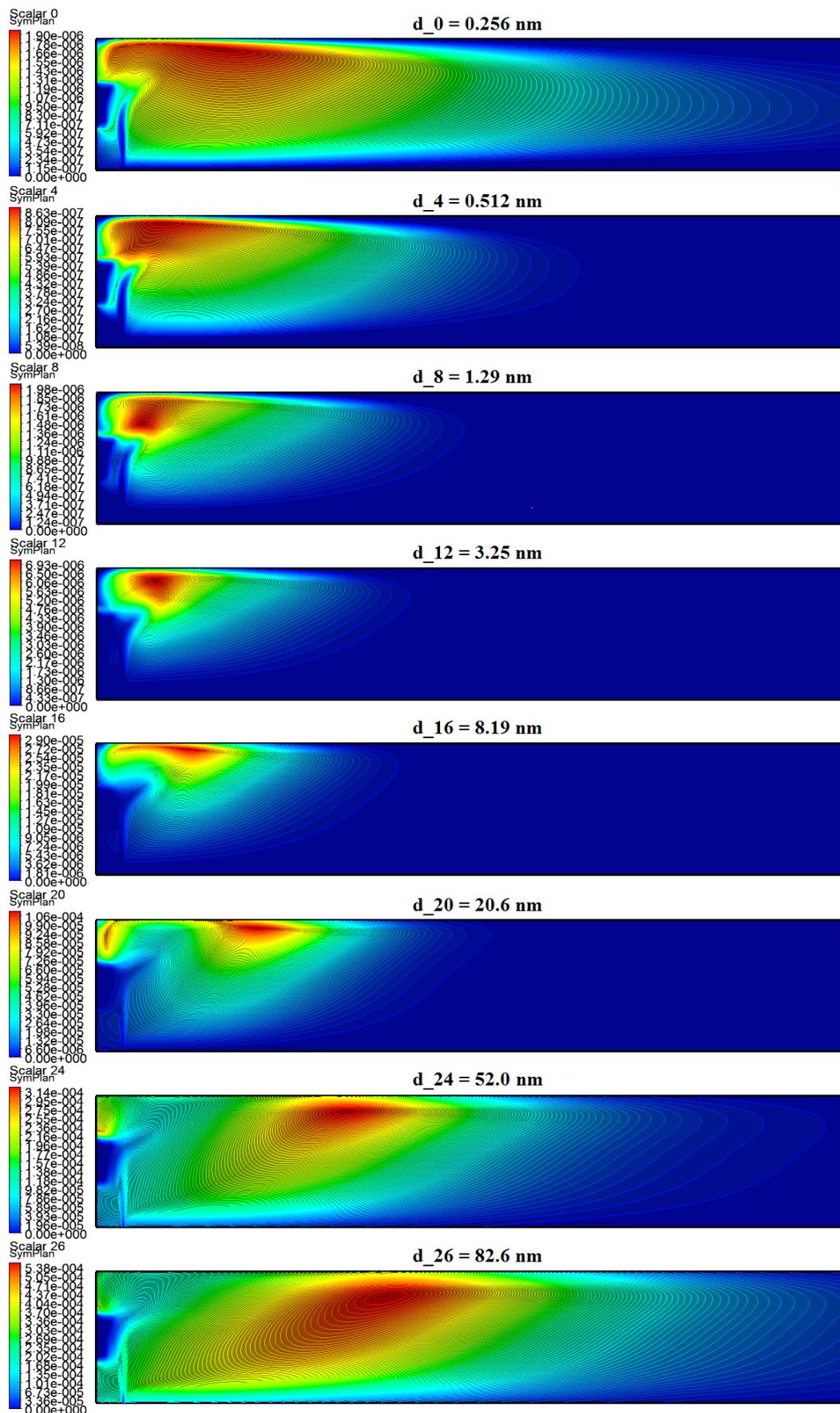


Figure 4.41 – Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan d'injection

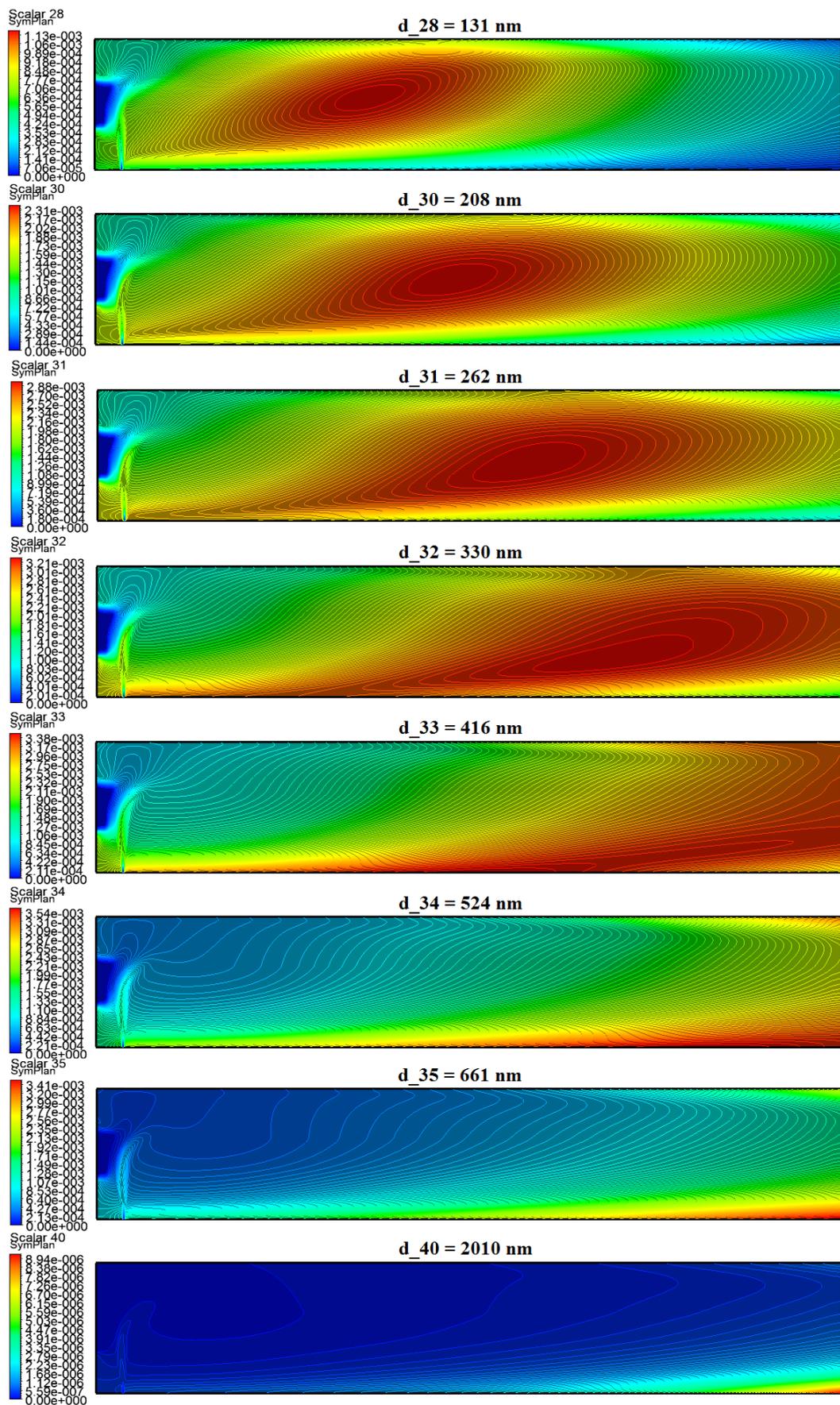


Figure 4.42 – Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan d'injection

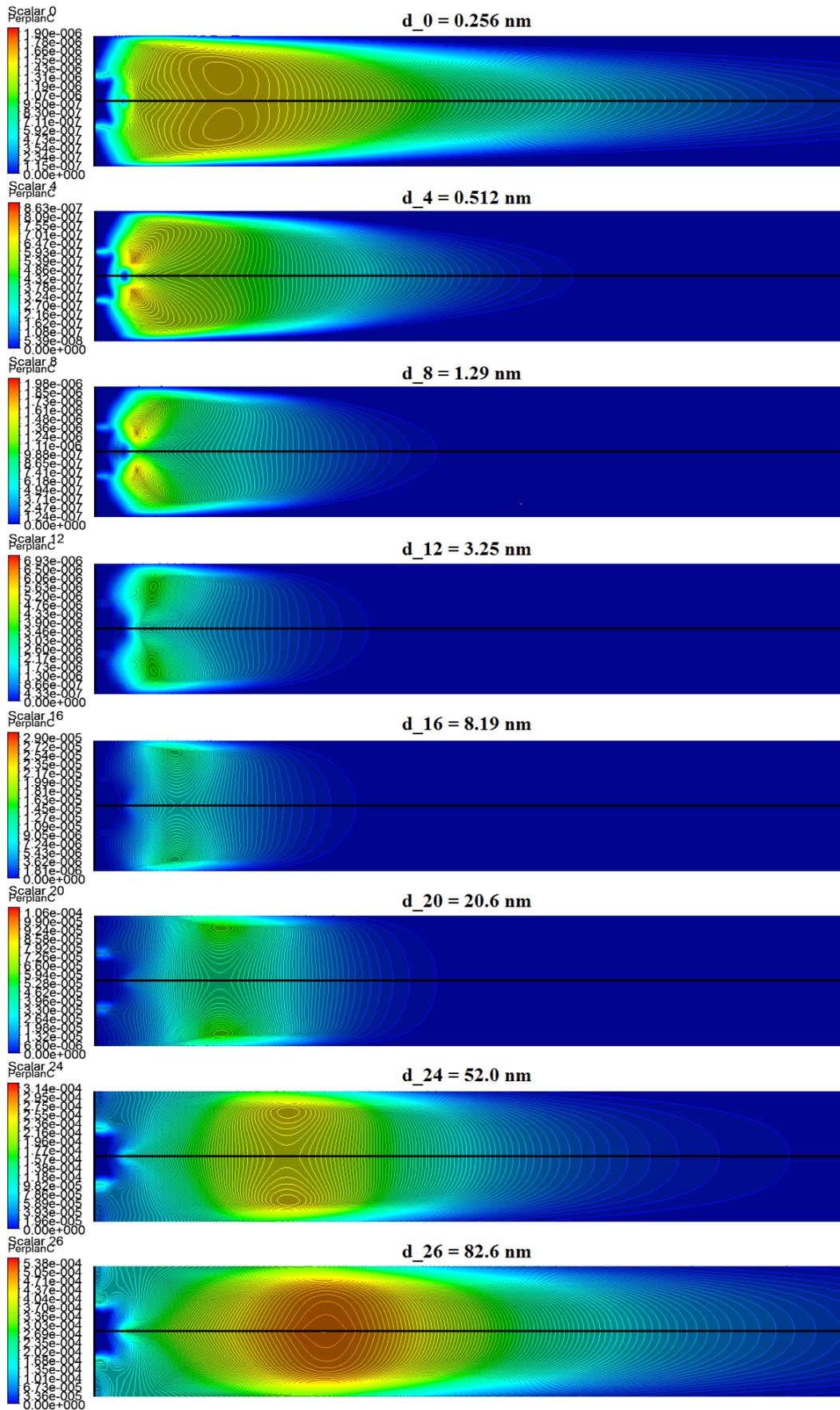


Figure 4.43 – Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan normal au plan d'injection

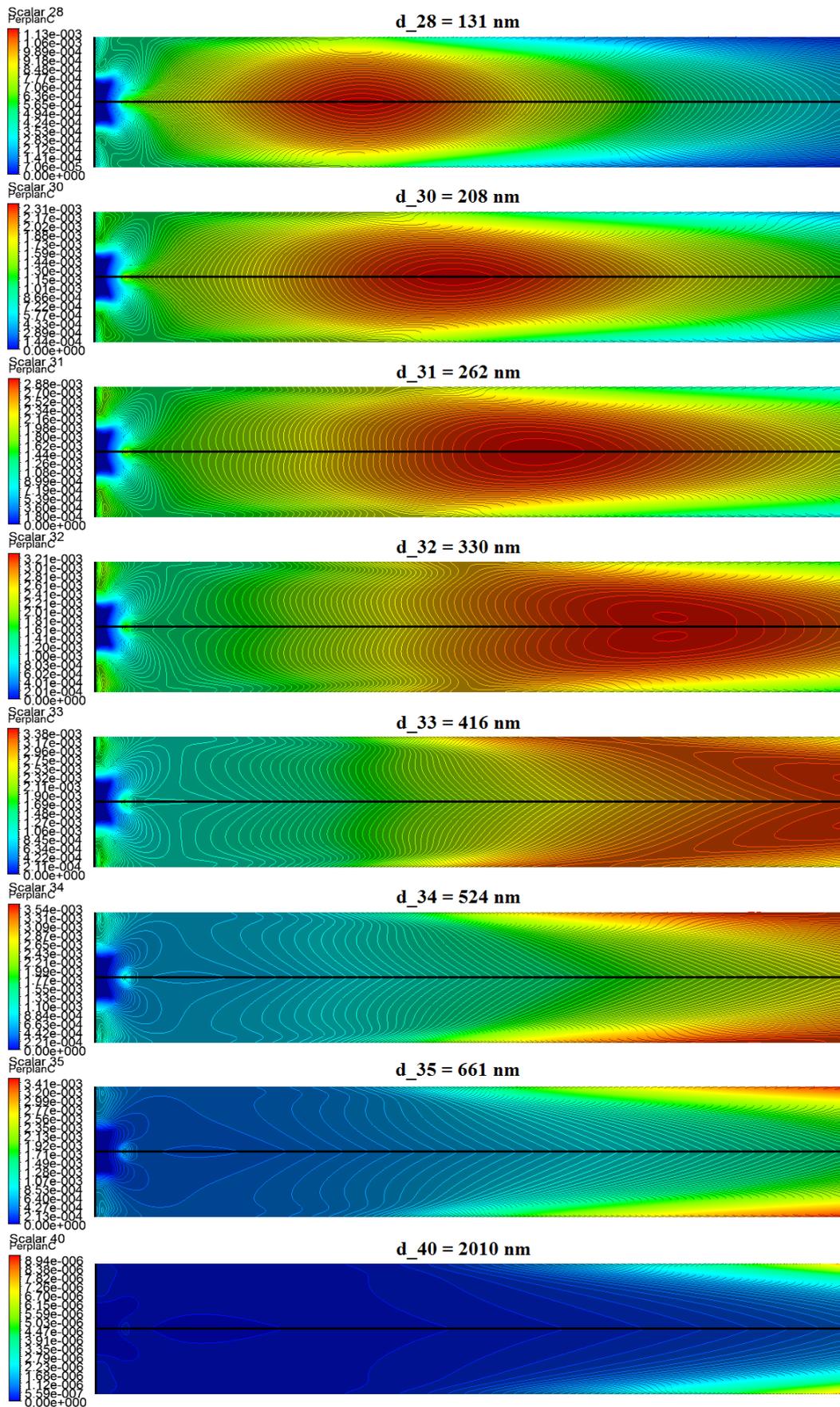


Figure 4.44 – Fractions massiques des particules pour différentes tailles en particules suivant le plan normal au plan d'injection.

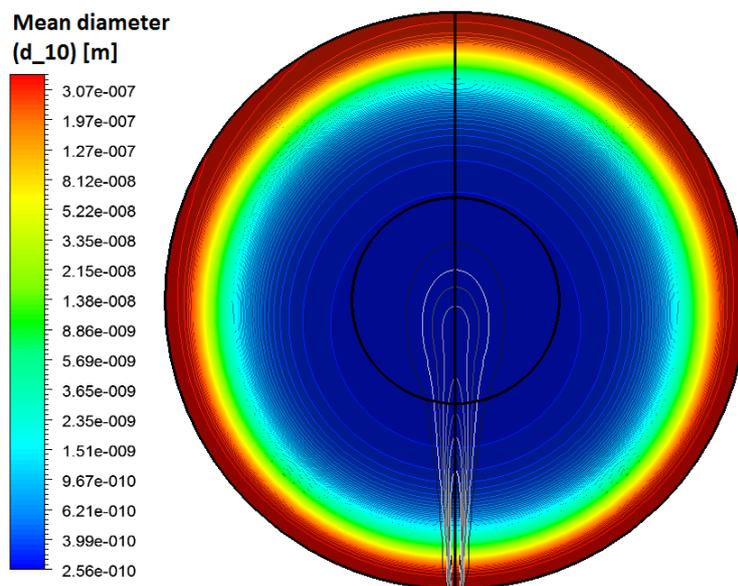


Figure 4.45 – *Diamètres moyens des particules en fonction de la position au niveau du plan horizontal en sortie du réacteur (Outlet Section). La position de l'injection du méthane est rappelée en lignes grises.*

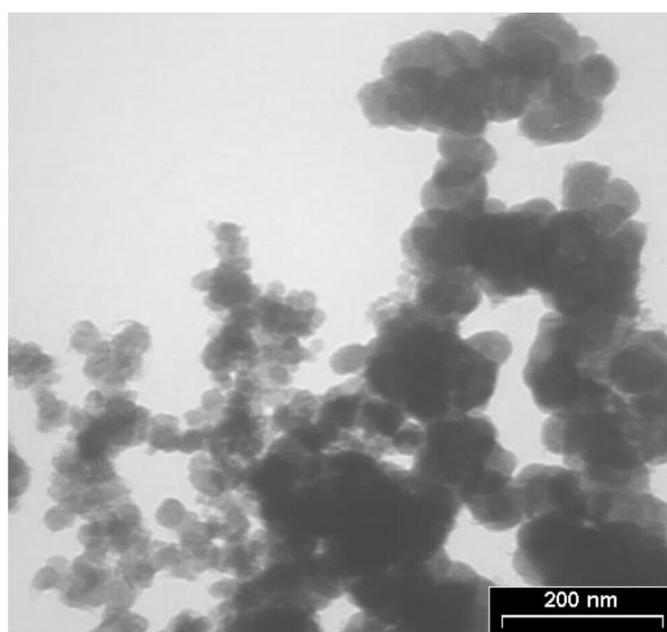


Figure 4.46 – *Images de Microscope Électronique à Balayage des particules obtenues expérimentalement*

Chapitre 5

Conclusion Générale

Conclusions

Cette thèse œuvre au développement d'un procédé innovant de coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage de méthane par voie plasma. L'intérêt d'un tel procédé est la possibilité de produire deux produits de base de l'industrie à partir d'électricité. Contrairement aux procédés conventionnels de production d'hydrogène et de noir de carbone, ce procédé peut, dans la mesure où l'on dispose d'énergie électrique faiblement carbonée, produire ces deux composés avec des émissions extrêmement réduites en CO_2 . Néanmoins la viabilité économique du procédé de craquage de méthane par voie plasma dépend actuellement de la qualité du noir de carbone produit. C'est donc sur ce dernier point que nos recherches se sont focalisées.

La première partie de cette thèse s'est fixée pour but de rassembler et de synthétiser les informations des dernières décennies sur la formation de carbone solide par craquage thermique d'hydrocarbures en phase gaz. Cette étude théorique fut principalement basée sur deux sources d'informations : i) les recherches et rapports industriels sur les procédés de fabrication de noir de carbone, ii) ceux sur la production de suie par combustion d'hydrocarbures. Il ressort de cette étude théorique que la formation de carbone solide au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux peut être vue comme une déhydrogénation plus ou moins continue du système carboné initialement à l'état d'hydrocarbure. Les ruptures de liaisons hydrogènes au profit de la génération de liaisons C-C, produisent des structures carbonées de plus en plus grandes. On a ainsi l'apparition progressive de macromolécules appelées PAHs¹ (100 – 1000 atomes de carbone). Il s'ensuit la formation d'une phase semi-liquide dispersée (nano-gouttelettes de goudron), composée d'un regroupement désordonné de PAHs. La transformation thermique de cette phase en solide intervient par l'ordonnement progressif des PAHs suivant des plans graphéniques et a pour conséquence la formation de nanoparticules de carbone solides. Durant tout ce processus, la croissance par réaction hétérogène et la croissance par coagulation influencent la distribution en taille des particules. A l'instar des trempes thermiques en métallurgie, les conditions des procédés de conversion d'hydrocarbures sont déterminantes sur les caractéristiques finales des particules et donc du matériau obtenu. En particulier, les histoires thermique et

1. Composés hydrocarbonés à multiples cycles aromatiques

chimique du système carboné déterminent son état final. Les paramètres jouant un rôle important sur la qualité du noir de carbone produit sont : la température, le type d'hydrocarbure et sa concentration, la concentration en hydrogène, la présence d'oxygène et la pression. La figure 5.1, page 128, résume les différentes étapes importantes menant à la formation de particules de carbone.

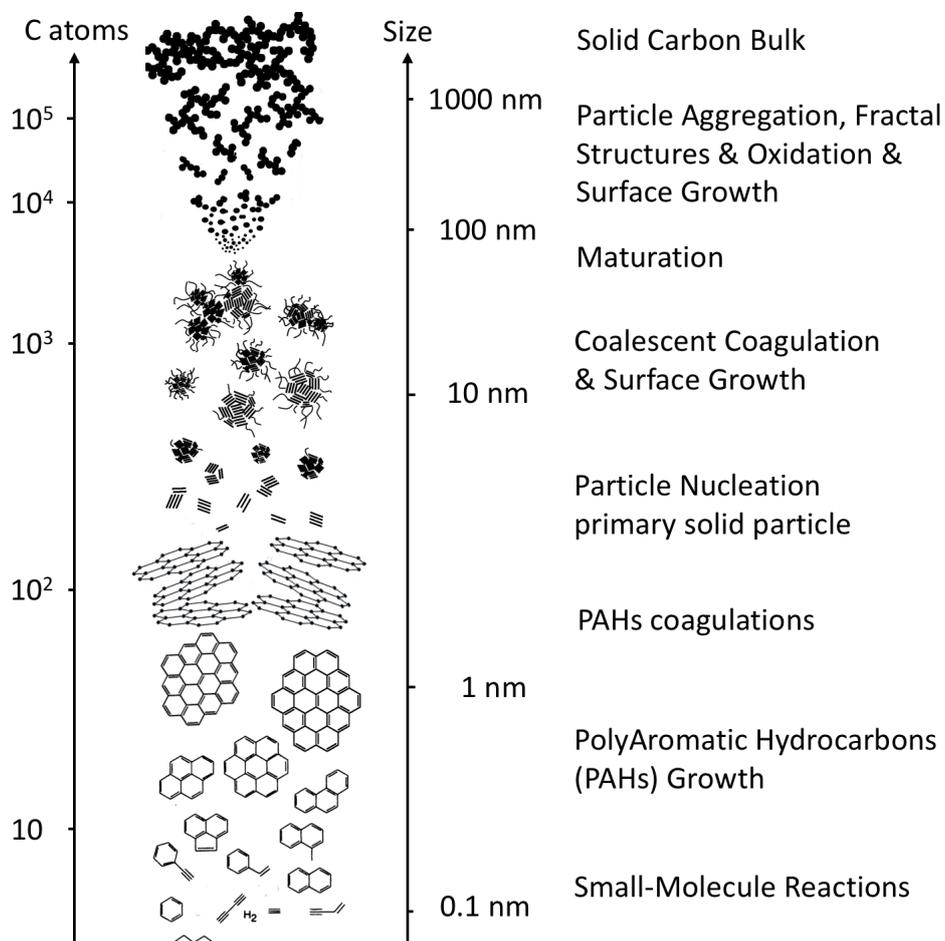


Figure 5.1 – Chronologie de la formation de particules de carbone solide au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures

La seconde partie la thèse s'est concentrée sur la modélisation numérique des phénomènes de nucléation et de croissance des particules de carbone au cours de la conversion thermo-chimique du méthane. Une méthode sectionnelle a été développée et permet de calculer la distribution en taille de particules au sein d'un écoulement réactif d'hydrocarbures. Elle repose sur la discrétisation selon un nombre fini de taille admissibles pour les particules. Chaque particule d'une taille donnée est ensuite traitée comme une espèce à part entière au sein de l'écoulement fluide. Les équations de transport de chaque taille de particules sont couplées les unes aux autres suivant des termes sources reposant sur trois phénomènes physico-chimiques distincts : la nucléation, la croissance surfacique et la coagulation coalescente.

Une étude paramétrique a été menée afin de montrer l'influence de deux des paramètres principaux établis dans la partie théorique : la température et la pression. Nous avons ainsi pu observer que l'augmentation de la température et de la pression favorisait l'établissement d'une

population particulaire monodisperse. Les études numériques se sont ensuite poursuivies par la quantification de la précision du modèle numérique tout en améliorant les performances en temps de calcul.

L'influence de la croissance surfacique sur la distribution particulaire a été déterminée. Il en résulte que la croissance surfacique n'influence que le nombre de particules de petite taille (<10 nm). Les concentrations en particules de plus grosses tailles sont essentiellement issues des processus de coagulation. Il a ainsi été démontré que la tendance de l'évolution de la distribution particulaire vers un état monodisperse est principalement due aux phénomènes de coagulation.

Parallèlement à cela, différents mécanismes réactionnels décrivant les premières réactions élémentaires de la dissociation du méthane ont été étudiés. L'un d'entre eux a été choisi pour améliorer notre modélisation de la nucléation. L'analyse du cas d'étude avec ce nouveau schéma réactionnel a montré une augmentation du taux de conversion en particules.

Enfin une simulation 3D a été réalisée sur la géométrie de torche plasma développée au centre PERSEE de Mines ParisTech et renvoie des résultats cohérents avec les tailles prépondérantes de particules observées expérimentalement en sortie de procédé.

Le modèle de nucléation croissance développé au cours de cette thèse constitue par conséquent une base solide pour les travaux du centre PERSEE sur la modélisation numérique de la conversion thermique d'hydrocarbure et la génération associée de particules de carbone. En perspective des travaux futurs, des améliorations possibles sont discutées ci-dessous.

Perspectives

L'utilisation de mécanismes chimiques complexes pour modéliser la formation des PAHs met en jeu un nombre important de paramètres cinétiques. Les valeurs de ces paramètres cinétiques peuvent varier suivant les conditions expérimentales et ont une grande influence sur les résultats de notre modèle. Il est donc important de confronter les résultats du modèle cinétique à des résultats expérimentaux spécifiques au réacteur modélisé afin d'identifier avec précision les valeurs des paramètres cinétiques.

Dans cette étude, les particules ont été classées suivant un seul paramètre qui est le diamètre des particules. Celui-ci permet de modéliser de manière assez précise la coagulation coalescente qui n'est qu'une première grande étape de la formation du noir de carbone. Pour décrire la suite de la formation du noir de carbone, d'autres paramètres sont nécessaires. Un des paramètres important identifié au cours de la partie théorique est le taux d'hydrogène dans les particules de carbone (noté rapport H/C). Ce taux est à l'origine de la maturation des particules et de la transition d'un régime de croissance par coagulation coalescente à un régime de croissance par agrégation. Il permet de marquer la fin de la coagulation coalescente et permet de déterminer avec précision la taille des particules primaires. De plus, sa considération permettrait aussi de modéliser de manière plus précise la croissance surfacique en modélisant la diminution de la réactivité de surface au cours du temps due à la maturation.

Enfin, afin de caractériser la forme des agrégats un autre paramètre de taille devra être ajouté, comme par exemple le rapport surface/volume. L'ajout nécessaire de cette variable dans la PBE aura inévitablement un coût supplémentaire en temps de calcul. Ainsi, bien que la méthode sectionnelle offre beaucoup de possibilités les ressources informatiques restent le facteur limitant. Le passage vers une méthode moins coûteuse en temps de calcul, telle que la méthode des moments, pourra par conséquent être dans certains cas envisagés.

Conclusions (English)

This thesis contributes to the development of an innovative process which can produce both carbon black and hydrogen from methane cracking by plasma. The interest in such a process comes from the opportunity to use electricity to create two high valued chemicals. If the electricity is produced by a low CO_2 emission energy power plant (i.e. renewable or nuclear energies), hydrogen and carbon black can be produced with only little CO_2 emission, in the contrary to their usual combustion based production processes. Nevertheless, the economical viability of plasma processes for carbon black and hydrogen co-production relies on the output carbon black quality. Based on this last point, this research strives to understand the basis of carbon black production and provides numerical tools to answer the following question : how can we produce a better carbon black quality from plasma process ?

The first part of this work is dedicated to gather and summarize information of past decades on the carbon formation by hydrocarbons thermochemical conversion. This study is based on researches and industrial reports of two main sources : i) carbon black fabrication and ii) soot formation on combustion processes. As a result, soot and carbon black formations can be seen as a continuous dehydrogenation process of carbon system, which is initially hydrocarbons fuel. The switch from C-H bonds to C-C bonds, driven by the thermodynamics, tends to produce massive aromatic carbon molecules, named PAHs² (100 - 1000 carbon atoms). The PAHs subsequently coalesce to create nanodroplets of highly viscous tar. The solidification of these droplets arises by an intern rearrangement of the constituting PAHs according to graphitic layers. Eventually, carbon nanoparticles emerge from this solidification. During all the process, growth by chemical reactions on the particle surface and growth by coagulation, influence the particle size distribution. Like quenching process in metallurgy, experimental conditions play a key role on the characteristics of the final product. In particular, the thermal and chemical histories of the carbon system define its final state. The following parameters are established as highly determinant for the quality of the solid carbon material produced : temperature, type of hydrocarbons fuel and its concentration, hydrogen concentration, oxygen presence and concentration, and operating pressure. The figure 5.1, page 128, sums up the carbon structure evolution during hydrocarbons thermal cracking.

The second part of this thesis is focused on the numerical modeling of nucleation and growth of carbon particles during thermochemical conversion of methane. A sectional method is developed and enables to calculate the particle size distribution within a reactive gas flow. This method is based on the discretization of the particle size range in a finite number of sizes. Every carbon particle size considered is then treated as a reactive species within the gas flow. Transport equations of every particle size are coupled together by source terms modeling three phenomena : the nucleation, the growth by surface reaction and the growth by coalescent coagulation.

A parametric study is completed in order to show the influence of two of the main parameters previously established in the first part of this work : the temperature and the operating pressure. Results show that an increase in temperature and pressure promote the establishment of a mono-dispersed particle size distribution. Numerical studies are then performed to quantify the model accuracy and to improve its performance.

2. PolyAromatic Hydrocarbons

The influence of the surface growth on the particle size distribution is studied. The main observation is the surface growth only impacts the concentration of the smallest particles (< 10 nm). Concentrations of bigger particles are essentially the result of the coagulation process. The trend to an evolution toward monodispersed distribution is mainly due to the coagulation.

Different chemical mechanisms for methane dissociation are also studied. One of them is chosen to improve the nucleation model. The analysis of the case study with this new nucleation model showed higher conversion rate.

Eventually, 3D simulations are performed on a plasma torch geometry developed at Mines ParisTech and returns coherent results compared to the experiment.

The particle nucleation and growth model developed during this research constitutes a solid base for the PERSÉE group on the modeling of hydrocarbons conversion and carbon particle generation. In the prospect of further work, possible improvements are discussed below.

Prospects

First of all, the use of complex chemical scheme to model the PAHs formation involves many kinetic parameters. Their values are usually specific to a certain type of experiment and may have to be tuned from experiment to experiment. Since these parameters have a large influence on the results of the numerical model, experiment on plasma process with the studied configuration needs to be done in order to determine their values.

In this work, particles are sorted out from only one parameter which is the particle diameter. Even though the use of this parameter enables to model with a good accuracy the coagulation process, the use of more parameters is recommended. Among all parameters which can be added to the model, the hydrogen content in carbon particle might be one the most important. This parameter is at the origin of the maturation process occurring during thermochemical conversion of hydrocarbons to carbon particles. It determines the transition from a coalescent coagulation to a non-coalescent coagulation, also named aggregation. The consideration of the hydrogen content as a parameter will also be important to model the decrease of the particle surface reactivity with time which is determinant for the surface growth reactions.

The adding of another parameter to the population balance model may be considered in order to return the shape of aggregates. Such a parameter can be the ratio surface/volume of the particles. Nevertheless, adding more and more parameters to the model highly increases the computation time. The use of methods of moments can save computation time compare to the sectional method and might be considered if the computational resources are not sufficient.

Annexes

La théorie de nucléation homogène classique

La théorie de nucléation homogène classique (CNT : Classical Nucleation Theory) est une théorie issue des travaux de Gibbs. Elle est basée sur la compétition entre deux énergies antagonistes, une énergie potentielle apportée par la présence d'une espèce en sursaturation, et une énergie de surface nécessaire à la création de l'interface d'une phase condensée émergente avec le milieu. La création d'une phase condensée nécessite au moins autant d'énergie potentielle chimique apportée par la sursaturation que d'énergie nécessaire pour créer l'interface. L'énergie potentielle chimique est une énergie de volume et dépend de la sursaturation de l'espèce saturée. L'énergie pour créer l'interface physique est une énergie de surface et dépend d'un paramètre appelé tension de surface. La différence d'énergie entre l'énergie apportée par la sursaturation et l'énergie de surface nécessaire pour la création de l'interface peut être vue comme une énergie d'activation pour la réaction dite de nucléation. La figure 5.2 apporte une représentation schématique de cette énergie d'activation décrite par le terme ΔG_{hom}^{crit} .

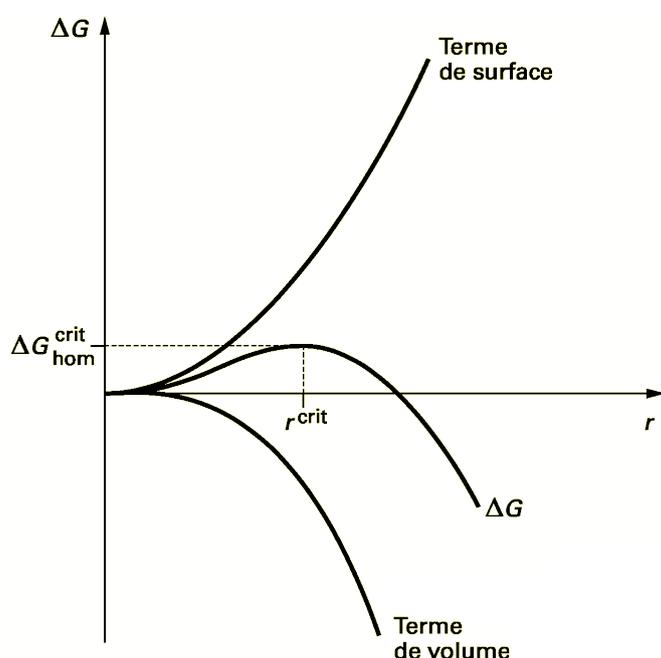


Figure 5.2 – Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon de l'assemblage de monomères

Le précurseur du nucleus est formé par collisions et attachements physiques successifs entre molécules de l'espèce saturée (dimerisation, trimerisation, ...). Dans le cadre de la théorie de

nucléation homogène classique, l' i -mérisation (formation de i -mère) reste un processus physique et fait donc intervenir des liaisons labiles (coordinance, liaison H, de Van der Waals) la rendant grandement réversible. Il en résulte que la concentration des i -mères décroît fortement avec la croissance du nombre i . Dans le cadre de la CNT, l'équilibre chimique des i -mères est supposé atteint à tout moment car très rapide en comparaison du temps caractéristique de croissance de la phase condensée. Seuls les i -mères avec un volume assez conséquent, relatif à une taille dite critique, ont une énergie potentielle chimique assez importante pour pouvoir créer l'interface permettant théoriquement de les identifier comme appartenant à une phase condensée, figure 5.3.

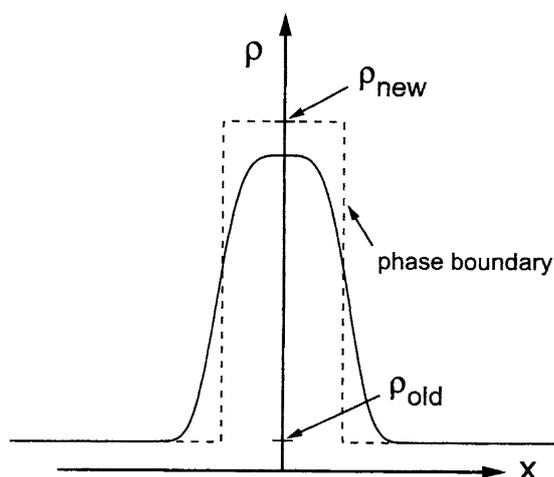


Figure 5.3 – Formation d'une nouvelle phase condensée selon une approche "density-functional" [20]

Ainsi le taux de nucléation peut être assimilé au taux de réaction d' i -mère de taille critique. Cependant la sursaturation baissant avec l'émergence des nuclei et leur croissance, l'énergie de volume apportée par la saturation baisse alors, augmentant ainsi la taille critique pour la formation d'autres nuclei vers des tailles infinies. Ceci explique le caractère spontané, éphémère et discontinu du processus de nucléation physique décrit par la théorie de nucléation homogène classique.

Dans le cadre de la CNT, différentes formulations du taux de nucléation ont été proposées au cours du XX^e siècle. On peut notamment citer les travaux de Girshick et al. [272].

Validation terme source coagulation

Cette annexe présente l'application de la nouvelle formulation du terme source de coagulation du chapitre 4 à un cas simple de la littérature.

En 1988, Hounslow et al. [273] présentèrent les résultats de leur méthode sectionnelle à un cas simple de coagulation pure³ avec un noyau de coagulation constant. La distribution en taille de particules est initialement égale à une loi exponentielle, donnée par l'équation 5.1.

$$n_0 = \frac{N_0}{v_0} \exp(-v/v_0) \quad (5.1)$$

Ce cas a été résolu analytiquement par Gelbard et Seinfeld en 1978 [247]. La solution analytique de ce problème est exposée équation 5.2.

$$n' = \frac{4N_0}{V_0(\tau + 2)^2} \exp\left(-\frac{2V/V_0}{\tau + 2}\right) \quad (5.2)$$

Où $\tau = N_0\beta_0 t$. En adimensionnant la variable de taille et le nombre de particules par classe comme ceci :

$$\tilde{L}_i = \left(\frac{V_i}{V_0}\right)^{1/3} \quad (5.3)$$

et

$$\tilde{N}_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{1}{N_0} \int_{V_i}^{rV_i} n' dv \quad (5.4)$$

Grâce à l'équation 5.2, on a :

$$\tilde{N}_i = \frac{2}{\tau + 2} \left[\exp\left(-\frac{2\tilde{L}_i^3}{\tau + 2}\right) - \exp\left(-\frac{2r\tilde{L}_i^3}{\tau + 2}\right) \right] \quad (5.5)$$

La figure 5.4 présente les résultats en concentration particulaire pour différentes finesses de discrétisation de la PBE. Les résultats donnés par l'équation 5.5 sont représentés en plus des résultats de la résolution numérique utilisant la formulation du terme source de coagulation exposée chapitre 4. La comparaison de ces deux sources de résultats montre, d'une part, que la formulation du terme source pour la coagulation renvoie des résultats en accords avec le modèle analytique. D'autre part, on peut voir que plus la discrétisation est fine plus les résultats du modèle numérique se rapprochent du modèle analytique.

La figure 5.5 représente le nombre adimensionné de densité des particules ($n'V_0/N_0$) en fonction du paramètre de taille $L = (V/V_0)^{1/3}$. Cette figure montre bien que plus on utilise un nombre important de classes (bins) plus l'on se rapproche de la solution analytique décrite par l'équation 5.2.

3. ni la nucléation, ni la croissance hétérogène ne sont considérées

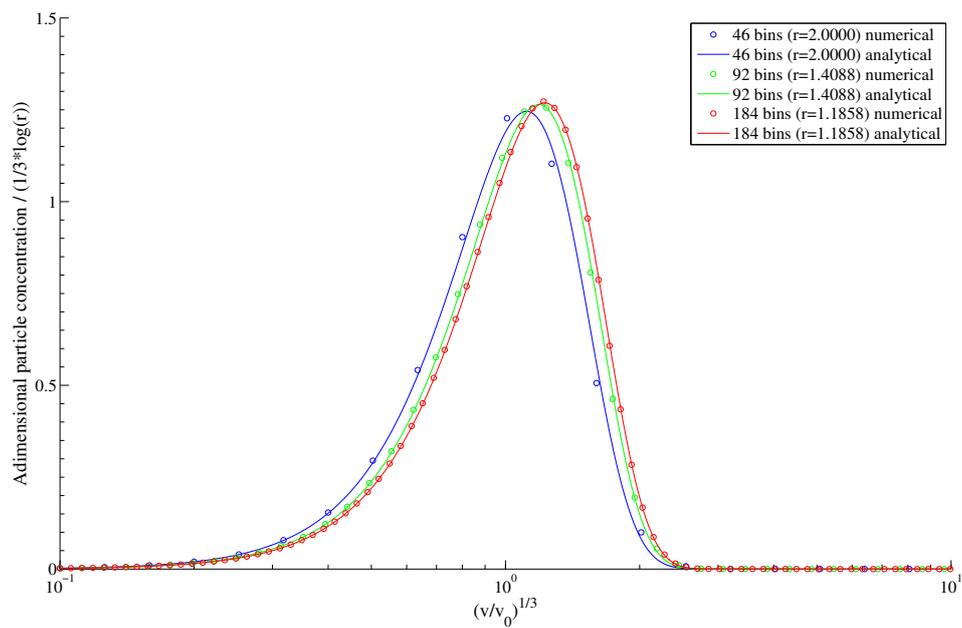


Figure 5.4 – *Comparaison entre modèle analytique et modèle numérique pour différentes discrétisations, à $t = 2s$*

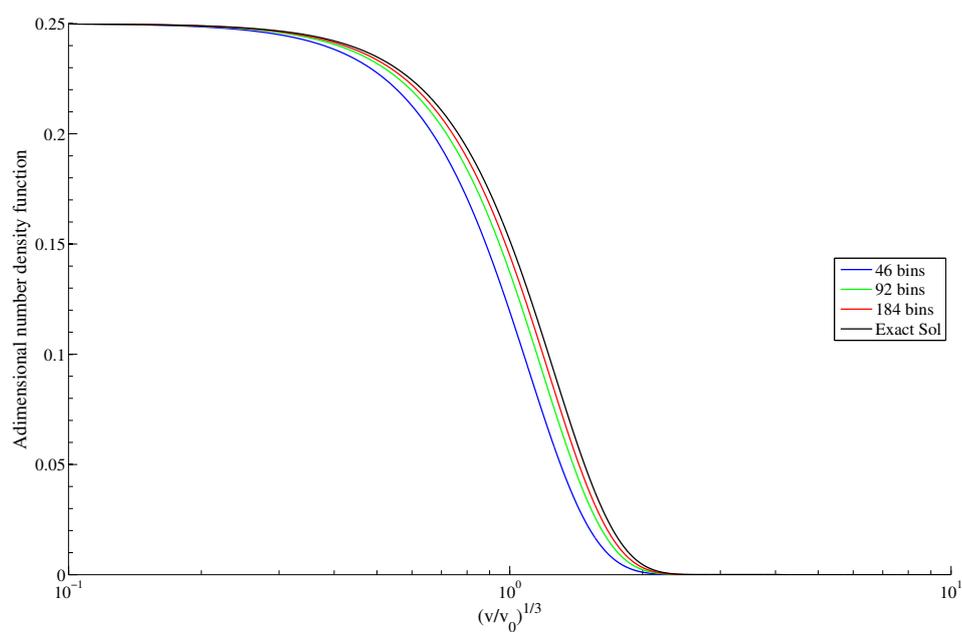


Figure 5.5 – *Convergence du modèle numérique vers le modèle analytique, à $t = 2s$*

Données CHEMKIN

Données thermodynamiques

→ Download ←

```
THERMO ALL
300. 1000. 3500.
N2          N 2          G  300.00  3500.00 1050.00  1
  2.71287897e+00 1.90359754e-03-8.54297556e-07 1.84170938e-10-1.54715988e-14  2
-8.40225273e+02 7.15926558e+00 3.85321336e+00-2.44053349e-03 5.35160392e-06  3
-3.75608397e-09 9.22684330e-13-1.07969550e+03 1.60217419e+00  4
AR          AR 1          G  300.00  3500.00 1490.00  1
  2.50000000e+00 7.40336223e-15-5.56967416e-18 1.73924876e-21-1.92673709e-25  2
-7.45375000e+02 4.36600000e+00 2.50000000e+00-4.07455160e-15 5.98527266e-18  3
-3.43074982e-21 6.74775716e-25-7.45375000e+02 4.36600000e+00  4
H2          H 2          G  300.00  3500.00 750.00  1
  3.73110902e+00-8.86706214e-04 1.12286897e-06-3.74349782e-10 4.17963674e-14  2
-1.08851547e+03-5.35285855e+00 3.08866003e+00 2.53968841e-03-5.72992027e-06  3
  5.71701843e-09-1.98865970e-12-9.92148124e+02-2.43823459e+00  4
H           H 1          G  300.00  3500.00 1490.00  1
  2.50000000e+00 7.40336223e-15-5.56967416e-18 1.73924876e-21-1.92673709e-25  2
  2.54716200e+04-4.60117600e-01 2.50000000e+00-4.07455160e-15 5.98527266e-18  3
-3.43074982e-21 6.74775716e-25 2.54716200e+04-4.60117600e-01  4
CH4         C 1H 4          G  300.00  3500.00 1070.00  1
-2.82321416e-01 1.42739336e-02-6.77628877e-06 1.55380951e-09-1.39473841e-13  2
-9.36383584e+03 2.03507024e+01 2.85765313e+00 2.53571100e-03 9.67916346e-06  3
-8.69880870e-09 2.25599770e-12-1.00357904e+04 4.98969392e+00  4
CH3         C 1H 3          G  300.00  3500.00 1270.00  1
  2.57723974e+00 6.62601164e-03-2.54906392e-06 4.67320141e-10-3.34867663e-14  2
  1.65488693e+04 6.94195966e+00 3.53327401e+00 3.61488008e-03 1.00739068e-06  3
-1.39958516e-09 3.34014277e-13 1.63060366e+04 2.10113860e+00  4
C2H         C 2H 1          G  300.00  3500.00 1770.00  1
  2.62706056e+00 5.61439161e-03-2.33738366e-06 4.29433761e-10-2.92352464e-14  2
  6.73836200e+04 9.73315238e+00 4.71151838e+00 9.03752455e-04 1.65468342e-06  3
-1.07416966e-09 1.83138118e-13 6.66457220e+04-1.51333448e+00  4
C2H2        C 2H 2          G  300.00  3500.00 970.00  1
  4.61193612e+00 5.01498204e-03-1.65253694e-06 2.49922532e-10-1.30568636e-14  2
  2.56043843e+04-3.75517096e+00 1.83812159e+00 1.64533925e-02-1.93408005e-05  3
  1.24068047e-08-3.14627391e-12 2.61425043e+04 9.54239252e+00  4
C2H3        C 2H 3          G  300.00  3500.00 700.00  1
  7.05094230e-01 1.53761148e-02-8.91788178e-06 2.51340905e-09-2.70561650e-13  2
  3.36189510e+04 1.96531878e+01 2.74606708e+00 3.71341276e-03 1.60736225e-05  3
-2.12880236e-08 8.22995002e-12 3.33332148e+04 1.05346375e+01  4
C2H4        C 2H 4          G  300.00  3500.00 1800.00  1
  4.49333672e+00 1.00335105e-02-3.62601388e-06 5.97613541e-10-3.65481279e-14  2
  3.93220822e+03-3.35192020e+00 2.66161697e-01 1.94272328e-02-1.14541158e-05  3
  3.49691054e-09-4.39228267e-13 5.45399123e+03 1.95264329e+01  4
C2H5        C 2H 5          G  300.00  3500.00 700.00  1
-1.10489358e+00 2.43511913e-02-1.39613152e-05 3.89870297e-09-4.17285120e-13  2
  1.35030749e+04 3.00146907e+01 4.99501831e+00-1.05054480e-02 6.07314834e-05  3
```

-6.72372957e-08	2.49884287e-11	1.26490872e+04	2.76182763e+00					4
C2H6	C	2H	6	G	300.00	3500.00	1800.00	1
4.39373503e+00	1.52684734e-02	-5.82725051e-06	1.10377088e-09	-8.60486537e-14				2
-1.27269866e+04	-3.21997495e+00	-2.74461309e-01	2.56422430e-02	-1.44720586e-05				3
4.30555164e-09	-5.30740425e-13	-1.10464360e+04	2.20452775e+01					4
AC3H4	C	3H	4	G	300.00	4000.00	1400.07	1
.977625145E+01	.530213820E-02	-.370111790E-06	-.302638610E-09	.508958110E-13				2
.195497314E+05	-.307705909E+02	.253983090E+01	.163343700E-01	-.176495000E-05				3
-.464736520E-08	.172913110E-11	.225124300E+05	.993570230E+01					4
NC3H7	C	3H	7	G	300.00	3500.00	1650.00	1
8.44692954e+00	1.52881013e-02	-4.72394213e-06	3.72053769e-10	2.77825399e-14				2
7.24499466e+03	-1.97652064e+01	5.40130268e-01	3.44560996e-02	-2.21493951e-05				3
7.41264082e-09	-1.03897307e-12	9.85423842e+03	2.23400592e+01					4
C3H6	C	3H	6	G	300.00	3500.00	1800.00	1
9.21549195e+00	1.10096151e-02	-2.72165887e-06	1.69301120e-10	1.25058839e-14				2
-2.15028535e+03	-2.75773224e+01	-2.61886761e-01	3.20704567e-02	-2.02723602e-05				3
6.66956086e-09	-8.90307969e-13	1.26157099e+03	2.37162283e+01					4
PC3H4	C	3H	4	G	300.00	3500.00	920.00	1
3.04156590e+00	1.80732925e-02	-9.19849468e-06	2.29161583e-09	-2.25689445e-13				2
2.06214251e+04	7.37493873e+00	1.35943188e+00	2.53869187e-02	-2.11228852e-05				3
1.09324785e-08	-2.57374996e-12	2.09309378e+04	1.53500040e+01					4
AC3H5	PD5/98C	3H	5	0	OG	300.000	3000.000	1
0.65007877E+01	0.14324731E-01	-0.56781632E-05	0.11080801E-08	-0.90363887E-13				2
0.17482449E+05	-0.11243050E+02	0.13631835E+01	0.19813821E-01	0.12497060E-04				3
-0.33355555E-07	0.15846571E-10	0.19245629E+05	0.17173214E+02					4
C4H4	C	4H	4	G	300.00	3500.00	1190.00	1
6.36293592e+00	1.66610000e-02	-7.54220850e-06	1.59521425e-09	-1.28415834e-13				2
3.13137240e+04	-8.19255288e+00	4.03184847e-01	3.66937767e-02	-3.27936077e-05				3
1.57416564e-08	-3.10035746e-12	3.27321448e+04	2.15965194e+01					4
C4H5	C	4H	5	G	300.00	3500.00	1800.00	1
1.90192654e+01	-1.91794385e-03	4.88814513e-06	-1.91833948e-09	2.24139237e-13				2
3.48592740e+04	-7.70423351e+01	-2.01742307e-01	4.07954066e-02	-3.07063136e-05				3
1.12647934e-08	-1.60685144e-12	4.17788367e+04	2.69857683e+01					4
C4H6	H6W/94C	4H	6	0	OG	300.000	3000.000	1
0.88673134E+01	0.14918670E-01	-0.31548716E-05	-0.41841330E-09	0.15761258E-12				2
0.91338516E+04	-0.23328171E+02	0.11284465E+00	0.34369022E-01	-0.11107392E-04				3
-0.92106660E-08	0.62065179E-11	0.11802270E+05	0.23089996E+02					4
C6H5	C	6H	5	G	300.00	3500.00	1690.00	1
2.37494889e+01	-3.74826288e-03	7.22829016e-06	-2.69927706e-09	3.10032681e-13				2
2.93571719e+04	-1.07010346e+02	-4.30972117e+00	6.26640688e-02	-5.17175663e-05				3
2.05535263e-08	-3.12973113e-12	3.88411849e+04	4.30825907e+01					4
C6H6	C	6H	6	G	300.00	3500.00	1550.00	1
1.57365829e+01	1.24444139e-02	-2.08242468e-06	-1.90555168e-10	5.60938650e-14				2
2.37538837e+03	-6.60380946e+01	-6.33361145e+00	6.93997541e-02	-5.72004958e-05				3
2.35161421e-08	-3.76756698e-12	9.21714860e+03	5.01102066e+01					4
C(S)	121286C	1		S	0273.00	5000.00	1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13				2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04				3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02					4
CB1	121286C	1		S	0300.00	5000.00	1000.00	1

0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4
CB2	121286C	1	S	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4
CB3	121286C	1	S	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4
CB4	121286C	1	S	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4
CB5	121286C	1	S	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4
CB6	121286C	1	S	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.14901664E+01	0.16621256E-02	-0.06687204E-05	0.12908796E-09	-0.09205334E-13	2
-0.07074018E+04	-0.08717785E+02	-0.06705661E+01	0.07181499E-01	-0.05632921E-04	3
0.02142298E-07	-0.04168562E-11	-0.07339498E+03	0.02601595E+02		4

Données de transports

→ Download ←

H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.000	
H	0	145.000	2.050	0.000	0.000	0.000	
CH4	2	141.400	3.746	0.000	2.600	13.000	
CH3	1	144.000	3.800	0.000	0.000	0.000	
C2H	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500	
C2H2	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500	
C2H3	2	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000	
C2H4	2	280.800	3.971	0.000	0.000	1.500	
C2H5	2	252.300	4.302	0.000	0.000	1.500	
C2H6	2	252.300	4.302	0.000	0.000	1.500	
AC3H4	1	252.000	4.760	0.000	0.000	0.000	
NC3H7	2	303.400	4.810	0.000	0.000	1.000	
C3H6	2	307.800	4.140	0.000	0.000	1.000	
PC3H4	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000	
AC3H5	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000	
C4H4	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000	
C4H5	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000	
C4H6	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000	
C6H5	2	468.500	5.230	0.000	10.30	1.000	
C6H6	2	468.500	5.230	0.000	10.30	1.000	
C(S)	0	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000	
CB1	2	464.8	5.29	0.00	10.32	1.000	!benze
CB2	2	630.4	6.18	0.00	16.50	1.000	!napht
CB3	2	772.0	6.96	0.00	38.80	1.000	!phenant
CB4	2	834.9	7.24	0.00	45.00	1.000	!pyrene
CB5	2	833.062	8.087	0.000	0.000	1.000	!bepylene
CB6	2	990.963	8.358	0.000	0.000	1.000	!anthan
N2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000	
AR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000	

Mécanisme réactionnel

→ Download ←

ELEMENTS

O H C N AR

END

SPECIES

H2 H CH4 CH3 C2H

C2H2 C2H3 C2H4 C2H5

C2H6 AC3H4 NC3H7

C3H6 PC3H4 AC3H5 C4H4

C4H5 C4H6 C6H5 C6H6

C(S) AR

END

REACTIONS

```
!=====  
!  
!!  
!=====
```

```
CH4=CH3+H 3.51E+15 0 104000  
CH4+H=CH3+H2 2.25E+04 3 8768  
CH3+CH3=C2H6 1.01E+15 -0.64 0  
C2H6+H=C2H5+H2 5.54E+02 3.5 5174  
C2H6+CH3=C2H5+CH4 0.55 4 8296  
C2H5=C2H4+H 2.00E+13 0 39700  
CH3+CH3=C2H4+H2 1.00E+16 0 32000  
C2H4+CH3=C2H3+CH4 6.62 3.7 9512  
C2H4+CH3=NC3H7 2.00E+11 0 7170  
C2H4+H=C2H3+H2 1.32E+06 2.53 12258  
C2H3=C2H2+H 1.93E+28 -4.783 51123  
CH3+C2H3=C3H6 1.00E+13 0 0  
NC3H7=C3H6+H 1.58E+16 0 38000  
C3H6=AC3H5+H 1.00E+15 0 88000  
AC3H5=C2H2+CH3 1.16E+10 0 43200  
AC3H5=AC3H4+H 5.00E+13 0 35000  
AC3H5+H=AC3H4+H2 1.00E+13 0 0  
C3H6+H=AC3H5+H2 5.00E+13 0 1500  
C2H3+C2H3=C4H6 1.26E+13 0 0  
C2H3+C2H4=C4H6+H 5.00E+11 0 7315  
C2H2+H=C2H+H2 6.02E+13 0 22300  
C2H2+CH3=C2H+CH4 1.81E+11 0 17300  
C4H6+H=C4H5+H2 1.00E+14 0 15000  
C4H5=C4H4+H 1.00E+15 0 41400  
C2H+H=C2H2 1.81E+11 0 0  
C2H3+C2H2=C4H5 1.10E+12 0 4000  
CH3+CH3=C2H5+H 1.80E+12 0 10400  
C4H5+C2H2=>C6H6+H 6.02E+12 0 9000  
C2H4=C2H3+H 1.00E+16 0 108000
```

```

C2H5+C2H2=C2H6+C2H 2.71E+11 0 23400
C2H5+H=C2H6 3.07E+13 0 0
C2H4=C2H2+H2 7.94E+12 0.44 88760
C2H3+H=C2H2+H2 9.64E+13 0 0
C2H2+CH3=PC3H4+H 6.20E+11 0 20000
C3H6=PC3H4+H2 8.00E+12 0.44 81150
C3H6+CH3=AC3H5+CH4 1.58E+12 0 8800
C6H6=6C(S)+3H2 7.50E+04 0 41730
C2H2+C(S)=3C(S)+H2 1.00E+13 0 24028
END

```

Données thermodynamiques T&Twiner

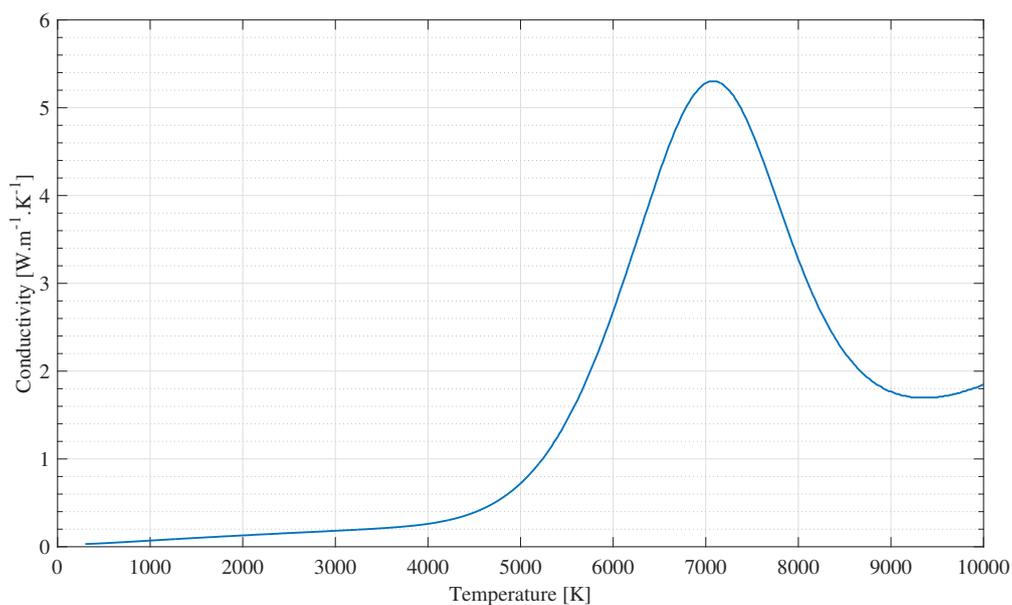


Figure 5.6 – Conductivité de N₂ en fonction de la température, calculée par T&Twiner [21]

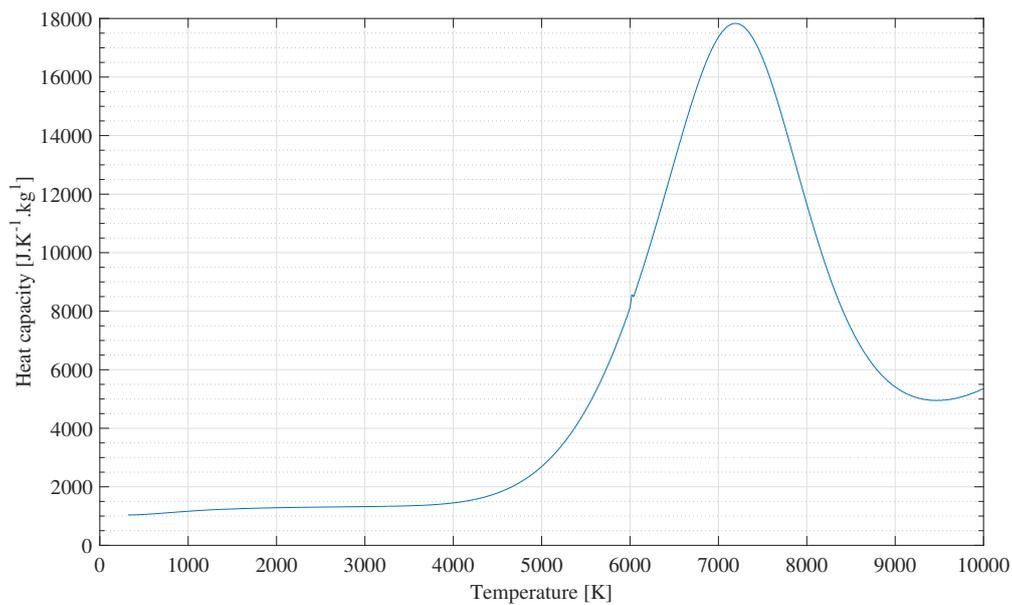


Figure 5.7 – Capacité calorifique massique de N₂ en fonction de la température, calculée par T&Twiner [21]

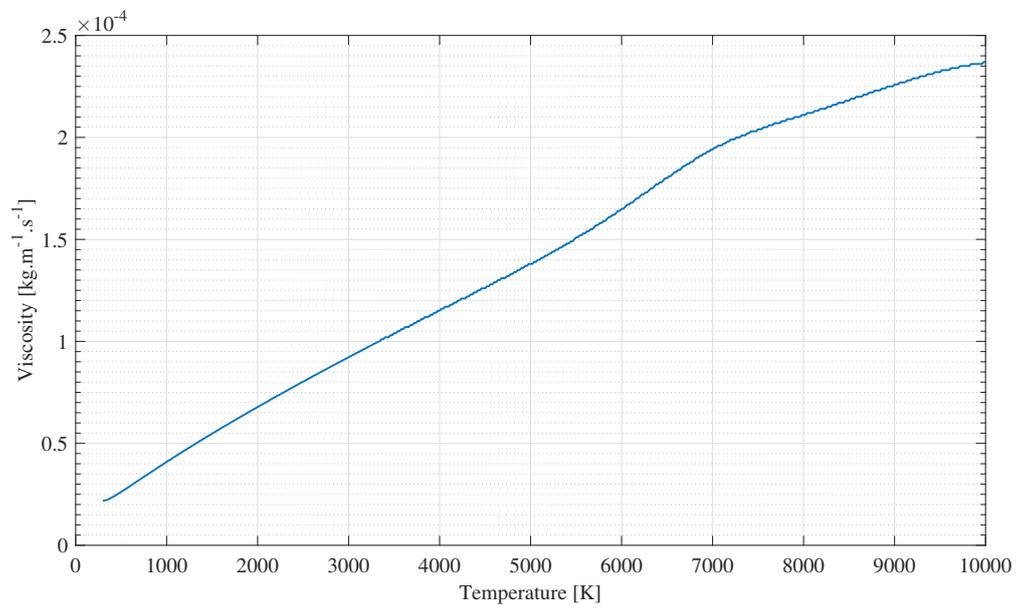


Figure 5.8 – Viscosité de N_2 en fonction de la température, calculée par T&Twinner [21]

Bibliographie

- [1] Heidenre.Rd, W. M. Hess, and L. L. Ban. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1 :1-&, 1968.
- [2] J.B. Donnet. *Carbon Black : Science and Technology, Second Edition*. Taylor & Francis, 1993.
- [3] Monolith. <http://monolithmaterials.com/>, 2016.
- [4] M. Frenklach. Private communication. 2015.
- [5] K. H. Homann. Fullerenes and soot formation - new pathways to large particles in flames. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(18) :2435–2451, 1998.
- [6] Hai Wang. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 :41–67, 2011.
- [7] V. I. Berezkin. Formation of closed carbon particles from fullerene nuclei. *Physics of the Solid State*, 43(5) :967–972, 2001.
- [8] M. Balthasar and M. Frenklach. Monte-carlo simulation of soot particle coagulation and aggregation : the effect of a realistic size distribution. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 :1467–1475, 2005.
- [9] Aamir D. Abid, Joaquin Camacho, David A. Sheen, and Hai Wang. Evolution of soot particle size distribution function in burner-stabilized stagnation n-dodecane-oxygen-argon flames. *Energy & Fuels*, 23 :4286–4294, 2009.
- [10] J. Singh, R. I. A. Patterson, M. Kraft, and H. Wang. Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames. *Combustion and Flame*, 145(1-2) :117–127, 2006.
- [11] Dongping Chen, Jethro Akroyd, Sebastian Mosbach, Daniel Opalka, and Markus Kraft. Solid-liquid transitions in homogenous ovalene, hexabenzocoronene and circumcoronene clusters : A molecular dynamics study. *Combustion and Flame*, 162(2) :486–495, 2015.
- [12] D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen. Gromacs : Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16) :1701–1718, 2005.
- [13] B. Apicella, P. Pre, M. Alfe, A. Ciajolo, V. Gargiulo, C. Russo, A. Tregrossi, D. Deldique, and J. N. Rouzaud. Soot nanostructure evolution in premixed flames by high resolution electron transmission microscopy (hrtem). *Proceedings of the Combustion Institute*, 35 :1895–1902, 2015.
- [14] K. Dewa, K. Ono, A. Watanabe, K. Takahashi, Y. Matsukawa, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, K. Era, T. Aoki, and T. Yamaguchi. Evolution of size distribution and morphology

- of carbon nanoparticles during ethylene pyrolysis. *Combustion and Flame*, 163 :115–121, 2016.
- [15] Bin Zhao, Kei Uchikawa, and Hal Wang. A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :851–860, 2007.
- [16] C. Caliot, G. Flamant, G. Patrianakos, M. Kostoglou, and A. G. Konstandopoulos. Two-dimensional model of methane thermal decomposition reactors with radiative heat transfer and carbon particle growth. *Aiche Journal*, 58(8) :2545–2556, 2012.
- [17] N. A. Fuchs. *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [18] A. Holmen, O. Olsvik, and O. A. Rokstad. Pyrolysis of natural-gas - chemistry and process concepts. *Fuel Processing Technology*, 42(2-3) :249–267, 1995.
- [19] Isabel Deme. *Contribution à la modélisation de l’écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone : Influence du rayonnement des particules de carbone*. Thesis, 2002.
- [20] D. Kashchiev. *Nucleation*. Elsevier Science, 2000.
- [21] T&twinner, 2009.
- [22] E. Kolbert. *The Sixth Extinction : An Unnatural History*. Henry Holt and Company, 2014.
- [23] Gerardo Ceballos, Paul R. Ehrlich, Anthony D. Barnosky, Andrés García, Robert M. Pringle, and Todd M. Palmer. Accelerated modern human-induced species losses : Entering the sixth mass extinction. *Science Advances*, 1(5), 2015.
- [24] Kirsten Korosec. Elon musk : Only a carbon tax will accelerate the world’s exit from fossil fuels. *Fortune*, 2015.
- [25] Greg Ip. The narrow path to a carbon tax. *The Wall Street Journal*, 2015.
- [26] Laurent Fulcheri. Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the co synthesis of carbon black and hydrogen. In *The 14th High-Tech Plasma Processes Conference*, 2016.
- [27] L. Fulcheri. Hdr : Nanostructures de carbone par plasma. *University of Perpignan*, 2003.
- [28] M. Moreno-Couranjou, M. Monthieux, J. Gonzalez-Aguilar, and L. Fulcheri. A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles. *Carbon*, 47(10) :2310–2321, 2009.
- [29] de la santé et de la sécurité du travail Commission des normes, de l’équité. Répertoire toxicologique/noir de carbone. 2009.
- [30] Lucintel. Global carbon black market 2015-2020 : Trends, forecast, and opportunity analysis. 2015.
- [31] L. Fulcheri and Y. Schwob. From methane to hydrogen, carbon-black and water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(3) :197–202, 1995.
- [32] L. Fulcheri, Y. Schwob, and G. Flamant. Comparison between new carbon nanostructures produced by plasma with industrial carbon black grades. *Journal De Physique Iii*, 7(3) :491–503, 1997.
- [33] L. Fulcheri, Y. Schwob, F. Fabry, G. Flamant, L. F. P. Chibante, and D. Laplaze. Fullerene production in a 3-phase ac plasma process. *Carbon*, 38(6) :797–803, 2000.

- [34] International Carbon Black Association. Carbon black user's guide. 2016.
- [35] A. A. Koelmans, M. T. O. Jonker, G. Cornelissen, T. D. Bucheli, P. C. M. Van Noort, and O. Gustafsson. Black carbon : The reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63(3) :365–377, 2006.
- [36] C. M. Long, M. A. Nascarella, and P. A. Valberg. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon : Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, 181 :271–286, 2013.
- [37] Alvin Edward Witt. A preliminary investigation of the formation of carbon black by the pyrolysis of residual fuel oil. 1968.
- [38] F. C. Lockwood and J. E. Vanniekerk. Parametric study of a carbon-black oil furnace. *Combustion and Flame*, 103(1-2) :76–90, 1995.
- [39] James R. Rose. Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel. *United States Patent Office*, (1,352,085), 1920.
- [40] J. Gonzalez-Aguilar, M. Moreno, and L. Fulcheri. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 40(8) :2361–2374, 2007.
- [41] Warren K. ; Lewis. Method of producing carbon black. *US Patent 1536612 A*, 1923.
- [42] H.K. Orbach. Production of carbon black. *Patent US 3,288,696*, 1966.
- [43] B. F. ; Latham. Method for the production of carbon black in a high intensity arc. *Patent US 3,344,051*, 1967.
- [44] Homer M. Bjornson, Geir ; Fox. Plasma preparation of carbon black. *Patent US 3,409,403*, 1968.
- [45] Norman W. Ryan. Production of carbon black using plasma-heated nitrogen. *Patent US 3,420,632*, 1969.
- [46] K. Shakourzadeh Bolouri and J. Amouroux. Reactor design and energy concepts for a plasma process of acetylene black production. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 6(4) :335–348.
- [47] Y. Schwob, F. Fischer, L. Fulcheri, and P. Willemez. Conversion de carbone ou de composes carbonnes dans un plasma, 1994.
- [48] S. Lynum, K. Hox, and J. Hugdahl. Production of carbon black. *Patent WO 9320154*, 1993.
- [49] S. Lynum, K. Haugsten, K. Hox, and J. Hugdahl. Plasma torch device for chemical processes, 1996.
- [50] S. Lynum, K. Hox, K.E. Haugsten, and J. LANGØY. System for the production of carbon black, 1993.
- [51] S. Lynum, K. Hox, and J. Hugdahl. Production of carbon black, 1996.
- [52] S. Lynum, K. Hox, N. Myklebust, and J. Hugdahl. Electrode consumption in plasma torches, 1999.
- [53] S. Lynum, N. Myklebust, and K. Hox. Decomposition of hydrocarbon to carbon black, 2000.

- [54] B. Gaudernack and S. Lynum. Hydrogen from natural gas without release of co₂ to the atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12) :1087–1093, 1998.
- [55] Rattan Lal, Klaus Lorenz, Reinhard F. Hüttel, Bernd Uwe Schneider, and Joachim von Braun. *Recarbonization of the biosphere*. Springer, 2012.
- [56] Gervais ; Merlo-Sosa, Laure ; Soucy. Dodecane decomposition in a radio-frequency (rf) plasma reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2005.
- [57] K. S. Bolouri and J. Amouroux. Reactor design and energy concepts for a plasma process of acetylene black production. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 6(4) :335–348, 1986.
- [58] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, and X. Bourrat. Plasma processing : a step towards the production of new grades of carbon black. *Carbon*, 40(2) :169–176, 2002.
- [59] L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, J. G. Aguilar, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, H. Okuno, and J. C. Charlier. Plasma processing of carbon nanomaterials. *High Temperature Material Processes*, 8(1) :119–138, 2004.
- [60] F. Fabry, G. Flamant, and L. Fulcheri. Carbon black processing by thermal plasma. analysis of the particle formation mechanism. *Chemical Engineering Science*, 56(6) :2123–2132, 2001.
- [61] L. Fulcheri, F. Fabry, S. Takali, and V. Rohani. Three-phase ac arc plasma systems : A review. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(4) :565–585, 2015.
- [62] F. Fabry, B. Ravary, P. Bertrand, J. M. Badie, L. Fulcheri, G. Flamant, and I. Smurov. Temperature distribution in a plasma pilot reactor for carbon black production. *High Temperature Material Processes*, 15(4) :283–291, 2011.
- [63] Benjamin Ravary. *Modélisation thermique et hydrodynamique d’un réacteur plasma triphasé : contribution à la mise au point d’un procédé industriel pour la fabrication de noir de carbone*. Thesis, 1998.
- [64] B. Ravary, L. Fulcheri, J. A. Bakken, G. Flamant, and F. Fabry. Influence of the electromagnetic forces on momentum and heat transfer in a 3-phase ac plasma reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19(1) :69–89, 1999.
- [65] B. Ravary, J. A. Bakken, J. Gonzalez-Aguilar, and L. Fulcheri. Cfd modeling of a plasma reactor for the production of nano-sized carbon materials. *High Temperature Material Processes*, 7(2) :139–144, 2003.
- [66] Christophe Rehmet. *Étude théorique et expérimentale d’une torche plasma triphasée à arcs libres associée à un procédé de gazéification de matière organique*. Thesis, 2013.
- [67] Christophe Rehmet, Vandad Rohani, Francois Cauneau, and Laurent Fulcheri. 3d unsteady state mhd modeling of a 3-phase ac hot graphite electrodes plasma torch. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33(2) :491–515, 2013.
- [68] C. Rehmet, F. Fabry, V. Rohani, F. Cauneau, and L. Fulcheri. Unsteady state analysis of free-burning arcs in a 3-phase ac plasma torch : comparison between parallel and coplanar electrode configurations. *Plasma Sources Science & Technology*, 23(6) :12, 2014.
- [69] L. Fulcheri, F. Fabry, and V. Rohani. The influence of the carbon precursor, carbon feed rate and helium gas flow rate on the synthesis of fullerenes from carbon powder in

- an entrained flow 3-phase ac plasma reactor operating at atmospheric pressure. *Carbon*, 50(12) :4524–4533, 2012.
- [70] J. R. Fincke, R. P. Anderson, T. A. Hyde, and B. A. Detering. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6) :1425–1435, 2002.
- [71] K. S. Kim, J. H. Seo, J. S. Nam, W. T. Ju, and S. H. Hong. Production of hydrogen and carbon black by methane decomposition using dc-rf hybrid thermal plasmas. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 33(2) :813–823, 2005.
- [72] R. Pristavita, N. Y. Mendoza-Gonzalez, J. L. Meunier, and D. Berk. Carbon nanoparticle production by inductively coupled thermal plasmas : Controlling the thermal history of particle nucleation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31(6) :851–866, 2011.
- [73] S. Abanades, J. M. Badie, and G. Flamant. On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis. *High Temperature Material Processes*, 7(1) :43–49, 2003.
- [74] S. Abanades and G. Flamant. Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11) :1508–1515, 2007.
- [75] S. Rodat, S. Abanades, and G. Flamant. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype. *Solar Energy*, 85(4) :645–652, 2011.
- [76] S. Rodat, S. Abanades, J. L. Sans, and G. Flamant. Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas : development of a 10 kw solar chemical reactor prototype. *Solar Energy*, 83(9) :1599–1610, 2009.
- [77] S. Rodat, S. Abanades, E. Grivei, G. Patrianakos, A. Zygogianni, A. G. Konstandopoulos, and G. Flamant. Characterisation of carbon blacks produced by solar thermal dissociation of methane. *Carbon*, 49(9) :3084–3091, 2011.
- [78] H. B. Zhang, T. F. Cao, and Y. Cheng. Preparation of few-layer graphene nanosheets by radio-frequency induction thermal plasma. *Carbon*, 86 :38–45, 2015.
- [79] D. L. Sun, F. Wang, R. Y. Hong, and C. R. Xie. Preparation of carbon black via arc discharge plasma enhanced by thermal pyrolysis. *Diamond and Related Materials*, 61 :21–31, 2016.
- [80] C. L. Tien and S. C. Lee. Flame radiation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 8(1) :41–59, 1982.
- [81] K. P. Shine and P. M. D. Forster. The effect of human activity on radiative forcing of climate change : a review of recent developments. *Global and Planetary Change*, 20(4) :205–225, 1999.
- [82] B. Karcher. Aviation-produced aerosols and contrails. *Surveys in Geophysics*, 20(2) :113–167, 1999.
- [83] M. Z. Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409(6821) :695–697, 2001.
- [84] Robert F. Service. Climate change - study fingers soot as a major player in global warming. *Science*, 319(5871) :1745–1745, 2008.

- [85] D. A. Kaden, R. A. Hites, and W. G. Thilly. Mutagenicity of soot and associated polycyclic aromatic-hydrocarbons to salmonella-typhimurium. *Cancer Research*, 39(10) :4152–4159, 1979.
- [86] J. L. Durant, A. L. Lafleur, W. F. Busby, L. L. Donhoffner, B. W. Penman, and C. L. Crespi. Mutagenicity of c(24)h(14)pah in human cells expressing cyp1a1. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 446(1) :1–14, 1999.
- [87] J. ; Prado G. Lahaye. Soot in combustion systems and its toxic properties. *New York and London*, 1981.
- [88] G. Oberdorster, E. Oberdorster, and J. Oberdorster. Nanotoxicology : An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7) :823–839, 2005.
- [89] Ian M. Kennedy. The health effects of combustion-generated aerosols. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :2757–2770, 2007.
- [90] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 - buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [91] V. Ramarozatovo, A. Mansour, M. Razafinimanana, M. Monthieux, F. Valensi, L. Noe, and M. Masquere. Influence of chamber volume in single-walled carbon nanotube synthesis by an electric arc. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 45(34), 2012.
- [92] Russell Whitesides, Alexander C. Kollias, Dominik Domin, Jr. Lester, William A., and Michael Frenklach. Graphene layer growth : Collision of migrating five-member rings. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :539–546, 2007.
- [93] Russell Whitesides, Dominik Domin, Romelia Salomon-Ferrer, Jr. Lester, William A., and Michael Frenklach. Embedded-ring migration on graphene zigzag edge. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :577–583, 2009.
- [94] Kyohei Yoneda, Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, and Edith Botek. Third-order nonlinear optical properties of trigonal, rhombic and bow-tie graphene nanoflakes with strong structural dependence of diradical character. *Chemical Physics Letters*, 480(4-6) :278–283, 2009.
- [95] Z. J. Pan and R. T. Yang. The mechanism of methane formation from the reaction between graphite and hydrogen. *Journal of Catalysis*, 123(1) :206–214, 1990.
- [96] George Porter. Fourth symposium (international) on combustioncarbon formation in the combustion wave. *Symposium (International) on Combustion*, 4(1) :248–252, 1953.
- [97] George Porter. Combustion researches and reviews. pages 108–124, 1955.
- [98] A. Thomas. Carbon formation in flames. *Combustion and Flame*, 6 :46–62, 1962.
- [99] C.F. Palmer, H. B. ; Cullis. The formation of carbon from gases. *Chemistry and Physics of Carbon*, page 60, 1965.
- [100] K. H. Homann and H. Gg. Wagner. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames. *Symposium (International) on Combustion*, 11(1) :371 – 379, 1967.
- [101] Crittend.Bd and R. Long. Formation of polycyclic aromatics in rich premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 20(3) :359–368, 1973.

- [102] A. Ciajolo, A. Tregrossi, R. Barbella, R. Ragucci, B. Apicella, and M. De Joannon. The relation between ultraviolet-excited fluorescence spectroscopy and aromatic species formed in rich laminar ethylene flames. *Combustion and Flame*, 125(4) :1225–1229, 2001.
- [103] H. Richter and J. B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6) :565–608, 2000.
- [104] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics : Laminar premixed flames of c-2 hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 121(1-2) :122–136, 2000.
- [105] M. Frenklach. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11) :2028–2037, 2002.
- [106] M. Frenklach and J. Warnatz. Detailed modeling of pah profiles in a sooting low-pressure acetylene flame. *Combustion Science and Technology*, 51(4-6) :265–283, 1987.
- [107] H. Bockhorn, F. Fetting, and H. W. Wenz. Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 87(11) :1067–1073, 1983.
- [108] M. B. Colket. Pyrolysis of c6h6. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 191 :40–FUEL, 1986.
- [109] P. R. Westmoreland, A. M. Dean, J. B. Howard, and J. P. Longwell. Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *Journal of Physical Chemistry*, 93(25) :8171–8180, 1989.
- [110] J. A. Miller and C. F. Melius. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic-compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and Flame*, 91(1) :21–39, 1992.
- [111] M. Frenklach and K. E. Spear. Growth-mechanism of vapor-deposited diamond. *Journal of Materials Research*, 3(1) :133–140, 1988.
- [112] S. E. Stein and A. Fahr. High-temperature stabilities of hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 89(17) :3714–3725, 1985.
- [113] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, and S. M. Senkan. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the c5h5 cyclopentadienyl moiety. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, Vols 1 and 2*, pages 685–692, 1996.
- [114] A. M. Dean. Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry*, 94(4) :1432–1439, 1990.
- [115] A. Kazakov, H. Wang, and M. Frenklach. Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar. *Combustion and Flame*, 100(1-2) :111–120, 1995.
- [116] Jesen. Prediction of soot formation rates : a new approach. *Proc Roy Soc London*, page 21, 1974.
- [117] M. Frenklach and H. Wang. Detailed surface and gas-phase chemical-kinetics of diamond deposition. *Physical Review B*, 43(2) :1520–1545, 1991.

- [118] A. M. Mebel and V. V. Kislov. Can the $c_5h_5 + c_5h_5 \rightarrow c_{10}h_{10} \rightarrow c_{10}h_9 + h/c_{10}h_8 + h_2$ reaction produce naphthalene? an ab initio/rrkm study. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(36) :9825–9833, 2009.
- [119] J. H. Kiefer, L. J. Mizerka, M. R. Patel, and H. C. Wei. A shock-tube investigation of major pathways in the high-temperature pyrolysis of benzene. *Journal of Physical Chemistry*, 89(10) :2013–2019, 1985.
- [120] Matthew E. Law, Phillip R. Westmoreland, Terrill A. Cool, Juan Wang, Nils Hansen, Craig A. Taatjes, and Tina Kasper. Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :565–573, 2007.
- [121] H. Wang and K. Brezinsky. Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(9) :1530–1541, 1998.
- [122] D. M. Matheu, A. M. Dean, J. M. Grenda, and W. H. Green. Mechanism generation with integrated pressure dependence : A new model for methane pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(41) :8552–8565, 2003.
- [123] Bikau Shukla and Mitsuo Koshi. A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(10) :2427–2437, 2010.
- [124] Kun Wang, Stephanie M. Villano, and Anthony M. Dean. Ab initio study of the influence of resonance stabilization on intramolecular ring closure reactions of hydrocarbon radicals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016.
- [125] K. H. Homann. Carbon formation in premixed flames. *Combustion and Flame*, 11(4) :265–&, 1967.
- [126] P. J. Mayo and F. J. Weinberg. Size, charge and number-rate of formation of carbon particles in flames subjected to electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 319(1538) :351–&, 1970.
- [127] Wersborg B. L. ; Howard J.B. ; Williams G.C. Fourteenth syrup. on combust. *Inter*, 1973.
- [128] H. F. Calcote. Mechanisms of soot nucleation in flames - a critical-review. *Combustion and Flame*, 42(3) :215–242, 1981.
- [129] H. F. ;Gill R.J. Calcote. Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism. *Soot formation in combustion : mechanisms and models*, 1994.
- [130] R. D. Kern, H. J. Singh, and K. Xie. Identification of chemi-ions formed by reactions of deuterated fuels in the reflected shock zone. *Journal of Physical Chemistry*, 94(8) :3333–3335, 1990.
- [131] Miroslaw Dors, Helena Nowakowska, Mariusz Jasinski, and Jerzy Mizeraczyk. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(2) :313–326, 2014.
- [132] S. Abanades, S. Tescari, S. Rodat, and G. Flamant. Natural gas pyrolysis in double-walled reactor tubes using thermal plasma or concentrated solar radiation as external heating source. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(1) :1–8, 2009.
- [133] H. Richter, S. Granata, W. H. Green, and J. B. Howard. Detailed modeling of pah and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 :1397–1405, 2005.

- [134] M. Frenklach. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11) :2028–2037, 2002.
- [135] J. Lahaye and G. Prado. Formation of carbon particles from a gas phase : Nucleation phenomenon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3(4) :473–481, 1974.
- [136] P. D. Teini, D. M. A. Karwat, and A. Atreya. Observations of nascent soot : Molecular deposition and particle morphology. *Combustion and Flame*, 158(10) :2045–2055, 2011.
- [137] Maria L. Botero, Erin M. Adkins, Silvia Gonzalez-Calera, Houston Miller, and Markus Kraft. Pah structure analysis of soot in a non-premixed flame using high-resolution transmission electron microscopy and optical band gap analysis. *Combustion and Flame*, 164 :250–258, 2016.
- [138] Aamir D. Abid, Nicholas Heinz, Erik D. Tolmachoff, Denis J. Phares, Charles S. Campbell, and Hai Wang. On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon flames. *Combustion and Flame*, 154(4) :775–788, 2008.
- [139] K. Ono, Y. Matsukawa, K. Dewa, A. Watanabe, K. Takahashi, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, K. Era, T. Aoki, and T. Yamaguchi. Formation mechanisms of soot from high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 162(6) :2670–2678, 2015.
- [140] N. Hansen, T. Kasper, S. J. Klippenstein, P. R. Westmoreland, M. E. Law, C. A. Taatjes, K. Kohse-Hoinghaus, J. Wang, and T. A. Cool. Initial steps of aromatic ring formation in a laminar premixed fuel-rich cyclopentene flame. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(19) :4081–4092, 2007.
- [141] N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, and K. Kohse-Hoinghaus. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2) :168–191, 2009.
- [142] Yuyang Li, Lidong Zhang, Zhenyu Tian, Tao Yuan, Kuiwen Zhang, Bin Yang, and Fei Qi. Investigation of the rich premixed laminar acetylene/oxygen/argon flame : Comprehensive flame structure and special concerns of polyynes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :1293–1300, 2009.
- [143] B. Oktem, M. P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, and M. V. Johnston. Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame. *Combustion and Flame*, 142(4) :364–373, 2005.
- [144] Bonne U ; Homann K.H. ; Wagner H.G. Carbon formation in premixed flames. tenth symposium (international) on combustion, the combustion institute, pittsburgh. page 9, 1965.
- [145] M. Frenklach, D. W. Clary, T. Yuan, W. C. Gardiner, and S. E. Stein. Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures. *Combustion Science and Technology*, 50(1-3) :79–115, 1986.
- [146] R. Becker and W. Doring. Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour. *Annalen Der Physik*, 24(8) :719–752, 1935.
- [147] J. B. Zeldovich. On the theory of new phase formation, cavitation. *Acta Physicochimica Urss*, 18(1) :1–22, 1943.
- [148] J. Lahaye. Particulate carbon from the gas-phase. *Carbon*, 30(3) :309–314, 1992.

- [149] Michael Frenklach and Hai Wang. *Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation*, pages 165–192. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [150] D. Ugarte. High-temperature behavior of fullerene black. *Carbon*, 32(7) :1245–1248, 1994.
- [151] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, and K. Iimura. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92(5) :2783–2788, 2002.
- [152] C. D. Lagally, C. C. O. Reynolds, A. P. Grieshop, M. Kandlikar, and S. N. Rogak. Carbon nanotube and fullerene emissions from spark-ignited engines. *Aerosol Science and Technology*, 46(2) :156–164, 2012.
- [153] V. Z. Baldissarelli, L. O. D. Benetoli, F. A. Cassini, I. G. de Souza, and N. A. Debacher. Plasma-assisted production of carbon black and carbon nanotubes from methane by thermal plasma reform. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(1) :126–132, 2014.
- [154] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley. Reactivity of large carbon clusters - spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *Journal of Physical Chemistry*, 90(4) :525–528, 1986.
- [155] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, and M. E. Johnson. Fullerenes c60 and c70 in flames. *Nature*, 352(6331) :139–141, 1991.
- [156] J. B. Howard, J. T. McKinnon, M. E. Johnson, Y. Makarovskiy, and A. L. Lafleur. Production of c-60 and c-70 fullerenes in benzene oxygen flames. *Journal of Physical Chemistry*, 96(16) :6657–6662, 1992.
- [157] W. J. Grieco, J. B. Howard, L. C. Rainey, and J. B. Vander Sande. Fullerenic carbon in combustion-generated soot. *Carbon*, 38(4) :597–614, 2000.
- [158] Jack B. Howard, K. Das Chowdhury, and John B. Vander Sande. Carbon shells in flames. *Nature*, 370(6491) :603–603, 1994.
- [159] K. Das ; Howard J.B. Chowdhury. Fullerenic nanostructures in flames. *J Mater Res*, 1996.
- [160] T. Baum, S. Löffler, P. Löffler, P. Weilmunster, and K. H. Homann. Fullerene ions and their relation to pah and soot in low-pressure hydrocarbon flames. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 96(7) :841–857, 1992.
- [161] M. Bachmann, J. Griesheimer, and K. H. Homann. The formation of c-60 and its precursors in naphthalene flames. *Chemical Physics Letters*, 223(5-6) :506–510, 1994.
- [162] M. Bachmann, W. Wiese, and K. H. Homann. Fullerenes versus soot in benzene flames. *Combustion and Flame*, 101(4) :548–550, 1995.
- [163] Bin Yang, Yuyang Li, Lixia Wei, Chaoqun Huang, Jing Wang, Zhenyu Tian, Rui Yang, Liusi Sheng, Yunwu Zhang, and Fei Qi. An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 :555–563, 2007.
- [164] Yuyang Li, Zhenyu Tian, Lidong Zhang, Tao Yuan, Kuiwen Zhang, Bin Yang, and Fei Qi. An experimental study of the rich premixed ethylbenzene flame at low pressure. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :647–655, 2009.

- [165] B. Zhao, Z. W. Yang, J. J. Wang, M. V. Johnston, and H. Wang. Analysis of soot nanoparticles in a laminar premixed ethylene flame by scanning mobility particle sizer. *Aerosol Science and Technology*, 37(8) :611–620, 2003.
- [166] B. Zhao, Z. W. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar, and M. Kraft. Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame. *Combustion and Flame*, 133(1-2) :173–188, 2003.
- [167] Aamir D. Abid, Joaquin Camacho, David A. Sheen, and Hai Wang. Quantitative measurement of soot particle size distribution in premixed flames - the burner-stabilized stagnation flame approach. *Combustion and Flame*, 156(10) :1862–1870, 2009.
- [168] J. Happold, H. H. Grotheer, and M. Aigner. Distinction of gaseous soot precursor molecules and soot precursor particles through photoionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(7) :1247–1254, 2007.
- [169] Jennifer D. Herdman, Blair C. Connelly, Mitchell D. Smooke, Marshall B. Long, and J. Houston Miller. A comparison of raman signatures and laser-induced incandescence with direct numerical simulation of soot growth in non-premixed ethylene/air flames. *Carbon*, 49(15) :5298–5311, 2011.
- [170] C. A. Schuetz and M. Frenklach. Nucleation of soot : Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 :2307–2314, 2002.
- [171] Jennifer D. Herdman and J. Houston Miller. Intermolecular potential calculations for polynuclear aromatic hydrocarbon clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(28) :6249–6256, 2008.
- [172] M. L. Botero, D. P. Chen, S. Gonzalez-Calera, D. Jefferson, and M. Kraft. Hrtm evaluation of soot particles produced by the non-premixed combustion of liquid fuels. *Carbon*, 96 :459–473, 2016.
- [173] H. Richter, T. G. Benish, O. A. Mazzyar, W. H. Green, and J. B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 :2609–2618, 2000.
- [174] C. Allouis, B. Apicella, R. Barbella, F. Beretta, A. Ciajolo, and A. Tregrossi. Monitoring of fuel consumption and aromatics formation in a kerosene spray flame as characterized by fluorescence spectroscopy. *Chemosphere*, 51(10) :1097–1102, 2003.
- [175] A. Violi, A. Kubota, T. N. Truong, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, and A. F. Sarofim. A fully, integrated kinetic monte carlo/molecular dynamics approach for the simulation of soot precursor growth. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 :2343–2349, 2002.
- [176] A. Violi, A. F. Sarofim, and G. A. Voth. Kinetic monte carlo molecular dynamics approach to model soot inception. *Combustion Science and Technology*, 176(5-6) :991–1005, 2004.
- [177] B. Hajgato, D. Szieberth, P. Geerlings, F. De Proft, and M. S. Deleuze. A benchmark theoretical study of the electronic ground state and of the singlet-triplet split of benzene and linear acenes. *Journal of Chemical Physics*, 131(22), 2009.
- [178] P. Rivero, C. A. Jimenez-Hoyos, and G. E. Scuseria. Entanglement and polyradical character of polycyclic aromatic hydrocarbons predicted by projected hartree-fock theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(42) :12750–12758, 2013.

- [179] Masayoshi Nakano, Hiroshi Nagai, Hitoshi Fukui, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, and Edith Botek. Theoretical study of third-order nonlinear optical properties in square nanographenes with open-shell singlet ground states. *Chemical Physics Letters*, 467(1-3) :120–125, 2008.
- [180] Michael R. Philpott, Fanica Cimpoesu, and Yoshiyuki Kawazoe. Bonding and magnetism in high symmetry nano-sized graphene molecules : Linear acenes $c_{4m+2}h_{2m+4}$ ($m=2,\dots,25$); zigzag hexangulenes $c_{6m}h_{2m}$ ($m=2,\dots,10$); crenelated hexangulenes $c_{6(3m^2-2m+1)}h_{6(2m-1)}$ ($m=2,\dots,6$); zigzag triangulenes $c_{m^2+4m+1}h_{6m}$ ($m=2,\dots,15$). *Materials Transactions*, 49(11) :2448–2456, 2008.
- [181] De-en Jiang and Sheng Dai. Electronic ground state of higher acenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(2) :332–335, 2008.
- [182] Hiroshi Nagai, Masayoshi Nakano, Kyohei Yoneda, Hitoshi Fukui, Takuya Minami, Sean Bonness, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, and Edith Botek. Theoretical study on third-order nonlinear optical properties in hexagonal graphene nanoflakes : Edge shape effect. *Chemical Physics Letters*, 477(4-6) :355–359, 2009.
- [183] Hiroshi Nagai, Masayoshi Nakano, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Edith Botek, and Benoit Champagne. Signature of multiradical character in second hyperpolarizabilities of rectangular graphene nanoflakes. *Chemical Physics Letters*, 489(4-6) :212–218, 2010.
- [184] M. Melle-Franco. Uthrene, a radically new molecule? *Chemical Communications*, 51(25) :5387–5390, 2015.
- [185] Masayoshi Nakano, Suguru Ohta, Kazuya Tokushima, Ryohei Kishi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, Edith Botek, and Hideaki Takahashi. First and second hyperpolarizabilities of donor-acceptor disubstituted diphenalenyl radical systems. *Chemical Physics Letters*, 443(1-3) :95–101, 2007.
- [186] Andrea D’Anna. Combustion-formed nanoparticles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :593–613, 2009.
- [187] G. Blanquart and H. Pitsch. Analyzing the effects of temperature on soot formation with a joint volume-surface-hydrogen model. *Combustion and Flame*, 156(8) :1614–1626, 2009.
- [188] B. S. Haynes and H. G. Wagner. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4) :229–273, 1981.
- [189] P. A. Tesner, Snegirio.Td, and V. G. Knorre. Kinetics of dispersed carbon formation. *Combustion and Flame*, 17(2) :253–&, 1971.
- [190] S. J. Harris and A. M. Weiner. Surface growth of soot particles in premixed ethylene air flames. *Combustion Science and Technology*, 31(3-4) :155–167, 1983.
- [191] Jeremy P. Cain, Paul L. Gassman, Hai Wang, and Alexander Laskin. Micro-ftir study of soot chemical composition-evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(20) :5206–5218, 2010.
- [192] H. B. Zhang, D. Y. Hou, C. K. Law, and X. Q. You. Role of carbon-addition and hydrogen-migration reactions in soot surface growth. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(5) :683–689, 2016.

- [193] C. Saggese, S. Ferrario, J. Camacho, A. Cuoci, A. Frassoldati, E. Ranzi, H. Wang, and T. Faravelli. Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame. *Combustion and Flame*, 162(9) :3356–3369, 2015.
- [194] P. Mitchell and M. Frenklach. Particle aggregation with simultaneous surface growth. *Physical Review E*, 67(6), 2003.
- [195] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core-shell internal nanostructure of soot - a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100 :508–536, 2016.
- [196] Dongping Chen, Tim S. Totton, Jethro W. J. Akroyd, Sebastian Mosbach, and Markus Kraft. Size-dependent melting of polycyclic aromatic hydrocarbon nano-clusters : A molecular dynamics study. *Carbon*, 67 :79–91, 2014.
- [197] R. H. Hurt and Y. Hu. Thermodynamics of carbonaceous mesophase. *Carbon*, 37(2) :281–292, 1999.
- [198] R. H. Hurt, G. P. Crawford, and H. S. Shim. Equilibrium nanostructure of primary soot particles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 :2539–2546, 2000.
- [199] Jeremy P. Cain, Joaquin Camacho, Denis J. Phares, Hai Wang, and Alexander Laskin. Evidence of aliphatics in nascent soot particles in premixed ethylene flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 :533–540, 2011.
- [200] Jeremy Cain, Alexander Laskin, Mohammad Reza Kholghy, Murray J. Thomson, and Hai Wang. Molecular characterization of organic content of soot along the centerline of a coflow diffusion flame. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47) :25862–25875, 2014.
- [201] R. A. Dobbins, G. J. Govatzidakis, W. Lu, A. F. Schwartzman, and R. A. Fletcher. Carbonization rate of soot precursor particles. *Combustion Science and Technology*, 121(1-6) :103–121, 1996.
- [202] R. A. Dobbins. Soot inception temperature and the carbonization rate of precursor particles. *Combustion and Flame*, 130(3) :204–214, 2002.
- [203] Mohammad Reza Kholghy, Jason Weingarten, and Murray John Thomson. A study of the effects of the ester moiety on soot formation and species concentrations in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for b100 biodiesel. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35 :905–912, 2015.
- [204] M. Alfe, B. Apicella, J. N. Rouzaud, A. Tregrossi, and A. Ciajolo. The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames. *Combustion and Flame*, 157(10) :1959–1965, 2010.
- [205] Tim S. Totton, Dwaipayan Chakrabarti, Alston J. Misquitta, Markus Sander, David J. Wales, and Markus Kraft. Modelling the internal structure of nascent soot particles. *Combustion and Flame*, 157(5) :909–914, 2010.
- [206] C. J. Dasch. The decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation. *Combustion and Flame*, 61(3) :219–225, 1985.
- [207] G. Basile, A. Rolando, A. D’Alessio, A. D’Anna, and P. Minutolo. Coagulation and carbonization processes in slightly sooting premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 :2391–2397, 2002.

- [208] Xerxes Lopez-Yglesias, Paul E. Schrader, and Hope A. Michelsen. Soot maturity and absorption cross sections. *Journal of Aerosol Science*, 75 :43–64, 2014.
- [209] A. Kazakov and M. Frenklach. Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation : Implementation with the method of moments and application to high-pressure laminar premixed flames. *Combustion and Flame*, 114(3-4) :484–501, 1998.
- [210] Ryo Watanabe, Tomoyuki Shindoh, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Takatoshi Miura, Katsuya Nishiwaki, Hiroshi Yamada, Okiteru Fukuda, and Togo Yamaguchi. A numerical investigation of the factors influencing the aggregate shape of carbon black from the furnace process. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 43(2) :150–157, 2010.
- [211] Kiminori Ono, Yoshiya Matsukawa, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Koki Era, Takayuki Aoki, and Togo Yamaguchi. Monte carlo simulation for morphology of nanoparticles and particle size distributions : comparison of the cluster-cluster aggregation model with the sectional method. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(6), 2015.
- [212] Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood, and M. J. Thomson. Modeling of soot aggregate formation and size distribution in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame with detailed pah chemistry and an advanced sectional aerosol dynamics model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 :761–768, 2009.
- [213] S. Salenbauch, A. Cuoci, A. Frassoldati, C. Saggese, T. Faravelli, and C. Hasse. Modeling soot formation in premixed flames using an extended conditional quadrature method of moments. *Combustion and Flame*, 162(6) :2529–2543, 2015.
- [214] C. R. Herd, G. C. McDonald, and W. M. Hess. Morphology of carbon-black aggregates - fractal versus euclidean geometry. *Rubber Chemistry and Technology*, 65(1) :107–129, 1992.
- [215] C. R. Herd, G. C. McDonald, R. E. Smith, and W. M. Hess. The use of skeletonization for the shape classification of carbon-black aggregates. *Rubber Chemistry and Technology*, 66(4) :491–509, 1993.
- [216] A. R. Imre. Artificial fractal dimension obtained by using perimeter-area relationship on digitalized images. *Applied Mathematics and Computation*, 173(1) :443–449, 2006.
- [217] Kiminori Ono, Miki Yanaka, Sho Tanaka, Yasuhiro Saito, Hideyuki Aoki, Okiteru Fukuda, Takayuki Aoki, and Togo Yamaguchi. Influence of furnace temperature and residence time on configurations of carbon black. *Chemical Engineering Journal*, 200 :541–548, 2012.
- [218] Kiminori Ono, Miki Yanaka, Yasuhiro Saito, Hideyuki Aoki, Okiteru Fukuda, Takayuki Aoki, and Togo Yamaguchi. Effect of benzene-acetylene compositions on carbon black configurations produced by benzene pyrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 215 :128–135, 2013.
- [219] Fumihiko Shishido, Hiroshi Hashiguchi, Yohsuke Matsushita, Yoshio Morozumi, Hideyuki Aoki, and Takatoshi Miura. An investigation of primary particle growth and aggregate formation of soot using a numerical model considering the sintering of primary particles. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 33(4) :306–314, 2007.
- [220] C. R. Houska and B. E. Warren. X-ray study of the graphitization of carbon black. *Journal of Applied Physics*, 25(12) :1503–1509, 1954.
- [221] R. L. VanderWal. Onset of carbonization : Spatial location via simultaneous lif-ii and characterization via tem. *Combustion Science and Technology*, 118(4-6) :343–&, 1996.

- [222] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher, and H. C. Chang. The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame. *Combustion and Flame*, 115(3) :285–298, 1998.
- [223] Mohammadreza Kholghy, Meghdad Saffaripour, Christopher Yip, and Murray John Thomson. The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for jet a-1. *Combustion and Flame*, 160(10) :2119–2130, 2013.
- [224] A. S. Feitelberg, J. P. Longwell, and A. F. Sarofim. Metal enhanced soot and pah formation. *Combustion and Flame*, 92(3) :241–253, 1993.
- [225] A. Miller, G. Ahlstrand, D. Kittelson, and M. Zachariah. The fate of metal (fe) during diesel combustion : Morphology, chemistry, and formation pathways of nanoparticles. *Combustion and Flame*, 149(1-2) :129–143, 2007.
- [226] D. G. Nash, N. B. Swanson, W. T. Preston, T. L. B. Yelverton, W. L. Roberts, J. O. L. Wendt, and W. P. Linak. Environmental implications of iron fuel borne catalysts and their effects on diesel particulate formation and composition. *Journal of Aerosol Science*, 58 :50–61, 2013.
- [227] J. Gonzalez-Aguilar, I. Deme, L. Fulcheri, G. Flamant, T. M. Gruenberger, and B. Ravary. Comparison of simple particle-radiation coupling models applied on a plasma black process. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24(4) :603–623, 2004.
- [228] M. Kogan and A. Kogan. Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. i. the unseeded reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11) :1187–1198, 2003.
- [229] A. Kogan, M. Kogan, and S. Barak. Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. ii. room temperature simulation tests of seeded solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12) :1227–1236, 2004.
- [230] A. Kogan, M. Kogan, and S. Barak. Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. iii. fluidization, entrainment and seeding powder particles into a volumetric solar receiver. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(1) :35–43, 2005.
- [231] A. Kogan, M. Israeli, and E. Alcobi. Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. iv. preliminary simulation of a confined tornado flow configuration by computational fluid dynamics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18) :4800–4810, 2007.
- [232] Giorgos Patrianakos, Margaritis Kostoglou, and Athanasios Konstandopoulos. One-dimensional model of solar thermal reactors for the co-production of hydrogen and carbon black from methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1) :189–202, 2011.
- [233] S.K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze : Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford University Press, 2000.
- [234] D. Ramkrishna. *Population Balances : Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. Elsevier Science, 2000.
- [235] Fred Gelbard and John H. Seinfeld. Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78(2) :485–501, 1980.
- [236] Giorgos Patrianakos, Margaritis Kostoglou, and Athanasios G. Konstandopoulos. Effect of seeding on hydrogen and carbon particle production in a 10 mw solar thermal reactor for

- methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21) :16570–16580, 2012.
- [237] S. Rodat, S. Abanades, J. Coulie, and G. Flamant. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, 146(1) :120–127, 2009.
- [238] Maxime Gautier, Vandad Rohani, Laurent Fulcheri, and Juan Pablo Trelles. Influence of temperature and pressure on carbon black size distribution during allothermal cracking of methane. *Aerosol Science and Technology*, 50(1) :26–40, 2016.
- [239] S. K. Friedlander. The behavior of constant rate aerosol reactors. *Aerosol Science and Technology*, 1(1) :3–13, 1982.
- [240] D. R. Warren and J. H. Seinfeld. Nucleation and growth of aerosol from a continuously reinforced vapor. *Aerosol Science and Technology*, 3(2) :135–153, 1984.
- [241] Dale R. Warren and John H. Seinfeld. Prediction of aerosol concentrations resulting from a burst of nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 105(1) :136–142, 1985.
- [242] J. H. Seinfeld, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, and J. B. Cohen. Aerosol growth in a steady-state, continuous flow chamber : Application to studies of secondary aerosol formation. *Aerosol Science and Technology*, 37(9) :728–734, 2003.
- [243] S. E. Pratsinis. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2) :416–427, 1988.
- [244] S. E. Pratsinis. The role of aerosols in materials processing. *Aerosol Science and Technology*, 19(4) :409–410, 1993.
- [245] S. E. Pratsinis, W. H. Zhu, and S. Vemury. The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders. *Powder Technology*, 86(1) :87–93, 1996.
- [246] S. E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(3) :197–219, 1998.
- [247] F. Gelbard and J. H. Seinfeld. Exact solution of the general dynamic equation for aerosol growth by condensation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 68(1) :173–183, 1979.
- [248] R. McGraw. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, 27(2) :255–265, 1997.
- [249] A. Zucca, D. L. Marchisio, M. Vanni, and A. A. Barresi. Validation of bivariate dqmom for nanoparticle processes simulation. *Aiche Journal*, 53(4) :918–931, 2007.
- [250] M. E. Mueller, G. Blanquart, and H. Pitsch. Hybrid method of moments for modeling soot formation and growth. *Combustion and Flame*, 156(6) :1143–1155, 2009.
- [251] M. Shigeta and T. Watanabe. Two-directional nodal model for co-condensation growth of multicomponent nanoparticles in thermal plasma processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5-6) :1022–1037, 2009.
- [252] V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, P. Sanibondi, and M. Shigeta. A two-dimensional nodal model with turbulent effects for the synthesis of si nano-particles by inductively coupled thermal plasmas. *Plasma Sources Science & Technology*, 21(2) :12, 2012.
- [253] D. Trommer, D. Hirsch, and A. Steinfeld. Kinetic investigation of the thermal decomposition of ch₄ by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(6) :627–633, 2004.

- [254] J. Gonzalez-Aguilar, I. Deme, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, F. Fabry, G. Flamant, and B. Ravary. 3d modelling of carbon black formation and particle radiation during methane cracking by thermal plasma. *High Temperature Material Processes*, 7(1) :51–56, 2003.
- [255] M. F. Modest. Radiative heat transfer, 3rd edition. *Radiative Heat Transfer, 3rd Edition*, pages 1–882, 2013.
- [256] Craig F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [257] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley, 2007.
- [258] C. Caliot, S. Abanades, A. Soufiani, and G. Flamant. Effects of non-gray thermal radiation on the heating of a methane laminar flow at high temperature (vol 88, pg 617, 2009). *Fuel*, 89(1) :262–262, 2010.
- [259] M. Y. Perrin and A. Soufiani. Approximate radiative properties of methane at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 103(1) :3–13, 2007.
- [260] K. M. Leung, R. P. Lindstedt, and W. P. Jones. A simplified reaction-mechanism for soot formation in nonpremixed flames. *Combustion and Flame*, 87(3-4) :289–305, 1991.
- [261] M. S. Khan and B. L. Crynes. Survey of recent methane pyrolysis literature - a survey of methane pyrolysis data is presented and discussed. *Industrial and Engineering Chemistry*, 62(10) :54–&, 1970.
- [262] E. K. Lee, S. Y. Lee, G. Y. Han, B. K. Lee, T. J. Lee, J. H. Jun, and K. J. Yoon. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for co₂-free hydrogen production. *Carbon*, 42(12-13) :2641–2648.
- [263] H. B. Palmer, J. Lahaye, and K. C. Hou. On kinetics mechanism of thermal decomposition of methane in a flow system. *Journal of Physical Chemistry*, 72(1) :348–&, 1968.
- [264] C. J. Chen, M. H. Back, and R. A. Back. Thermal-decomposition of methane .1. kinetics of primary decomposition to c₂h₆ + h₂ - rate constant for homogeneous unimolecular dissociation of methane and its pressure-dependence. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 53(23) :3580–3590, 1975.
- [265] C. J. Chen, M. H. Back, and R. A. Back. Mechanism of thermal decomposition of methane. *Acs Symposium Series*, (32) :1–16, 1976.
- [266] C. J. Chen, M. H. Back, and R. A. Back. Thermal-decomposition of methane .3. methyl radical exchange in ch₄-cd₄ mixtures. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 55(10) :1624–1628, 1977.
- [267] J. M. Roscoe and M. J. Thompson. Thermal-decomposition of methane - auto-catalysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 17(9) :967–990, 1985.
- [268] F. Billaud, C. Gueret, and J. Weill. Thermal-decomposition of pure methane at 1263-k - experiments and mechanistic modeling. *Thermochimica Acta*, 211 :303–322, 1992.
- [269] G. Fau, N. Gascoin, P. Gillard, and J. Steelant. Methane pyrolysis : Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 :1–9, 2013.

- [270] N. A. Eaves, S. B. Dworkin, and M. J. Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35 :1787–1794, 2015.
- [271] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, and C. K. Law. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4) :468–501, 2012.
- [272] S. L. Girshick and C. P. Chiu. Kinetic nucleation theory - a new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *Journal of Chemical Physics*, 93(2) :1273–1277, 1990.
- [273] M. J. Hounslow, R. L. Ryall, and V. R. Marshall. A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. *AIChE Journal*, 34(11) :1821–1832, 1988.

Nomenclature

Symboles latins

a_m	Facteur de pondération d'émission du m ^{ème} corps gris	[<i>N.D.</i>]
$c_{p,k}$	Capacité calorifique de l'espèce k	[<i>J.K</i> ⁻¹]
D_{CH_4}	Coefficient de diffusion du méthane	[<i>m</i> ² . <i>s</i> ⁻¹]
d_i	Diamètre des particules de la classe i	[<i>m</i>]
D_j	Coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse j	[<i>m</i> ² . <i>s</i> ⁻¹]
$D_{k,l}$	Coefficient binaire de diffusion du système $k-l$	[<i>m</i> ² . <i>s</i> ⁻¹]
$D_p(V)$	Coefficient de diffusion des particules de carbone	[<i>m</i> ² . <i>s</i> ⁻¹]
$D_{p,i}$	Coefficient de diffusion des particules de classe i	[<i>m</i> ² . <i>s</i> ⁻¹]
E	Ènergie totale	[<i>J.kg</i> ⁻¹]
$E_{A,het}$	Ènergie d'activation des réactions hétérogènes	[<i>J.mol</i> ⁻¹]
$E_{A,hom}$	Ènergie d'activation de la réaction homogène	[<i>J.mol</i> ⁻¹]
g_i	Diamètre de sphère absorbante de Fuchs	[<i>m</i>]
G	Taux de condensation hétérogène	[<i>m</i> ³ . <i>s</i> ⁻¹]
$h_{CH_4,i}$	Coefficient de diffusion massique du méthane	[<i>m.s</i> ⁻¹]
$H_{het,i}$	Taux de croissance par condensation d'une particule i	[<i>s</i> ⁻¹]
h_j	Enthalpie de formation de l'espèce j	[<i>J.kg</i> ⁻¹]
I	Taux de nucléation dans la PBE	[<i>#.m</i> ⁻³ . <i>m</i> ⁻³ . <i>s</i> ⁻¹]
I_m	Radiance	[<i>W.m</i> ⁻² . <i>sr</i> ⁻¹]
\mathbf{J}_j	Flux massique de diffusion de l'espèce j	[<i>kg.m</i> ⁻² . <i>s</i> ⁻¹]
k_b	Constante de Boltzmann	[<i>K.T</i> ⁻¹]
k_c	Conductivité thermique du carbone solide	[<i>W.m</i> ⁻¹ . <i>K</i> ⁻¹]
k_{eff}	Conductivité thermique efficace	[<i>W.m</i> ⁻¹ . <i>K</i> ⁻¹]
k_{gas}	Conductivité thermique de la phase gazeuse seule	[<i>W.m</i> ⁻¹ . <i>K</i> ⁻¹]
$k_{het,0}$	Paramètre cinétique de réaction hétérogène	[<i>m.s</i> ⁻¹]
$k_{hom,0}$	Paramètre cinétique de réaction homogène	[<i>s</i> ⁻¹]
$Kn_{p,i}$	Nombre de Knudsen pour une particule de classe i	[<i>N.D.</i>]
M	Nombre de classe	[<i>N.D.</i>]
M_C	Masse molaire du carbone	[<i>kg.mol</i> ⁻¹]
M_{CH_4}	Masse molaire du méthane	[<i>kg.mol</i> ⁻¹]
M_k	Masse molaire de l'espèce k	[<i>kg.mol</i> ⁻¹]
$n(V, t)$	Fonction densité de nombre	[<i>#.m</i> ⁻³ . <i>m</i> ⁻³]
N_A	Nombre d'Avogadro	[<i>#.mol</i> ⁻¹]
N_i	Concentration particulaire de la classe i	[<i>#.m</i> ⁻³]
$nspec$	Nombre d'espèces	[<i>N.D.</i>]
p	Pression	[<i>Pa</i>]
$Q_{abs,i}$	Efficacités d'absorption spectrales	[<i>N.D.</i>]
R	Constante des gaz parfait	[<i>J.K</i> ⁻¹ . <i>mol</i> ⁻¹]

r	Raison de la progression géométrique	[<i>N.D.</i>]
\mathbf{s}	Vecteur directeur unitaire des radiations	[<i>m</i>]
S_{chem}	Terme source en énergie des réactions chimiques	[<i>J.s</i> ⁻¹ . <i>m</i> ⁻³]
s_i	Surface des particules de classe i	[<i>m</i> ²]
$S_{i,coag}$	Terme source de masse pour particules i	[#. <i>m</i> ⁻³]
$S_{j,chem}$	Terme source de masse des réactions chimiques	[<i>kg.s</i> ⁻¹ . <i>m</i> ⁻³]
S_{nuc}	Terme source de nucléation	[<i>kg.s</i> ⁻¹ . <i>m</i> ⁻³]
S_{rad}	Terme source en énergie radiative	[<i>J.s</i> ⁻¹ . <i>m</i> ⁻³]
SCF_i	Facteur correctif de glissement pour particules i	[<i>N.D.</i>]
Sh_{g-p}	Nombre de Sherwood	[<i>N.D.</i>]
T	Température du mélange	[<i>K</i>]
t	Variable temporelle	[<i>s</i>]
T_{wall}	Température de la paroi du réacteur	[<i>K</i>]
$T_{w,max}$	Température maximale de la paroi du réacteur	[<i>K</i>]
\mathbf{u}	Vélocité de l'écoulement	[<i>m.s</i> ⁻¹]
\bar{u}_i	Vélocité thermique moyenne des particules i	[<i>m.s</i> ⁻¹]
V	Volume de la particule	[<i>m</i> ³]
V_i	Volume d'une particule de classe i	[<i>m</i> ³]
x_k	Fraction molaire de l'espèce k	[<i>N.D.</i>]
$Y_{g,j}$	Fraction massique de l'espèce gazeuse j	[<i>N.D.</i>]
<i>Symboles grecs</i>		
$\alpha_{p,i}$	Fraction volumique des particules de classe i	[<i>N.D.</i>]
β	Fréquence de collision pour la coagulation	[<i>m</i> ³ . <i>s</i> ⁻¹]
$\Delta_r H_{het}$	Enthalpie de réaction hétérogène	[<i>J.mol</i> ⁻¹]
δ_D	Fonction Dirac	[<i>N.D.</i>]
$\kappa_{g,m}$	Coefficient d'absorption total des gaz	[<i>m</i> ⁻¹]
κ_m	Coefficient d'absorption du m ^{ème} corps gris	[<i>m</i> ⁻¹]
κ_p	Coefficient d'absorption total des particules	[<i>m</i> ⁻¹]
λ_{CH_4}	Libre parcours moyen d'une molécule de méthane	[<i>m</i>]
λ_g	Libre parcours moyen de toutes les espèces gazeuses	[<i>m</i>]
μ	Viscosité dynamique de la phase gazeuse	[<i>Pa.s</i>]
ν_k	Coefficient stœchiométrique de l'espèce k	[<i>N.D.</i>]
ρ_c	Densité du carbone	[<i>kg.m</i> ⁻³]
ρ_m	Densité de la phase gaz	[<i>kg.m</i> ⁻³]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	[<i>W.m</i> ⁻² <i>K</i> ⁻⁴]

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'un procédé de décarbonation directe du méthane par voie plasma pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène. Ce procédé est particulièrement intéressant dans la contexte d'un mix électrique faiblement carboné en offrant une solution pour diminuer drastiquement les émissions des procédés actuels de production de noir de carbone et d'hydrogène qui comptent parmi les procédés actuels les plus polluants en termes d'émissions de CO_2 . A court terme, la viabilité économique de ce procédé passe par la valorisation simultanée de ces deux produits : noir de carbone et hydrogène. À plus long terme, il pourrait représenter une réelle alternative à la capture et le stockage du CO_2 .

Cette étude a pour but de proposer des méthodes numériques fiables et robustes afin de mieux comprendre, contrôler, voire optimiser les caractéristiques morphologiques des noirs de carbone issus de ce procédé, caractéristiques qui jouent un rôle primordial sur la qualité et les applications des noirs de carbone. Elle traite ainsi de l'évolution de systèmes carbonés en partant du combustible sous sa forme moléculaire jusqu'à la formation de nanoparticules puis de microstructures solides et aborde les phénomènes de nucléation, de croissance chimique, de croissance par coagulation, de maturation et d'agrégation.

Mots Clés

Carbone, Nanoparticules, Nucléation, Croissance, Mécanique des fluides numérique, Plasma

Abstract

This thesis takes part of the development of a direct decarbonation process of methane by plasma to produce both carbon black and hydrogen. This process is particularly interesting in an electrical mix context with low carbon emission. It proffers a solution to reduce drastically CO_2 emissions rejected by the current carbon black and hydrogen ways of production, which are ones of the most polluting industrial processes.

This study aims to develop reliable and robust numerical methods for a better understanding and a greater control of the morphologic features of the carbon black generated. These features play a key role in the quality and applications of the carbon black produced. This research retraces the evolution of the carbon structure from the molecules of the fuel to the formation of nanoparticles and solid microstructures. It tackles different phenomenon such as: nucleation, chemical growth, coagulation, maturity and aggregation.

Numerical tools and methods were developed thereby and enable to simulate carbon particle formation. They were successfully implemented in a commercial CFD software. Eventually numerical simulation of the plasma process were performed, integrating heat transfers and turbulence.

Keywords

Carbon, Nanoparticles, Nucleation, Growth, Computational Fluid Dynamics modeling, Plasma