



HAL
open science

Mécanismes thermo-oxydatifs et cinétique de dégradation d'un carburant modèle

Soraya Aminane

► **To cite this version:**

Soraya Aminane. Mécanismes thermo-oxydatifs et cinétique de dégradation d'un carburant modèle. Sciences de l'ingénieur [physics]. UNIVERSITE DE PARIS, 2021. Français. NNT : . tel-03552689

HAL Id: tel-03552689

<https://hal.science/tel-03552689v1>

Submitted on 2 Feb 2022

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'ONERA

En co-encadrement avec l'Université de Paris

École doctorale 388 : **Chimie Physique et chimie analytique de Paris Centre**

Mention : **Chimie et énergie**

Mécanismes thermo-oxydatifs et cinétique de dégradation d'un carburant modèle

Présentée par Soraya AMINANE

Dirigée par Lorette SICARD

Soutenance prévue le 16 Mars 2021

Devant un jury composé de :

Rapporteurs :

Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ, Professeure des Universités, Université Lille 1

Dr. Philippe DAGAUT, Directeur de Recherches, Institut ICARE, Université d'Orléans

Examineurs :

Pr. Laurent CATOIRE, Professeur des Universités, ENSTA Paris Tech, Université Paris-Saclay,

Dr. Lorette SICARD, Maître de Conférences, Université de Paris, *Directrice de thèse*

Encadrant de thèse :

Dr. Mickaël SICARD, ONERA

Invités :

Dr. Hélène RODESCHINI, TOTAL

Dr. Mickaël MATRAT, IFP Énergies Nouvelles

Remerciements

Ce travail de recherche a été financé par l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales (ONERA), dans le cadre d'une bourse ONERA au sein de l'unité Chimie des Matériaux énergétiques, Émission et Impact environnemental (CMEI), du Département Multi-Physiques pour l'Énergétique.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Dr. Lorette SICARD, ma directrice de thèse, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ITODYS (CNRS UMR 7086) et dont l'aide fut indispensable pour mener à bien cette thèse. Je la remercie pour sa disponibilité, son écoute et sa bienveillance. Je tiens également à te remercier pour tes précieux conseils et tes critiques plus que constructives, apportées lors de la rédaction de ce manuscrit. Je n'oublie pas ton aide et t'en suis plus que reconnaissante.

Mes plus vifs remerciements sont destinés au Dr. Mickaël SICARD, mon encadrant de thèse à l'ONERA. Je tiens à le remercier pour avoir encadré ma thèse et surtout pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de ces travaux. Ses connaissances, sa rigueur et sa pédagogie ont été pour moi d'un grand support. Je tiens également à le remercier pour avoir mis à ma disposition tous les moyens possibles pour assurer ces travaux de recherche dans des conditions favorables à l'exercice. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, et surtout sa bonne humeur. Merci, pour tous ces rires et ces bons moments passés ensemble. Sois assuré de mon dévouement le plus sincère.

Je profite également de cette occasion pour saluer la complémentarité de mes encadrants dans leur accompagnement. Merci d'avoir confirmé mon appétence pour la recherche. Votre soutien et votre encadrement m'ont permis d'évoluer et de m'améliorer dans cette voie.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Frédéric Ser, chef de l'unité CMEI, pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je le remercie chaleureusement pour les bonnes conditions d'études et pour tous ses encouragements. Merci pour ta gentillesse, ton dévouement et ta transparence. Je suis consciente de la chance d'avoir eu un chef d'unité aussi juste et bienveillant que toi.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres du Jury : le Pr. Véronique Nardello-Rataj, Professeure à l'université de Lille 1, ainsi qu'au Dr. Philippe Dagaut, directeur de recherches à l'institut ICARE et à l'université d'Orléans, pour le temps accordé à la lecture de ce manuscrit et d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier le Pr. Laurent Catoire, Professeur à l'université Paris-Saclay et à l'ENSTA Paris Tech, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineur. Enfin je tiens à remercier le Dr. Hélène Rodeschini, de l'entreprise TOTAL, ainsi que le Dr. Mickaël Matrat, de l'IFP Énergies Nouvelles, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire ITODYS, pour leur accueil, convivial et chaleureux, et tout particulièrement les doctorants : Marine, Brandon, Issam, Ari, Théo, Frédéric, Caroline, Samia. Leur sympathie et l'ambiance amicale à laquelle ils ont contribué ont facilité mon intégration au sein du laboratoire.

Cette aventure n'aurait pu être possible si il n'avait pas régné une aussi bonne ambiance de travail et pour cela je tiens à remercier tous mes collègues de l'unité CMEI, Bruno, Albert, Mélanie, Mathieu, Raphaël, Jean Louis, Duc Minh, pour leur esprit et leur bonne humeur, Jacques pour m'avoir transmis sons sens de la rigueur et pour m'avoir formé sur les différents appareils. Merci également à David et Kenty pour leurs conseils et leur bienveillance, et à Emmanuelle pour sa bonne humeur et pour m'avoir permis d'avoir le matériel informatique nécessaire à la rédaction de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Delphine, pour tous ses bons conseils et ses encouragements, tant sur le plan professionnelle que personnelle. Ton calme devant la tempête a toujours su m'apaiser et me motivé. Encore merci.

Merci à Sohaib, mon stagiaire, sans qui le sérieux n'aurait permis de terminer ses travaux. Je tiens également à remercier mon colloque de bureau Antoine pour tous ses bons délires, sa gentillesse, et surtout d'avoir eu la patience de me supporter ces trois dernières années !

Bien évidemment, je n'oublie pas la team du DMPE, Vivien, Albert, Julien, Thomas, Étienne, Stéphane, Les Mathieu, Samantha, Sandrine, Tassadite. Merci pour votre sympathie et votre bonne humeur.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à tous mes autres collègues onériens, protecteurs, bienveillants, justes et surtout attentionnés : Franck, Éric, Pascal, Patrick, Alaric, sans qui, le dur labeur, dans la bonne humeur, de ces trois dernières années, n'aurait pu être accompli. Merci pour tous ces bons moments, pour vos conseils, et surtout, merci de m'avoir fait grandir.

Je tiens tout particulièrement à remercier Marc, un père adoptif et un ami. Merci pour ton écoute, ton soutien, et ton humour à toute épreuve. Merci pour tes encouragements, ta générosité et ta bienveillance. Merci de m'avoir tant appris et tant donné. Je n'ai pas les mots pour t'exprimer toute ma gratitude et mon respect. Du fond du cœur, un grand merci.

Merci à Yanis, mon collègue de poutine, d'avoir supporté mes parodies, et mes karaokés improvisés. Merci de m'avoir soutenu, malgré tous mes excès de folie musicaux, en particulier ces derniers mois. Saches que les frites de la cantine n'auraient pas eu la même saveur sans toi.

Je remercie également tous mes amis et les personnes non citées, qu'ils trouvent ici toute mon amitié et ma reconnaissance pour leur soutien.

Enfin, je souhaite adresser mon dernier remerciement à la personne la plus importante, sans qui la contribution, n'aurait permis l'aboutissement de ce projet : Sébastien.

Rédiger 400 pages ne suffirait pas, mais je ferai court. Merci d'avoir compris l'importance que ce projet avait à mes yeux. Ces trois dernières années ont parfois été difficiles, mais grâce à toi et à ton soutien sans faille, j'ai pu le concrétiser. Merci de m'avoir écouté, soutenu et motivé. Merci de m'avoir encouragé et surtout d'avoir toujours cru en moi.

Parce que avec toi, tout est possible, je te dédie mon mémoire de thèse en gage de toute mon affection.

Résumé

Mécanismes thermo-oxydatifs et cinétique de dégradation d'un carburant modèle

Résumé :

Le carburéacteur est soumis à des contraintes thermiques pouvant conduire à la formation de dépôts solides dans le système carburant et les injecteurs, menant à un colmatage et leur dysfonctionnement. La stabilité thermique d'un carburant est liée à sa composition chimique et à la présence de dioxygène naturellement dissous mais les mécanismes de dégradation du combustible restent peu détaillés.

L'objectif de cette thèse est de déterminer les mécanismes thermo-oxydatifs du kérosène Jet A-1 afin de proposer un schéma réactionnel applicable aux carburants réels. Cependant, le Jet A-1 est un mélange de plusieurs molécules pouvant réagir différemment au stress thermo-oxydatif. De plus, des interactions entre molécules peuvent se produire. Aussi est-il nécessaire de simplifier l'approche en travaillant sur des molécules-modèles (alcanes linéaires et ramifiés, cyclo-alcanes, mono et di-aromatiques). Celles-ci ont été soumises à l'oxydation (individuellement puis de manière couplée) à l'aide du dispositif PetroOXY. Plusieurs techniques de caractérisation analytiques (CPG, CPG/SM, IRTF, CES, CLHP) et chimiques (indice de peroxyde, d'acide total et teneur en eau) ont permis l'identification et la quantification des produits d'oxydation formés dans les différentes phases. L'apparition d'un gel, probablement un précurseur de dépôts solides, a été détectée, révélant l'influence de la structure et des interactions sur les produits d'oxydation formés. L'intérêt de cette démarche a été de se rapprocher progressivement d'un substitut du kérosène et de déterminer les constantes cinétiques de dégradation, capables d'alimenter les modèles prédictifs de simulation des réactions d'autoxydation.

Mots clefs : Hydrocarbures, molécules modèles, kérosène Jet A-1, stabilité-thermo-oxydative, petroOXY, mécanisme d'autoxydation, cinétique de dégradation.

Abstract

Thermo-oxidative mechanisms and kinetic degradation of a fuel model

Abstract :

The jet fuel operates under a thermal stresses, which can lead to the formation of solid deposits in the fuel system and the injectors, causing them to clog and malfunction. Thermal stability of fuel is related to its chemical composition and the presence of oxygen naturally dissolved in fuel, but the mechanisms of the fuel's degradation are not very detailed.

The aim of this work is to determine the thermo-oxidative mechanisms of the Jet A-1 kerosene, in order to propose a chemical scheme applicable for the real fuels. However, Jet A-1 is a mixture of several molecules, which may react differently to thermo-oxidative stress. In addition, interactions between molecules can happen. Therefore, it is necessary to simplify the approach, by processing model molecules (linear and branched alkanes, cyclo-alkanes, mono and di-aromatics). These were oxidized (individually then coupled) with the PetroOXY device. Several analytical (GC, GC / MS, FTIR, SEC, HPLC) and chemical (peroxide number, total acid number, water content) characterization techniques allowed the identification and quantification of the oxidation products formed in the different phases. The appearance of a gel, probably a precursor of solid deposits, was observed, revealing the influence of the structure and the interactions on the oxidation products formed. The interest of this method has been to progressively approach a surrogate for kerosene, and to determine the degradation kinetic constants, able to feeding the predictive models for the simulation of autoxidation reactions.

Keywords : Hydrocarbons, model molecules, Jet A-1 kerosene, thermo-oxidative stability, petroOXY, autoxydation mechanism, degradation kinetics.

Tables des matières

Remerciements	4
Résumé	7
Abstract	8
Tables des matières	10
Liste des abréviations	16
Liste des symboles	17
Introduction générale	19
- Chapitre I - État de l'art	24
I. Généralités	25
I.1. Le turboréacteur	25
I.1.1. Historique	25
I.1.2. Schéma de principe et fonctionnement d'un turboréacteur	26
I.2. Le carburéacteur	27
I.2.1. Le raffinage	27
I.2.2. Les différents carburéacteurs	27
I.2.3. Spécification du kérosène Jet A-1	29
I.3. Principales problématiques liées à la stabilité d'un carburéacteur	30
I.3.1. Problèmes liés au stockage	30
I.3.2. Problèmes liés à la stabilité thermique du carburéacteur	32
II. Phénomène d'autoxydation : mécanisme et cinétique	34
II.1. Mécanisme d'autoxydation	34
II.1.a. Étape d'initiation	36
II.1.b. Étape de propagation	37
II.1.c. Action des antioxydants	38
II.1.d. Étape de terminaison	38
II.2. Cinétique de dégradation	39
III. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la stabilité thermo-oxydative	42
III.1. Tests dynamiques	42
III.1.a. CRC/Coker	42
III.1.b. Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)	44
III.1.c. Phoenix Rig	45
III.1.d. Near Isothermal Flowing Test Rig (NIFTR)	46
III.2. Tests statiques	47
III.2.a. Quartz Crystal Microbalance (QCM)	47
III.2.b. Rancimat	48
III.2.c. Le PetroOXY	49
IV. Différents paramètres influençant l'oxydation du kérosène	50
IV.1. Implication du dioxygène dissous	50
IV.2. Les conditions thermodynamiques	51
IV.2.a. Influence de la température	51

IV.2.b. Influence de la pression	54
IV.3. Influence des paramètres dépendant du temps.....	54
IV.3.a. Influence du débit de carburant.....	54
IV.3.b. Durée des essais.....	56
IV.4. Nature de la surface de la paroi	57
IV.5. Influence du diamètre du tube.....	58
IV.6. Composition du carburéacteur.....	60
IV.6.a. RH : les espèces hydrocarbonées.....	60
IV.6.b. ROOH : les alkyles hydroperoxydes	60
IV.6.c. Les espèces hétéroatomiques.....	62
IV.6.d. Métaux dissous	65
V- Améliorer la stabilité à l'oxydation du carburéacteur	67
V.1. Les antioxydants : un moyen de réduire l'oxydation du carburant.....	67
V.1.a. Neutralisation des radicaux peroxyde à l'aide d'un additif donneur d'hydrogène	67
V.1.b. Les désactivateurs métalliques (MDA)	69
V.1.c. Agents dispersants.....	70
V.1.d. Combinaison d'additifs.....	71
V.2. Désoxygénation du carburant : méthode pour supprimer O ₂	74
V.2.a. La purge/inertage.....	74
V.2.b. Adsorption du O ₂ à l'aide d'un tamis moléculaire de zéolites.....	75
V.2.c. Combinaison de procédés : Purge + Zéolites.....	75
V.2.d. Les procédés membranaires.....	76
VI. Conclusion du chapitre I	78
Références bibliographiques du chapitre I.....	79
- Chapitre II - Partie expérimentale.....	89
Introduction	90
II.1. Mise en place d'un protocole d'oxydation à l'aide du dispositif PetroOXY.....	91
II.2. Analyse quantitative des phases gazeuse et liquide et détermination des taux de conversion.....	92
II.2.1. Taux de gazéification.....	92
II.2.2. Taux de conversion du dioxygène	92
II.2.3. Taux de conversion de la molécule hydrocarbonée	93
II.3. Techniques de caractérisation.....	94
II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	94
II.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (Micro CPG)	94
II.3.3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	94
II.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)	95
II.3.5. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP).....	95
II.3.6. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	95
II.4. Quantification des produits d'oxydation formés.....	96
II.4.1. Mise en évidence des hydroperoxydes par oxydation.....	96
II.4.2. Détermination de l'indice de peroxyde (Ip).....	96
II.4.3. Détermination du Nombre Total d'Acide (TAN).....	97
II.4.4. Dosage de l'eau par la méthode Karl Fisher	98
Références bibliographiques du chapitre II	99

Introduction	102
III. 1. Les alcanes linéaires : le n-dodécane.....	102
III.1.1. Avancement de la réaction	103
III. 1.1.1. Consommation des réactifs.....	103
III. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	104
III. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide	107
III. 1.2. Influence de la température.....	112
III. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	112
III. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse.....	114
III. 1.2.3. Caractérisation de la phase liquide	114
III. 1.4. Mécanisme d'autoxydation du n-dodécane	115
III.1.4.1. Espèces formées	115
III.1.4.2. Propositions de mécanismes.....	118
III.1.5. Cinétique de dégradation du n-dodécane	125
III.1.6. Conclusion.....	127
III.2. Les alcanes ramifiés : mélange d'isomères du n-dodécane.....	129
III.2.1. Avancement de la réaction	129
III. 2.1.1. Consommation des réactifs.....	129
III. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	131
III. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide	133
III. 2.1.4. Caractérisation des résidus formés	138
III. 2.2. Influence de la température.....	139
III. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	139
III. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse.....	140
III. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide	141
III. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du mélange technique de MTK C ₁₂	142
III.2.3.1. Espèces formées	142
III.2.3.2. Propositions de mécanismes.....	145
III.2.4. Cinétique de dégradation du MTK C ₁₂	153
III.2.5. Conclusion.....	154
III.3. Les alcanes cycliques : le butylcyclohexane.....	155
III.3.1. Avancement de la réaction	155
III. 3.1.1. Consommation des réactifs.....	155
III. 3.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	156
III. 3.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide	158
III. 3.1.4. Caractérisation des résidus formés	163
III. 3.2. Influence de la température.....	164
III. 3.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	164
III. 3.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse.....	165
III. 3.2.3. Caractérisation de la phase liquide	165
III. 3.3. Mécanisme d'autoxydation du n-butylcyclohexane.....	167
III.3.3.1. Espèces formées	167
III.3.3.2. Propositions de mécanismes.....	170
III.3.4. Cinétique de dégradation du n-butylcyclohexane.....	175
III.3.5. Conclusion.....	176
III. 4. Conclusion générale sur l'oxydation des molécules alcanes.....	177
Références bibliographiques du chapitre III.....	180

- Chapitre IV - Stabilité thermo-oxydative des molécules aromatiques oxydées individuellement	183
Introduction	184
IV.1. Les mono-aromatiques : le 1, 2, 4-triméthylbenzène.....	184
IV.1.1. Avancement de la réaction	184
IV. 1.1.1. Consommation des réactifs	184
IV. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	186
IV. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide	188
IV. 1.1.4. Caractérisation des résidus formés	193
IV. 1.2. Influence de la température.....	194
IV. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	194
IV. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse	196
IV. 1.2.2. Caractérisation de la phase liquide.....	196
IV. 1.3. Mécanisme d'autoxydation du 1, 2, 4-Triméthylbenzène.....	197
IV.1.3.1. Espèces formées.....	197
IV.1.3.2. Propositions de mécanismes	199
IV.1.4. Cinétique de dégradation du 1, 2, 4 -triméthylbenzène	205
IV.1.5. Conclusion.....	207
IV.2. Les di-aromatiques: le 1-Méthylnaphtalène	208
IV.2.1. Avancement de la réaction	208
IV. 2.1.1. Consommation des réactifs	208
IV. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	209
IV. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide	211
IV. 2.1.4. Caractérisation des résidus formés	216
IV. 2.2. Influence de la température.....	217
IV. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	217
IV. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse	218
IV. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide.....	219
IV. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du 1-Méthylnaphtalène	219
IV.2.3.1. Espèces formées.....	219
IV.2.3.2. Propositions de mécanismes	221
IV.2.4. Cinétique de dégradation du 1-méthylnaphtalène	222
IV.2.5. Conclusion	224
IV.3. Conclusion générale sur l'oxydation des molécules aromatiques.....	225
Références bibliographiques du chapitre IV	229
- Chapitre V -	Oxydation couplée des molécules modèles : élaboration d'un carburant modèle.....
	231
Introduction	232
V.1. Oxydation d'un modèle simple (partiel) de carburant : n-C ₁₂ -TMB (80:20)	233
V.1.1. Avancement de la réaction.....	233
V. 1.1.1. Consommation des réactifs	233
V. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	234
V. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide.....	236
V. 1.1.4. Caractérisation de la phase solide	241
V. 1.2. Influence de la température	241
V. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}	241
V. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse	243

V. 1.2.3. Caractérisation de la phase liquide	243
V. 1.3. Mécanisme d'autoxydation du modèle simple (partiel) de n-dodécane-1,2,4-triméthylbenzène (80:20)	245
V.1.3.1. Espèces formées	245
V.1.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du n-C ₁₂ , du TMB et du modèle simple (partiel) : n-C ₁₂ -TMB (80:20).....	246
V.1.4. Cinétique de dégradation du modèle simple (partiel) n-C ₁₂ -TMB (80:20).....	248
V.1.5. Conclusion.....	250
V.2. Oxydation du carburant modèle.....	252
V.2.1. Avancement de la réaction.....	252
V. 2.1.1. Consommation des réactifs.....	252
V. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	254
V. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide.....	256
V. 2.1.4. Caractérisation de la phase solide formée.....	260
V. 2.2. Influence de la température	261
V. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t _{ind}	261
V. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse	262
V. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide	263
V. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du carburant modèle	264
V.2.3.1. Espèces formées	264
V.1.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du mélange et des molécules modèles	265
V.2.4. Cinétique de dégradation du carburant modèle	267
III.2.5. Conclusion.....	269
V.3. Oxydation du kérosène Jet A-1.....	271
V.3.1. Avancement de la réaction.....	271
V. 3.1.1. Consommation des réactifs.....	271
V. 3.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse	272
V. 3.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide.....	274
V. 3.1.4. Caractérisation de la phase solide	277
V. 3.2. Influence de la température	278
V. 3.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t _{ind}	278
V. 3.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse	279
V. 3.2.3. Caractérisation de la phase liquide	280
V. 3.3. Mécanisme d'autoxydation du kérosène Jet A-1	281
V.3.3.1. Espèces formées	281
V.3.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du kérosène Jet A-1 et des molécules constitutives	281
V.3.4. Cinétique de dégradation du Jet A-1.....	284
V.3.5. Conclusion.....	286
V.4. Conclusion générale du Chapitre V.....	287
Conclusion générale	291
- ANNEXES -	301
A.I. Annexes du chapitre I	302
A.II. Annexes du chapitre II : Principe de fonctionnement des principales techniques de caractérisation utilisées	306
A.II.1. Principe de la spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	306
A.II.2. Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)	307

A.II.3. Principe de la Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)	308
A.II.4. Principe de la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)	309
A.II.5. Principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).....	310
A.III. Annexes du chapitre III	311
A.III.1. le n-dodécane oxydé seul	311
A.III.2. le MTK C ₁₂ oxydé seul.....	314
A.III.3. le BC oxydé seul.....	318
A.IV. Annexes du chapitre IV	323
A.IV.1. le TMB oxydé seul	323
A.IV.2. le MN oxydé seul.....	326
A.V. Annexes du chapitre V	329
A.V.1. Oxydation du modèle simple n-C ₁₂ -TMB (80 :20).....	329
A.V.2. Oxydation du carburant modèle	334
A.V.3. Oxydation du kérosène Jet A-1	336
Références bibliographiques des annexes.....	342

Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet
ASTM	American Society for Testing and Materials methods
JP	Jet Propellant
AFQRJOS	Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems
CRC/Coker	Coordinating Research Council / Coker
JFTOT	Jet Fuel Thermal Oxidation Tester
NIFTR	Near Isothermal Flowing Test Rig
QCM	Quartz Crystal Microbalance
TSC	Total Surface Carbone
CFD	Computational Fluid Dynamics
THQ	Tétrahydroquinoline
BHT	Butylhydroxytoluène
AO-24	Phénylènediamine
MDA	Désactivateur métallique
<i>n</i>-C₁₂	<i>n</i> -dodécane
MTK C₁₂	Mélange technique isomères <i>n</i> -dodécane
BC	<i>n</i> -butylcyclohexane
TMB	1, 2, 4- Triméthylbenzene
MN	1-méthylnaphtalène
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPG/SM	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
IR	Infra-rouge
UV	Ultra-violet
FID	Détecteur à ionisation de flamme
THF	Tétrahydrofurane
ACN	Acétonitrile
THD CPD	Tetrahydrodicyclopentadiène
Ip	Indice de peroxyde
TAN	Nombre Total d'Acide
TPP	TriPhénylPhosphine
TPPO	Oxyde de TriPhénylPhosphine

Liste des symboles

Symbole	Nom complet
RH	Hydrocarbure
R[•]	Radical alkyle
O₂	Dioxygène
RO₂[•]	Radical peroxyde
ROOH	Hydroperoxyde
OH[•]	Radical hydroxyl
AH	Antioxydant
AO₂[•]	Radical antioxydant
SH	Espèces soufrées
t_{ind}	Temps d'induction
A	Facteur pré-exponentiel ;
E_a	Énergie d'activation en J.mol ⁻¹
T	Température en °C ou en K
R	Constante des gaz parfait ; R = 8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ .
k	Constante cinétique globale de réaction
k₂	Constante de dissociation des hydroperoxydes
M	Masse molaire en g.mol ⁻¹
m	Masse
n	Nombre de mole
ρ	Masse volumique
V	Volume
P	Pression
P_{O₂}	Pression en dioxygène
ν	Vibration d'élongation
δ	Vibration de déformation
m/z	Rapport masse sur charge
min	Minute
mol	Mole
g	Gramme
ppm	Partie par million
mL	Millilitre
°C	Degrés Celsius
K	Degrés Kelvin
s	Seconde
τ	Temps de résidence

Introduction générale

Le carburéacteur, bien qu'utilisé principalement pour l'alimentation des moteurs des avions, peut aussi servir de fluide de refroidissement. De ce fait, il peut être chauffé à des températures supérieures à 200 °C. Ce stress thermique conduit à sa dégradation qui peut se manifester par la formation de dépôts dans les circuits carburant et les injecteurs de nouvelle génération, caractérisés par des diamètres de passage très réduits, ayant pour but de réduire les émissions de NOx et de CO₂. La formation de tels dépôts engendrerait une perte d'efficacité des transferts thermiques et pourrait conduire à un dysfonctionnement des injecteurs, impliquant des nettoyages réguliers et serait ainsi à l'origine d'immobilisation des avions commerciaux.

Étant reliée à des critères économiques et environnementaux, et compte tenu de l'aspect sécurité, cette thématique est stratégique et fait l'objet de la présente étude, à savoir la stabilité thermique du carburéacteur.

Sous ce terme, deux phénomènes sont regroupés : l'autoxydation, ou dégradation thermo-oxydative, et la décomposition thermique, engendrant tous deux la formation de dépôts :

- l'autoxydation apparaît pour des températures modérées, comprises entre 150 et 250 °C, et résulte de l'interaction complexe entre le dioxygène de l'air naturellement dissous dans le carburant et les molécules hydrocarbonées qui le constituent ;
- la décomposition thermique débute lorsque la température du carburant atteint des valeurs supérieures à 400 °C. Il s'agit alors d'une réaction de craquage thermique *via* des réactions radicalaires.

De telles gammes de température sont rencontrées alternativement dans les moteurs lors des cycles arrêt-fonctionnement. Il en résulte une accumulation progressive des dépôts formés, ce qui pourrait conduire, dans des cas extrêmes, au bouchage des injecteurs et de certaines zones du circuit carburant.

La dégradation du carburant est complexe à étudier car le kérosène est un mélange de nombreux composés chimiques, en très grande majorité des molécules hydrocarbonées, pouvant tous s'oxyder de manière individuelle voire couplée. Compte tenu de la grande quantité de molécules hydrocarbonées présentes dans ce mélange, il est nécessaire de simplifier les études le concernant en regroupant sous forme de « familles » les hydrocarbures possédant des comportements similaires face à l'oxydation.

Un kérosène de type Jet A-1 est composé principalement d'environ 80 % massique d'hydrocarbures saturés, tels que les paraffines linéaires, ramifiées et cycliques et de 20 % massique d'espèces mono- voire di-aromatiques, comme le montre la [Figure 1](#).

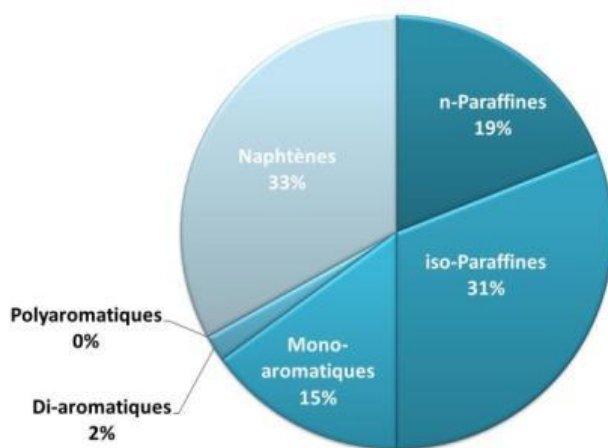


Figure 1 - Diagramme représentant la composition et les proportions du kérosène Jet A-1

Les études sur la dégradation thermo-oxydative du kérosène mettent en exergue le rôle primordial du dioxygène dissous dans le carburant. Elles mettent également en évidence l'influence de la température et de la composition du carburant sur sa stabilité à l'oxydation. Cependant, les interactions entre les molécules constitutives du kérosène et leurs mécanismes de dégradation restent peu connus, ou uniquement de façon globale.

Il est maintenant nécessaire, d'une part, de déterminer les mécanismes et les interactions mis en jeu, et, d'autre part, de déterminer les cinétiques de dégradation permettant de prédire les réactions d'autoxydation qui sont à l'origine de la formation des précurseurs de dépôts.

Par conséquent, cette étude a été menée selon trois axes de recherche permettant de répondre à ces deux objectifs :

- étude du comportement des molécules hydrocarbonées constitutives du kérosène en condition oxydative ;
- étude du comportement de mélanges et les conséquences des interactions entre molécules afin de proposer un mécanisme réactionnel, applicable aux carburants réels ;
- détermination expérimentale des cinétiques de dégradation afin de pouvoir alimenter les modèles de simulation numérique permettant de prédire le phénomène d'autoxydation.

Le premier objectif de cette thèse a donc été de déterminer les mécanismes de dégradation de chaque type de molécule constitutive du kérosène Jet A-1. Ainsi, la première étape a été de mettre au point un protocole expérimental robuste qui assurait la reproductibilité des essais. Il a fallu ensuite déterminer et mettre en œuvre un ensemble de techniques de caractérisation et d'analyses chimiques pertinentes qui permettaient d'identifier et de quantifier l'évolution des réactifs et la formation des produits d'oxydation. Ce travail fut réalisé sur le n-dodécane, molécule modèle représentative des alcanes linéaires présents dans le kérosène Jet A-1. Ensuite, ce protocole a été utilisé sur les molécules les plus représentatives du kérosène en matière de structure et présentes en majorité. Trois autres composés issus des familles d'hydrocarbures (ramifiés, cyclo-alcanes, mono- et di-aromatiques) ont été sélectionnés. Ces molécules modèles ont été soumises à un stress thermo-oxydatif dans un dispositif PetroOXY. Celui-ci permet de faire varier divers paramètres, thermodynamiques et cinétiques, tels que la pression, la température et la durée d'essai. L'altération des toutes molécules modèles a été effectuée selon des conditions thermodynamiques identiques. Tous les produits qu'ils soient

en phase gazeuse, liquide, voire solide ont été identifiés et quantifiés afin de comparer le comportement de chaque molécule modèle puis de proposer un mécanisme de leur dégradation. Les mécanismes présents dans la littérature, quand ils existent, ont été confrontés aux résultats obtenus. Dans le cas contraire, ils ont été développés.

Dans un deuxième temps, l'influence de l'interaction entre composés a été évaluée. Pour cela, différentes familles de molécules présentes dans le kérosène ont été associées afin de les oxyder de façon couplée, dans l'optique de déterminer les conséquences éventuelles de leurs interactions. Ainsi, un premier mélange simplifié de deux molécules modèles a été réalisé et oxydé dans les mêmes conditions expérimentales que les molécules prises individuellement. Ensuite, l'idée a été de se rapprocher progressivement d'un substitut du kérosène, dont les données expérimentales permettront de modéliser sa dégradation et d'aboutir à la proposition d'un schéma réactionnel applicable aux carburants réels. Pour cela les molécules modèles ont été mélangées, dans les proportions d'un carburant réel puis étudiées dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, à travers le profil des espèces obtenues, il a été possible de proposer un mécanisme réactionnel d'autoxydation détaillé du carburant modèle élaboré.

À chaque fois, les constantes cinétiques de dégradation ont été déterminées et celles obtenues pour les molécules modèles oxydées individuellement ont été comparées à celles du substitut du kérosène et d'un carburant réel. Pour cela, les taux de conversion des molécules modèles, du carburant modèle et d'un carburant réel Jet A-1 ont été déterminés à différentes températures afin d'en extraire les facteurs cinétiques de dégradation et de les comparer. L'influence de la nature des molécules oxydées sur la cinétique de dégradation du carburant a aussi pu ainsi être étudiée.

- Chapitre I -

État de l'art

I. Généralités

I.1. Le turboréacteur

I.1.1. Historique

“*Future Developments in Aircraft Design*”, ainsi se nomme la thèse qui lança l’aventure du turboréacteur en 1928. À cette époque, l’officier cadet Frank Whittle, étudiant de la Royal Air Force (RAF) Cranwell, considéra l’idée d’un moteur capable d’assurer un vol à grande vitesse et à haute altitude, proposant ainsi le concept de propulsion à réaction, par l’utilisation de la turbine à gaz.

En Janvier 1930, F. Whittle déposa le brevet britannique de sa nouvelle invention. Toutefois, en raison de l’indisponibilité des matériaux nécessaires à la construction d’un tel objet à cette époque, le ministère de l’Air britannique ne soutint pas cette idée.¹

Cinq années plus tard, R. D. William, une ancienne connaissance de la RAF, proposa à F. Whittle de lever des fonds avec son partenaire, J. C. B. Tinling, afin qu’il puisse produire un moteur. C’est ainsi que ces trois pilotes lanceront la société Power Jets Ltd le 27 janvier 1936. Après examen des travaux de F. Whittle par le sous-comité des moteurs du conseil de recherches aéronautiques, le ministère de l’Air britannique et la RAF décidèrent de soutenir les recherches sur les turbines à gaz pour développer un turboréacteur fonctionnel. Ainsi, le 12 avril 1937 le premier moteur WU (*Whittle Unit*) tourna pour la première fois et fonctionna à 13 600 tr/min.² En juillet 1939, la compagnie Gloster Aircraft fut chargée de construire un avion pour le moteur W1 de F. Whittle. Résultant de l’étroite collaboration entre F. Whittle et G. Carter, le Gloster E28/39 (surnommé le Squirt), prit son envol le 14 mai 1941.³

Au même moment, un jeune allemand du nom de Hans Joachim Pabst von Ohain déposait un brevet sur une turbomachine. Cet ingénieur en aérodynamique commença en 1935 ses propres recherches, indépendamment de F. Whittle. Avec l’appui du constructeur E. Heinkel, il développa le moteur He S01 qui fonctionna en mars 1937, alimenté à l’hydrogène (à la différence du moteur de F. Whittle qui utilisait un carburant liquide). Le premier avion à réaction allemand, le Heinkel He 178, équipé du turboréacteur HeS 3B, décolla le 27 août 1939.^{4,5}

En 1991, H. von Ohain et F. Whittle reçurent le prix Charles Spark Draper pour leurs travaux sur le moteur à réaction.⁶

L’histoire de l’architecture du turboréacteur a été une suite d’améliorations successives. Les premiers turboréacteurs étaient munis d’un simple compresseur centrifuge sous l’action d’une turbine. Ils fonctionnaient sur le principe du simple flux. Ainsi, une petite quantité d’air traverse le moteur et actionne une turbine qui permet d’obtenir une vitesse d’éjection élevée des gaz. Cependant, cela crée de fortes turbulences en sortie lors du mélange avec l’air extérieur et génère un bruit important.

Depuis les années 70, toujours avec l’objectif d’augmenter leurs performances, d’autres générations de turboréacteurs ont été développées, notamment au sein de CFM International. Cette co-entreprise GE Aircraft Engine et Safran Aircraft Engine (anciennement Snecma) a produit des turboréacteurs à double flux avec grande soufflante tel que le CFM 56, qui fut jusqu’en 2000 le moteur le plus vendu au monde.⁷

Actuellement son successeur, le LEAP (Leading Edge Aviation Propulsion), est un turboréacteur double flux double corps permettant une réduction de 15 % du carburant et des émissions de CO₂ ainsi qu'une diminution de 50 % des émissions de NOx et du niveau sonore de 15 dB par rapport à son prédécesseur.^{8,9}

1.1.2. Schéma de principe et fonctionnement d'un turboréacteur

Le principe de fonctionnement sur lequel repose un turboréacteur est illustré par la 3^{ème} loi de Newton : le principe d'action – réaction. Dans le cas des turbomachines, la masse d'air accélérée permettra de constituer une force de poussée qui, par réaction, va propulser l'avion. Dans un premier temps, le turboréacteur aspire de l'air qui va mettre en rotation un compresseur. Ensuite, l'air est comprimé et envoyé vers la chambre de combustion, dans laquelle du carburant est simultanément injecté. Des allumeurs vont enflammer le mélange air comprimé/carburant permettant ainsi de créer de grands volumes de gaz. Ils traversent une turbine, qui récupère une partie de leur énergie cinétique, et entraînent le compresseur à l'aide d'un arbre rotatif. Les gaz sont éjectés à l'extérieur par une tuyère de section convergente afin de les accélérer en sortie. La force de poussée est le produit du débit massique des gaz et de la différence des vitesses d'entrée et de sortie. Ainsi pour fournir une poussée, la vitesse d'éjection des gaz doit être supérieure à celle de l'admission de l'air.¹⁰

De nos jours, les turboréacteurs utilisés sont à double flux ou TurboFan. (Figure I. 1)¹¹

Ce sont des moteurs dans lesquels l'écoulement d'air entrant au niveau de la soufflante (FAN) est séparé en deux flux, primaire (air chaud) et secondaire (air froid). À la sortie du FAN, le flux primaire traverse les compresseurs basse pression puis haute pression puis la chambre de combustion. Quant au flux secondaire, il circule autour du moteur pour être directement éjecté au niveau de la tuyère, contribuant à 80 % de la poussée. Le rapport entre le flux primaire et le flux secondaire correspond au taux de dilution ou By Pass Ratio (BPR). Son augmentation permet de réduire la consommation du moteur en carburant. L'un des avantages qu'offre ce type de moteur est que la quantité d'air destiné au flux secondaire, présentant une vitesse plus faible, vient enserrer le flux primaire dont la vitesse est très élevée, permettant ainsi de réduire le bruit.

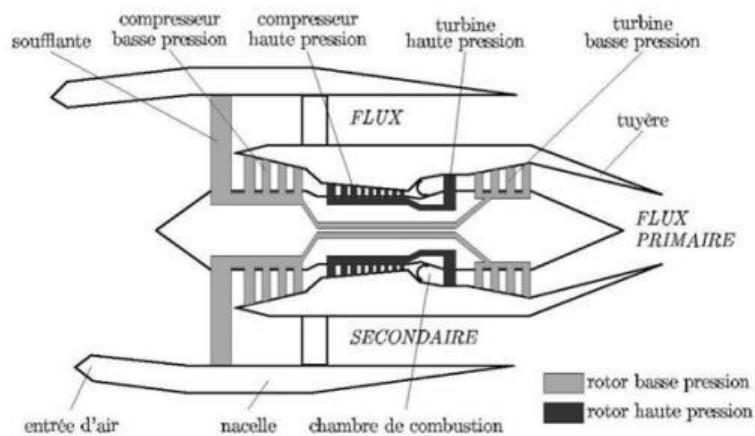


Figure I. 1 – Schéma de fonctionnement d'un turboréacteur double corps / double flux¹¹

I.2. Le carburéacteur

Le carburéacteur est, par définition, le carburant destiné à alimenter un avion à réaction.¹² Selon le type de propulsion et donc son application, civile ou militaire, un avion pourra brûler différents types de carburéacteurs dont la dénomination peut varier d'un pays à l'autre. Dans le cas des turboréacteurs, le carburant utilisé est une coupe de distillation appelée kérosène. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures contenant majoritairement des molécules ayant entre 10 et 14 atomes de carbone, issus du processus de raffinage du pétrole.¹³

I.2.1. Le raffinage

Le raffinage du pétrole est basé sur le principe de la distillation atmosphérique. Ce procédé permet de séparer les différents composés d'un mélange liquide en fonction de leur température d'ébullition.

Le pétrole brut est chauffé à 400 °C dans un four atmosphérique permettant ainsi la vaporisation des composés les plus légers. Le reste du pétrole brut est ensuite introduit dans une colonne de distillation (ou colonne de fractionnement).¹⁴ Il s'agit d'un tube cylindrique d'environ 40 m de haut, constitué de plusieurs plateaux sur lesquels les différentes coupes du pétrole brut, aussi appelés substrats, sont récupérées en fonction de leur température d'ébullition. Celles dont la température d'ébullition est la plus faible sont qualifiées de coupes légères et se trouvent en tête de colonne, tandis que celles dont la température d'ébullition est plus élevée présentent des coupes plus lourdes et se trouvent au fond de la colonne. Ce processus permet de séparer le pétrole brut principalement en cinq coupes de distillation qui subiront différents traitements en fonction de leur application :

- gaz et essences ;
- **kérosènes** ;
- gazoles légers ;
- gazoles moyens ;
- résidus atmosphériques.

La fraction correspondant au kérosène est issu d'une coupe de distillation comprise entre 150 et 250 °C, qui est ensuite dirigée vers une unité d'hydrotraitement ou d'adoucissement afin de réduire la teneur en soufre ou de modifier la nature des composés soufrés présents, permettant ainsi de répondre aux différentes spécifications aéronautiques (acidité, point de fumée...).

I.2.2. Les différents carburéacteurs

Les conditions d'utilisation rencontrées dans le secteur aéronautique imposent certaines performances et contraintes auxquelles le carburéacteur doit répondre. C'est pourquoi il existe différents types de produits en fonction des besoins tant dans les domaines civil que militaire
Tableau I. 1. ^{16, 17}

Les principales caractéristiques pour différencier les utilisations des différents carburéacteurs sont, entre autres :

- le **point de disparition des derniers cristaux** ou **freezing point** ; il s'agit de la température à laquelle le dernier cristal disparaît lors du réchauffement du produit. En vol, l'aéronef pouvant atteindre 10 000 m d'altitude et la température extérieure étant alors d'environ -50°C, il peut se former, dans le carburéacteur, des cristaux de glace pouvant entraîner de graves dysfonctionnement du moteur ;

- le **point d'éclair** ou **flash-point** d'un liquide est défini comme étant la température la plus basse à laquelle ce dernier fournit suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant un mélange gazeux pouvant s'enflammer sous l'action d'une source énergétique calorifique (ex : une flamme).

Dans le domaine de l'aviation civile européenne, le kérosène le plus utilisé est le Jet A-1 (F-35 suivant la dénomination OTAN). Il présente un point de disparition des cristaux qui est au minimum de -47 °C et se distingue du Jet A, utilisé aux États-Unis, pour lequel ce point est inférieur à -40 °C.

Dans le secteur militaire, le carburéacteur est généralement appelé JP-8 (JP pour Jet Propellant) et OTAN F-34, et contient, entre autres, un additif anti-glace. Ce dernier permet d'empêcher l'accumulation des microcristaux de glaces, lié à la présence d'eau libres pouvant se former au niveau des filtres, du fait de la baisse de température à haute altitude. Les avions militaires ne présentant pas toujours de réchauffeur, cet additif leur est tout particulièrement caractéristique et nécessaire.

Le JP-4 est un carburant dit à « coupe large ». Il s'agit d'un mélange d'une coupe kérosène avec une fraction d'essence (coupe naphta). Développé en 1951 pour les besoins de l'armée américaine, il fut abandonné dans les années 1980 au profit du JP-8 en raison du risque élevé d'inflammation liée à la présence de l'essence, plus volatile. On le retrouve sous le nom de Jet B dans l'aviation civile. Là encore, il n'est pratiquement plus utilisé.

Pour répondre à ses besoins spécifiques (limitation des risques d'incendies sur le pont d'envol...), la NAVY utilise, depuis 1952, le JP-5. Ce carburéacteur présente notamment un point d'éclair élevé (supérieur à 60 °C) permettant ainsi de répondre aux critères de sécurité sur les porte-avions.

Pour les vols militaires supersoniques (Mach 3), notamment avec les avions d'espionnage (avion SR-71 Blackbird) et de reconnaissance (avion U-2), une haute stabilité thermique est requise, d'où l'utilisation des carburéacteurs JP-7 et JPTS. Ces produits hautement raffinés sont composés principalement d'hydrocarbures de types alcanes saturés et cycloalcanes (désulfurés et hydrogénés) ¹⁸.

Les moteurs de nouvelle génération sont de plus en plus puissants et requièrent un système de refroidissement encore plus efficace. C'est pourquoi, en 1990, le centre de recherches et de développement de Wright (WRDC) ¹⁹ a recommandé le développement d'un carburant capable de supporter de fortes charges thermiques. Un programme de recherche, lancé en 2002, a abouti au JP-8 +100. ¹⁸ Il s'agit d'un JP-8 dans lequel un ensemble d'additifs est ajouté afin d'améliorer sa stabilité thermique de 100 °F (soit 38 °C). La limite de température de dégradation du carburant passe ainsi de 163 à 219 °C et les dépôts hydrocarbonés sont réduits de 90%. ²⁰⁻²² Au final, la capacité de refroidissement du système est améliorée de 50%. Un successeur du JP-8 +100, le JP-900, est actuellement étudié. ¹⁸ Il s'agit d'un carburant dont les additifs permettraient d'augmenter sa stabilité thermique jusqu'à 482°C (900 °F) ²⁰

Tableau I. 1 – Classification et nomenclature des principaux carburéacteurs ¹⁷

Usage civil Nom défini par ASTM D1655	Usage militaire Appellations courantes	Additif anti-glace	Appellation OTAN
Jet A-1	JP-8	Oui	F-34
		Non	F-35
Jet B	JP-5	Oui	F-44
	JP-4	Oui	F-40
		Non	F-45
	JP-7	Oui	

I.2.3. Spécification du kérosène Jet A-1

Le kérosène Jet A-1, comme tous les carburants, ne possède pas de composition figée mais est défini par un ensemble de spécifications aéronautiques. Le Jet A-1 satisfait les exigences internationales telles que la norme ASTM D1655²⁵ (Tableau A.I. 1) et la norme britannique DEF STAN 91-091. Le kérosène Jet A-1 est aussi décrit dans le bulletin AFQRJOS (*Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems*) qui est un document utilisé par les raffineurs et qui regroupe les deux normes précédentes. Il existe d'autres spécifications d'équivalents du kérosène Jet A-1, par exemple en Chine et en Russie. Elles sont souvent liées aux conditions climatiques rencontrées localement mais restent globalement très proches.²⁷

I.2.3.a. Caractéristiques chimiques

Les kérosènes du type Jet A et Jet A- 1 sont un mélange de molécules hydrocarbonées présentant en moyenne les proportions suivantes :

- < 80 % (vol.) d'alcane saturés (linéaires, ramifiés et cycliques) ;
- < 25 % (vol.) d'espèces mono et di-aromatiques ;
- < 5% d'oléfines.

Suite au procédé d'hydrotraitement du raffinage, la quantité d'espèces résiduelles soufrées est également normée. La quantité totale de soufre est au maximum de 3000 ppm. Les espèces soufrées sous forme de mercaptans doivent représenter moins de 30 ppm.

Les espèces acides sont limitées par le biais de l'indice d'acidité à 0,10 mg de KOH/g²⁶.

Un ensemble d'additifs peut être également ajouté, cependant en proportion contrôlées :

- les antioxydants (teneur < 24 mg/L) ;
- les désactivateurs de métaux (MDA) (teneur < 2 mg/L) ;
- les agents anticorrosion (teneur < 23 mg/L) ;
- les anti-glaces (FSII, AL-41 ou S-1745) doivent être limités à des quantités entre 0,07 et 0,15 %/vol ;
- les agents antistatiques (teneur < 3mg/L).

1.2.3.b. Caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques intégrées dans les normes sont importantes : elles permettent de maintenir la qualité du produit et d'assurer le bon fonctionnement des moteurs en toute sécurité. Ces caractéristiques sont très variées, en voici quelques exemples :

- chaleur de combustion ou pouvoir calorifique : supérieur à 42,8 MJ/kg ;
- point de disparition des cristaux : au minimum -47 °C ;
- point éclair supérieur à 38 °C ;
- masse volumique comprise entre 775 et 840 kg/m³ à 15 °C ;
- viscosité inférieure à 8 mm²/s à -20 °C.

1.3. Principales problématiques liées à la stabilité d'un carburéacteur

Dahlin *et al.* (1981)²⁸ ont défini deux types de stabilités liées à l'oxydation d'un carburéacteur :

- la **stabilité au stockage** est la capacité d'un carburant à résister à la formation de gommes solubles ou insolubles dans les conditions de stockage du carburant ;
- la **stabilité thermique** est la propension d'un carburant à résister à la formation de dépôt solide non volatil sur les surfaces internes du circuit carburant avion ou du moteur.

Ces deux types de stabilités présentent des problématiques importantes car la première peut provoquer le colmatage des filtres et la seconde induit un phénomène d'encrassement au niveau des systèmes d'échangeurs de chaleur carburant/lubrifiant, ce qui est non souhaitable.

1.3.1. Problèmes liés au stockage

Le stockage du carburéacteur est une problématique souvent liée à un usage militaire avec la constitution de stocks stratégiques. Dans le domaine civil, cette problématique est moindre dans la mesure où le temps entre la production du kérosène et sa consommation est de quelques jours pour un aéroport international.

Plusieurs études ont rapporté la formation de dépôts au moment du stockage et ont constaté que la concentration d'espèces hétéroatomiques (N, S et O) dans les dépôts formés est plus élevée que celle présente dans le carburant.

Dahlin *et al.* (1981)²⁸ ont étudié le comportement du carburant Jet A en conditions de stockage dans un four à 121 °C. Ils ont mis en évidence que les quantités de gommes formées, sous forme de dépôts et dissoutes, augmentent avec l'addition d'un composé azoté, sous la forme d'une base de Lewis (Amberite IRC-50). Des expériences supplémentaires ont été réalisées en dopant le Jet A avec d'autres composés azotés hétérocycliques (pyrole, quinoline, carbazole, ...), confirmant que leur addition réduisait la stabilité du carburant au stockage.

Jones *et al.* (1984)²⁹ ont également étudié l'impact des espèces hétéroatomiques sur le stockage du kérosène, en travaillant avec 3 types de combustibles, dont un kérosène JP-5, en y ajoutant du 2,5-diméthylpyrrole (DMP). À cette époque, la méthode usuelle pour déterminer la quantité de dépôts formés au cours du stockage était basée sur une technique gravimétrique, nécessitant plusieurs semaines de stockage à des températures élevées (~234 °C). C'est pourquoi, ces auteurs ont développé une méthode de mesure des particules en développement par diffusion de la lumière permettant ainsi d'étudier les premiers stades de la formation des dépôts. L'avantage de cette technique est de pouvoir étudier le vieillissement à température

ambiante sur des temps plus courts. Les résultats ont montré qu'en absence d'espèces hétéroatomiques, le carburant liquide reste stable car l'intensité de la lumière diffusée reste faible. En revanche, en présence de DMP, le phénomène de diffusion de lumière s'intensifie à mesure que l'on augmente sa concentration, indiquant l'augmentation de dépôts formés (Figure I. 2). En outre, les particules sont de plus en plus grosses. Les petites particules, formées initialement, seraient des précurseurs de dépôt.

Cependant, les espèces azotées ne sont pas les seuls hétéroatomes à avoir un impact sur la stabilité au stockage du carburéacteur. En effet, Li *et al.* (1985)³⁰ ont étudié la stabilité au stockage du Jet A et du JP-5, en ajoutant des pyrroles alkyles et des composés soufrés, ainsi que des catalyseurs métalliques, la phtalocyanine de fer et de cuivre (FePc, CuPc), afin de comprendre leur influence sur la formation des dépôts. Des mesures gravimétriques ont confirmé que la masse des dépôts formés augmentait avec l'ajout d'espèces azotées (DMP et N-méthyl pyrrole, NMP), l'effet dépendant de leur nature, de leur concentration, de la température, et de la durée de stockage. Par ailleurs, l'ajout de catalyseurs a montré que l'affinité entre ceux-ci et les hétéroatomes influence la quantité de dépôt formé : le CuPc interagit avec le DMP plus fortement que le FePc, en formant une quantité de dépôt plus importante. Tandis qu'en absence de DMP, le FePc interagit plus fortement que le CuPc. Cela s'explique par l'affinité entre Fe (II) avec le soufre initialement présent dans le JP-5, qui est plus forte que celle avec le Cu (II).

La capacité des composés soufrés à favoriser la formation de dépôts a également été évaluée. Elle évolue dans l'ordre : thiophénol > thiophène, tétrahydrothiophène > disulfure de dibutyle. De plus, la combinaison de ces composés à la présence de DMP entraîne une formation de dépôts plus importante qu'en présence d'1 seul hétéroatome, ce qui indique que l'interaction entre le soufre et d'autres hétéroatomes contribue également fortement à la formation de dépôts.

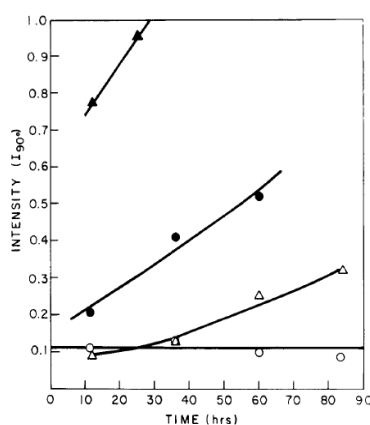


Figure I. 2 - Évolution de l'intensité de diffusion de la lumière à 90° en fonction du temps pour un kérosène JP-5 vieilli à température ambiante avec ajout de DMP en différentes proportions (teneur en espèces azotés (mg/L) : ○ 0; △ 53; ● 105; ▲ 210²⁹;

I.3.2. Problèmes liés à la stabilité thermique du carburéacteur

La problématique majeure rencontrée par le carburéacteur est sa stabilité sous conditions oxydantes. Ce phénomène d'oxydation met en jeu le dioxygène de l'air qui se dissout naturellement dans le kérosène, à hauteur de 70 ppm³¹, au moment du stockage et du transport du carburant.

Aussi, au moment de son utilisation, le carburéacteur subit un stress thermique qui, combiné à la présence du dioxygène, entraîne la formation de particules, sous forme de gomme ou de coke. Ces particules peuvent colmater les différents systèmes carburant et en particulier les systèmes d'injecteurs de nouvelle génération (Figure I. 3), notamment caractérisés par leurs diamètres de passage très réduits. La formation de tels dépôts engendre aussi une perte d'efficacité des transferts thermiques impliquant des nettoyages réguliers et serait ainsi à l'origine d'immobilisation des avions commerciaux.

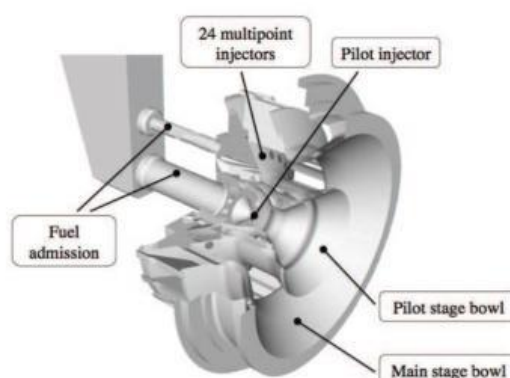


Figure I. 3 – Schéma de principe d'un injecteur Multipoint (projet TLC)³²

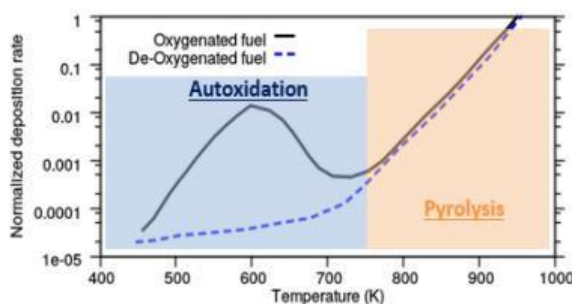
À partir des années 50, plusieurs études se sont intéressées au phénomène d'oxydation des hydrocarbures, avec l'objectif de comprendre le mécanisme de dégradation des carburants. Étant simultanément liée à la présence de O₂ dissous et au stress thermique, la dégradation du carburéacteur est illustrée par la notion de stabilité thermo-oxydative. Elle est définie comme étant la capacité à former des produits solubles ou insolubles sous l'effet de la température.

Boss et Hazlett (1969)³³ ont travaillé sur l'oxydation du *n*-dodécane en phase liquide et ont mis en évidence que les produits d'oxydation formés résultaient très majoritairement au dioxygène ayant réagi. Leur étude a permis d'identifier les différentes catégories de produits formés dans la phase liquide (alcool, cétone, aldéhyde, acide...) et de les quantifier (Boss *et al.*, 1975)³⁴. La nature des produits formés leur a permis de confirmer le mécanisme d'oxydation global des alcanes en phase liquide proposé dans la littérature. Toutefois, ils ne donnent pas d'information sur la formation de dépôts.

Les travaux de Hazlett *et al.* (1977)³⁵, dédiés à l'étude de la formation de dépôts, issus de la dégradation du n-dodécane, ont permis de mettre en évidence différents domaines de température pour lesquels le carburant se dégrade thermiquement (Figure I. 4):

- un régime à basse température ($T < 260\text{ °C}$) dans lequel des **réactions d'autoxydation** sont majoritaires. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire, dans lequel le dioxygène dissous dans le carburant réagit pour former des radicaux libres qui initient et propagent la décomposition du carburant ;
- un régime à haute température ($T > 400\text{ °C}$) dans lequel **des réactions de pyrolyse** apparaissent. Il s'agit de réactions de craquage thermique de molécules hydrocarbonées, entraînant la formation de radicaux par rupture homolytique de liaison C-C où les alcanes longs sont convertis en alcanes et alcènes plus petits, et en hydrogène.

a)



b)

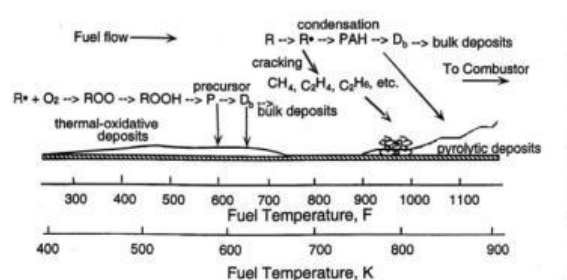


Figure I. 4 - a) Taux de dépôts formés en fonction de la température du carburant oxygéné ou désoxygéné^{36, 37} ;
b) Mécanisme de formation des dépôts dans le carburant en fonction de la température³⁸

À l'issue de ces recherches, Reddy *et al.* (1988)³⁹ se sont inspirés de ces travaux pour proposer un mécanisme plus détaillé pour chacun des régimes de température ($T < 300\text{ °C}$ et $300\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$) auquel est soumis le carburacteur. En travaillant sur la même molécule et en associant leurs résultats expérimentaux aux résultats des taux de conversion et de distribution des produits d'oxydation décrits dans la littérature, il leur a été possible de proposer un schéma réactionnel global avec les étapes réactionnelles applicables aux alcanes à basse température, illustrant le processus d'autoxydation.

Ces gammes de températures sont rencontrées alternativement dans les moteurs lors des cycles arrêt-fonctionnement. Ainsi, la formation de dépôts solides résulte dans un premier temps des réactions d'autoxydation, qui jouent le rôle de précurseurs de dépôts, et dans un deuxième temps des réactions de décomposition thermique du carburant. Aussi, deux types de dépôts sont à distinguer en fonction de leur régime de formation : les dépôts dits thermo-oxydatifs sous forme de gommes, et les dépôts pyrolytiques sous forme de coke.

De ce fait, il en résulte une accumulation progressive des dépôts formés, ce qui peut conduire, dans des cas extrêmes, au bouchage des injecteurs et de certaines zones du circuit carburant. C'est pourquoi, la stabilité à l'oxydation du kérosène fera l'objet d'une attention particulière au cours de cette étude.

II. Phénomène d'autoxydation : mécanisme et cinétique

II.1. Mécanisme d'autoxydation

L'autoxydation apparaît pour des valeurs de température modérées, comprises entre 140 et 260 °C, et résulte de l'interaction complexe entre l'oxygène dissous et les molécules hydrocarbonées constitutives du kérosène. En effet, lorsque le carburant est exposé à des températures supérieures 140 °C, l'oxygène de l'air naturellement dissous dans le carburant réagit pour former des radicaux libres, qui initient et propagent des réactions d'autoxydation à travers un mécanisme du type radicalaire. Toutefois, compte tenu de la complexité de la composition du carburéacteur et du grand nombre de produits issus de sa dégradation, les premières étapes réactionnelles ne sont pas bien comprises.

En 1993, Zabarnick⁴⁰ proposa un mécanisme d'autoxydation des carburéacteurs pour des températures autour de 200 °C. Afin de simplifier son approche, il prit en compte comme carburant, un seul composé RH présentant les propriétés chimiques d'un alcane linéaire du type *n*-dodécane. Une modélisation cinétique fut réalisée à l'aide du code REACT permettant d'obtenir le mécanisme de dégradation en donnant les profils de concentration des espèces en fonction du temps. Le mécanisme élaboré prend en compte le comportement qui résulte de l'ajout des antioxydants et permet, de plus, de prédire la décomposition des hydroperoxydes. Dans ce modèle, il a été démontré que le radical RO_2^{\bullet} est le porteur de la chaîne et que si la concentration de ces espèces est suffisamment élevée, une réaction de terminaison pourra se produire générant des alcools, des cétones et des aldéhydes.

Bien que la modélisation de la cinétique chimique développée par Zabarnick (1993) présentait une bonne base de travail pour la compréhension du mécanisme d'autoxydation des carburants, celle-ci s'avéra être limitée. En effet, cette étude portait exclusivement sur l'action des antioxydants présents dans le carburéacteur et fut donc réalisée sur des durées de réaction courtes afin d'éviter une consommation importante de ces espèces. De plus, elle ne prenait pas en compte les hétéroatomes, tels que les espèces soufrées présentes naturellement dans le kérosène. C'est pourquoi Zabarnick (1998)⁴¹, puis Kuprowick *et al.* (2004)⁴² développèrent d'autres mécanismes pseudo-détaillés en ajustant différents paramètres.

Récemment, un mécanisme plus détaillé a été rapporté par Kuprowicz *et al.* (2007)⁴³. Il présente l'avantage d'inclure toutes les espèces constituant le carburéacteur ainsi que les constantes cinétiques des réactions élémentaires en introduisant les hydroperoxydes, les antioxydants de type phénols, les espèces soufrées et les métaux dissous.

Les résultats du [Tableau I. 2](#) montrent que les réactions radicalaires sont prépondérantes dans le régime d'autoxydation pour des températures inférieures à 300 °C.

Dans ce mécanisme pseudo-détaillé, illustré par la [Figure I. 5](#), RH est un hydrocarbure représentant une chaîne aliphatique de type alcane, R^{\bullet} est le radical alkyle hydrocarboné, RO_2^{\bullet} est le radical peroxyde, RO_2H est un hydroperoxyde, AH est un antioxydant, SH est une espèce soufrée réactive et M représente les métaux dissous.

Tableau I. 2 – Mécanisme pseudo détaillé, constantes cinétiques et thermodynamiques de l'oxydation d'un hydrocarbure en phase liquide ⁴³

#	reaction	A (mol, L, s)	E _a (kcal mol ⁻¹)
1	I → R•	1 × 10 ⁻³	0
2	R• + O ₂ → RO ₂ •	3 × 10 ⁹	0
3	RO ₂ • + RH → RO ₂ H + R•	3 × 10 ⁹	12
4	RO ₂ • + RO ₂ • → termination	3 × 10 ⁹	0
5	RO ₂ • + AH → RO ₂ H + A•	3 × 10 ⁹	5
6	A• + RH → AH + R•	1 × 10 ⁵	12
7	A• + RO ₂ • → Products _{AH}	3 × 10 ⁹	0
8	R• + R• → R ₂	3 × 10 ⁹	0
9	RO ₂ H → RO• + •OH	1 × 10 ¹⁵	39
10	RO• + RH → ROH + R•	3 × 10 ⁹	10
11	RO• → R _{prime} • + carbonyl	1 × 10 ¹⁶	15
12	•OH + RH → H ₂ O + R•	3 × 10 ⁹	10
13	RO• + RO• → RO _{term} •	3 × 10 ⁹	0
14	R _{prime} • + RH → alkane + R•	3 × 10 ⁹	10
15	RO ₂ H + SH → Products _{SH}	3 × 10 ⁹	18
16	RO ₂ • → R• + O ₂	1 × 10 ¹⁶	19
17	RO ₂ • + R• → termination	3 × 10 ⁹	0
18	RO ₂ H + M → RO• + •OH + M	3 × 10 ¹⁰	15

Dans ce mécanisme cyclique, une première réaction d'initiation consiste en la rupture d'une liaison C-H pour générer un radical alkyle R• et une espèce H•. Le radical alkyle réagit rapidement avec un oxygène diatomique dissous pour immédiatement former un radical alkyle peroxyde RO₂•. Ce dernier, bien qu'il ne soit pas aussi réactif que le radical libre carboné, l'est cependant suffisamment pour arracher un atome d'hydrogène à une autre molécule hydrocarbonée pour ainsi former un hydroperoxyde RO₂H et régénérer un radical alkyle R•, propageant ainsi le cycle de la chaîne. Le nouveau radical libre carboné formé peut alors encore une fois réagir avec le dioxygène pour continuer le cycle de propagation. Cette réaction en chaîne se termine par l'étape de terminaison lorsque deux radicaux libres réagissent entre eux.

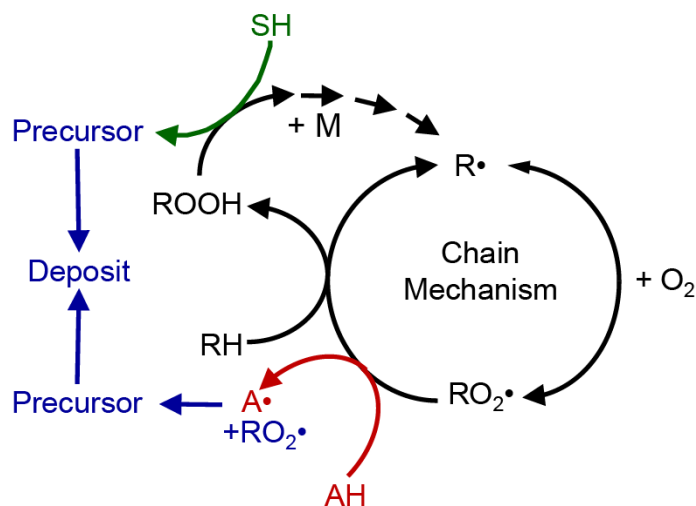
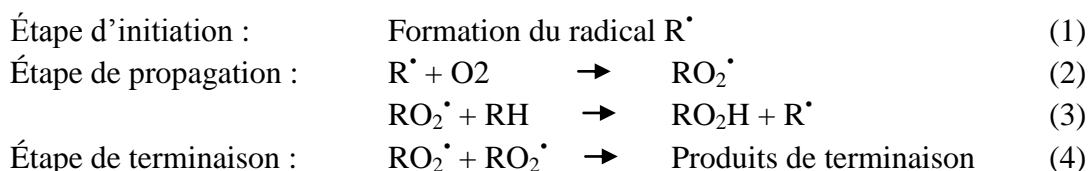


Figure I. 5 - Mécanisme pseudo-détaillé d'autoxydation du carburant ^{43, 44}

De plus, ce mécanisme pseudo-détaillé permet de mettre en évidence que le processus d'oxydation peut être ralenti par :

- des espèces antioxydantes AH, c'est-à-dire des composés donneurs d'hydrogène, souvent qualifiées d'inhibiteurs, pouvant être présentes dans le carburant naturellement (généralement sous forme d'espèces phénoliques) ou alors ajoutées en tant qu'antioxydant. Ces composés cassent le cycle en réagissant avec le radical alkyle peroxyde RO_2^\bullet en lui donnant un hydrogène résultant en la formation d'un radical A^\bullet plus stable. De ce fait ils empêchent la reformation des radicaux alkyles hydrocarbonés R^\bullet , ce qui provoque un ralentissement de la réaction en chaîne ; ⁴⁵
- les hydroperoxydes pouvant également réagir avec d'autres hétéroatomes du type SH, tels que des sulfures et des disulfures, déjà présents dans le carburant. L'interaction entre ces deux espèces peut ralentir l'autoxydation du carburant en formant des produits non radicalaires, empêchant ainsi la décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres qui sont sources de dépôts. ^{46, 47}

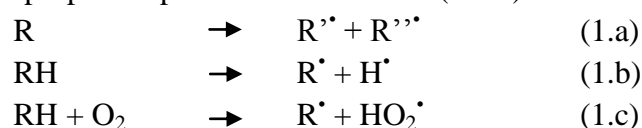
En ce qui concerne les métaux dissous initialement dans le carburant, les données de la littérature indiquent qu'ils peuvent présenter une fonction catalytique quant à la décomposition homolytique des hydroperoxydes, formant ainsi d'autres espèces radicalaires. Cependant, les études de l'impact des métaux sur la stabilité thermique des carburants s'intéressent généralement aux effets directs de l'oxydation sur la formation de dépôts ; peu d'études se sont intéressées à l'impact direct de ces métaux sur le mécanisme d'autoxydation. En s'inspirant des quatre premières réactions du mécanisme proposé par Zabarnick ⁴⁰, qui constituent un mécanisme d'autoxydation simplifié pour les hydrocarbures en phase liquide, Heneghan *et al.* (1994)⁴⁸ ont confirmé que les mécanismes de formation des dépôts sont issus d'un mécanisme d'oxydation pouvant être détaillé de la manière suivante :



II.1.a. Étape d'initiation

L'étape d'initiation du processus d'oxydation est encore incertaine. Elle permet la formation d'un radical alkyle R^\bullet . Compte tenu de sa nature radicalaire, il est suggéré que ce dernier est issu de la décomposition de l'hydrocarbure RH, générée par action, directe ou indirecte, du rayonnement, sous l'effet de la chaleur, d'une radiation ultra-violette ou en présence d'ion métallique. ⁴⁹

Ainsi le radical alkyle R^\bullet est formé, soit par une rupture homolytique d'une liaison C-C, soit par arrachage d'un atome d'hydrogène, soit par réaction avec l'oxygène, comme le montrent les réactions suivantes proposées par Carlsson et Robb (1966)⁵⁰:



Dans le domaine des basses températures, les radicaux alkyles seraient principalement issus de la réaction (1.c). Cependant, à mesure que la température augmente, la réaction (1.b) serait à l'origine de la formation de radicaux.⁵¹

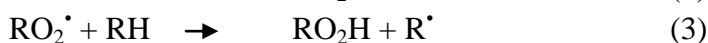
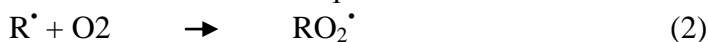
Zabarnick (1993)⁴⁰ mentionne dans son étude que d'autres auteurs ont proposé des hypothèses quant à la nature de l'étape d'initiation. C'est notamment le cas d'Emanuel *et al.* (1967)⁵² qui ont proposé deux hypothèses quant à l'amorçage de la réaction d'oxydation en phase liquide à basse température par la formation de radicaux R[•].⁵³ Outre la réaction bi-moléculaire (1.c), la réaction tri-moléculaire (1.d) a été proposée :



Par ailleurs, Benson *et al.* (1979)⁵⁴ suggèrent un mécanisme ionique plutôt que les réactions présentées ci-dessus, dans la mesure où ces réactions sont trop lentes pour expliquer l'étape d'initiation pour des réactions ayant lieu à des températures inférieures à 450 °C, notamment si l'on considère la sensibilité à la nature et l'étendue des parois.

II.1.b. Étape de propagation

L'étape de propagation est subdivisée en deux sous étapes^{40, 48} :



Au cours de la première étape de propagation (réaction (2)), les radicaux alkyles R[•], générés lors de l'étape d'initiation, vont interagir avec des molécules de dioxygène pour former des radicaux peroxydes RO₂[•]. Cette étape est connue pour avoir une énergie d'activation proche de 0 dans la mesure où elle s'effectue très rapidement. En effet, l'oxygène atmosphérique, étant dans un état de triplet, agit comme un diradical •OO• et présente donc une forte réactivité vis-à-vis des autres radicaux libres présents.⁴⁹

Dans la deuxième étape de propagation (réaction (3)), le radical alkyle peroxyde formé RO₂[•] est suffisamment réactif pour interagir avec une autre molécule hydrocarbonée RH, lui arracher un atome d'hydrogène générant ainsi la formation d'un hydroperoxyde ROOH et en reformant un autre radical alkyle R[•] qui propage ainsi la chaîne.

Ces étapes de propagation intègrent des réactions de réarrangement d'hydrogène et des additions d'O₂ successives et conduisent à la formation de produits d'oxydation primaires, à savoir les hydroperoxydes RO₂H. Dans un premier temps, ces derniers se forment très lentement, par conséquent, leur concentration est très faible au départ, pendant la période d'induction qui caractérise la sensibilité à l'oxydation du carburant utilisé.^{40, 55} Dans un second temps, la concentration en RO₂H augmente très rapidement mettant ainsi en place le début du processus global d'oxydation qui devient ainsi autocatalytique.^{44, 48, 56, 57}

Une fois leur concentration maximale atteinte, ils se décomposent, à partir d'une température suffisamment élevée, 140 °C environ⁵⁸, pour former des radicaux libres du type RO[•] et OH[•],^{40, 53} qui sont la cause de l'accélération de la vitesse du processus d'oxydation. Ces espèces réagissent par la suite avec les molécules environnantes et donneront des produits d'oxydation secondaire. Il s'agit de molécules ayant des chaînes plus courtes, dont les principaux produits de réaction comprennent des espèces de types alcool, cétone, acide et aldéhyde.

II.1.c. Action des antioxydants

Les antioxydants jouent un rôle crucial pour lutter contre la dégradation du carburant. Ils sont souvent utilisés dans les carburants pour réduire ou ralentir les réactions d'autoxydation. Cela a notamment été montré dans les modèles d'oxydation proposés par Zabarnick (1993)⁴⁰ et détaillé de la manière suivante :



Dans ce modèle, les espèces antioxydantes AH interviennent de manière compétitive avec RH pour réagir en premier lieu avec les radicaux peroxydes RO_2^\bullet (réaction (5)) permettant ainsi d'empêcher la régénération d'un radical R^\bullet pouvant propager la réaction d'oxydation. Par conséquent, cette réaction doit être exothermique, impliquant ainsi que la liaison A-H doit être plus faible que la liaison R-H.⁴⁸ Cette réaction (5) permet de former un hydroperoxyde RO_2H et un radical antioxydant A^\bullet . Ce radical antioxydant, très réactif, pourra par la suite réagir avec une molécule de O_2 , pour former un radical antioxydant peroxyde AO_2^\bullet (réaction (6)), de la même manière que le radical alkyle R^\bullet (réaction (2)) du mécanisme simplifié. La réactivité du radical AO_2^\bullet , lui permet de réagir de deux manières :

- soit en interagissant avec une espèce hydrocarbonée RH, générant ainsi un radical R^\bullet (réaction (7)). Néanmoins, cela serait nuisible dans la mesure où ce dernier pourrait à son tour propager la chaîne, réduisant ainsi l'efficacité de l'ajout d'antioxydant ;
- soit par réaction avec un autre antioxydant AH formant ainsi un radical antioxydant peroxyde AO_2^\bullet (réaction (8)), qui pourra par la suite se recombiner pour former des produits supposés être des précurseurs de dépôt.

Il est à noter que certaines études ont montré que l'ajout des antioxydants doit se faire à des concentrations assez faibles. C'est notamment le cas des antioxydants phénoliques qui, à des taux plus élevés, peuvent provoquer une augmentation de la quantité de dépôts.^{48, 59}

II.1.d. Étape de terminaison

L'étape de terminaison s'effectue lorsque la totalité du dioxygène dissous a été consommé. Elle est décrite comme étant une recombinaison de radicaux libres et de la formation de produits stables,⁶⁰ comme suit :



Dans la littérature,^{40, 39} la réaction (10.a) consiste en la recombinaison des radicaux alkyles R^\bullet pour former des dimères R_2 , lorsque ces derniers ne peuvent générer de radicaux peroxydes RO_2^\bullet en absence de O_2 . De même pour la réaction (10.c) qui, par recombinaison de radicaux, pourra former des espèces ROOR. Ainsi, ces produits de terminaison forment des gommes qui, à leur tour, polymérisent et se condensent pour former des solides.

II.2. Cinétique de dégradation

Avant les années 90, de nombreuses études ont été réalisées sur le mécanisme global d'oxydation des hydrocarbures. Cependant, les résultats des travaux donnaient uniquement des informations concernant les taux de conversion et de distribution des produits d'oxydation.

En 1989, Garcia *et al.*⁶¹ furent les premiers à étudier l'aspect cinétique en travaillant sur l'oxydation du n-octane en phase liquide à l'aide d'un réacteur banc d'essai à écoulement quasi isotherme (Near Isothermal Flowing Test Rig - NIFTR à 185 °C. Le suivi des produits d'oxydation obtenus à différents intervalles de temps permet de mettre en évidence la formation des espèces du type hydroperoxyde, cétone, alcool et acide. Ainsi, ils proposèrent un ensemble d'équations cinétiques simplifiées pour un schéma réactionnel qui tenait compte de la distribution des produits obtenus et de leur ordre d'apparition. Leurs résultats ont permis de sélectionner deux schémas réactionnels en se basant sur les mécanismes radicalaires présents dans la littérature. Les équations cinétiques de chaque réaction permettant d'obtenir les produits d'intérêt furent établies et intégrées par la suite dans leurs simulations, permettant ainsi d'obtenir les constantes cinétiques de dégradation de l'oxydation du n-octane, dont l'ordre cinétique dépend de la décomposition des hydroperoxydes, estimé à 0,5 ou 1.

D'après le mécanisme d'autoxydation simplifié proposé par Heneghan *et al.* (1994),⁴⁸ il est possible de calculer la concentration des radicaux R^\bullet et RO_2^\bullet , en supposant que leurs concentrations sont constantes dans le temps, par les équations :

$$\frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = k_2[R^\bullet][O_2] - k_3[RO_2^\bullet][RH] - 2k_4[RO_2^\bullet]^2 = 0 \quad (a)$$

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = R_i - k_2[R^\bullet][O_2] + k_3[RO_2^\bullet][RH] - 2k_4[RO_2^\bullet]^2 = 0 \quad (b)$$

avec R_i le taux de radicaux formés au cours de l'étape d'initiation.

Ainsi :

$$[RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_4}} \quad (c)$$

Aussi, en utilisant la concentration de $[RO_2^\bullet]$ établie précédemment dans l'équation (c), il est possible de déterminer la consommation de O_2 par :

$$\begin{aligned} -\frac{d[O_2]}{dt} &= k_2[R^\bullet][O_2] \\ -\frac{d[O_2]}{dt} &= R_i + k_3[RO_2^\bullet][RH] \\ -\frac{d[O_2]}{dt} &= R_i + k_3 \sqrt{\frac{R_i}{2k_4}} [RH] \end{aligned}$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} \sim k_3 \sqrt{\frac{R_i}{2k_4}} [RH] \quad (d)$$

De nombreuses recherches ont permis d'établir que la consommation d'O₂, pour des températures comprises entre 155 et 205 °C, est décrite par la loi d'Arrhenius^{40-43, 60-63}

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Avec :
 A : le facteur pré-exponentiel ;
 E_a : l'énergie d'activation (J/mol) ;
 T : la température (K) ;
 R : la constante universelle des gaz parfait (= 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Heneghan *et al.* (1993)⁶² ont montré dans leurs expériences d'appauvrissement en O₂ que sa consommation dans le carburant est une réaction bi-moléculaire⁴⁰, c'est-à-dire que :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k'[O_2][RH] \quad \text{et que} \quad [RH] \gg [O_2],$$

intégrant ainsi une dégénérescence de l'ordre, de sorte que k'[RH] puisse être approximé à une **constante de vitesse de premier ordre** soit :

$$k = k'[RH]$$

Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k[O_2]$$

Cette cinétique de premier ordre implique que les concentrations de tous les réactifs sont importantes par rapport à l'oxygène et, par conséquent, peuvent être traitées comme des constantes. Ainsi la consommation de O₂ peut s'exprimer selon la relation suivante^{59, 62, 63} :

$$\ln\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0}\right) = \frac{\tau}{(T_{finale} - 300)} \int_{300}^{T_{finale}} A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT$$

Avec : τ : le temps de résidence du carburacteur

Toutefois, l'ordre cinétique de la réaction de consommation du O₂ a été plusieurs fois discuté.^{48, 57, 59, 62, 63}

En effet, Jones *et al.* (1993)⁵⁷ se sont intéressés à la cinétique chimique de réactions simples, nécessaires au développement de modélisations CFD et permettant de prédire l'encrassement de surface. Les résultats de leur étude ont montré que la consommation globale du O₂ est décrite par une cinétique d'ordre 0, notamment lorsque la concentration en O₂ est en excès (laissant 20-30 % d'O₂ résiduel).

Cependant, lorsque O₂ est totalement consommé, et donc que sa quantité est insuffisante pour réagir avec tous les radicaux alkyles R• disponibles, la réaction devient limitée et suit une

cinétique d'ordre 1. Ce résultat est intéressant car il indique qu'un carburant saturé en air suit une cinétique d'ordre 0. Par ailleurs, leur étude a également montré que pour des températures entre 175 et 185 °C la consommation de O₂ présente une forme sigmoïde, caractéristique d'une autocatalyse, qui se traduit par une augmentation de la consommation de O₂ avec l'avancement de la réaction, et de façon proportionnelle comme le montre la Figure I. 6.

L'explication donnée par les auteurs permettant de justifier cette évolution linéaire est basée sur le soufre, présent dans le carburant, qui ralentirait la réaction d'oxydation en consommant des radicaux peroxydes. Cet effet inhibiteur induit que la concentration en ROOH a été suffisamment élevée pour que les vitesses de formation et de consommation soient nulles.

Ainsi, compte tenu du fait que l'étape d'initiation est liée à la dissociation unimoléculaire des ROOH^{40, 64}, celle-ci représente l'étape limitante. De ce fait, la concentration en ROOH varie de manière proportionnelle à la consommation de O₂ et indique que la décomposition des hydroperoxydes suit une cinétique d'ordre 1.

Or, dans une étude menée par Heneghan *et al.* (1995)⁵⁹ dédiée à l'évaluation des constantes de vitesse globale de la consommation de O₂ et de la formation de dépôts lors de l'oxydation du Jet A, les résultats ont montré que la consommation de O₂ suit une loi différente d'une cinétique d'ordre 1. En effet, ils ont constaté que la quantité de O₂ dissous restante dans le carburant après oxydation ($[O_2]_t / [O_2]_0$) dépendait de la concentration initiale en O₂ dissous introduite. Cela est illustré par la Figure I. 7 dans laquelle pour deux différentes concentrations initiales de O₂ (6 et 21 %), la consommation de O₂ est différente. Ainsi, la consommation de O₂ dépend de sa concentration initiale et donc elle suit une cinétique d'ordre variable.

Ainsi en suivant le raisonnement précédent⁶² mais en supposant une réaction d'ordre 0, les auteurs purent établir l'expression de la consommation de O₂ pouvant s'exprimer comme suit⁵⁹ :

$$\frac{[O_2]_t}{[O_2]_0} = 1 - \frac{\tau}{[O_2](T_{finals} - 300)} \int_{300}^{T_{finals}} A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT$$

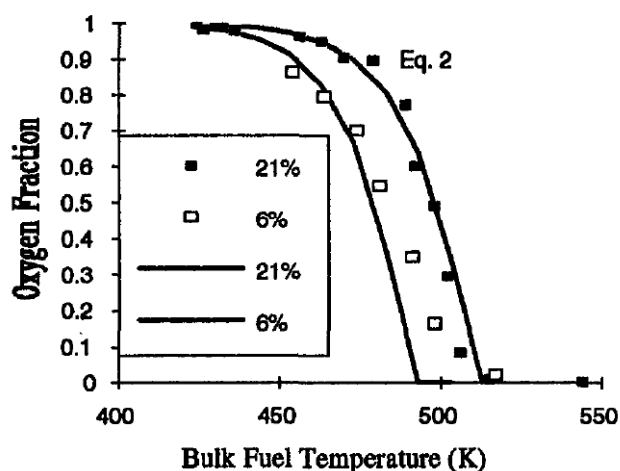
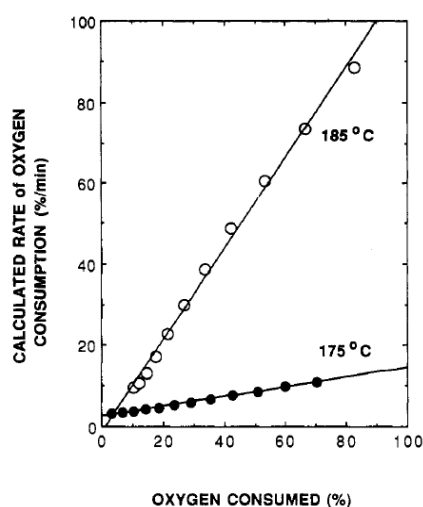


Figure I. 6 – Suivi de la vitesse de consommation de O₂ en fonction de la consommation totale de O₂, obtenue par simulation numérique⁵⁷ (à gauche)

Figure I. 7 – Quantité de O₂ restante dans le carburant à la sortie en fonction de la température pour deux concentrations initiales de O₂ dissous⁵⁹ (à droite)

III. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la stabilité thermo-oxydative

L'étude de la stabilité thermo-oxydative nécessite des dispositifs expérimentaux permettant de simuler les contraintes thermiques et d'écoulement que subit le carburéacteur au cours de son cheminement dans l'avion. Ainsi, les tests au laboratoire doivent-ils être capables d'atteindre des températures élevées tout en contrôlant la teneur en O₂ pour obtenir des dépôts mesurables sur une échelle de temps appropriée. Différents dispositifs ont été développés ; ils sont séparés en deux catégories de tests, dynamiques et statiques.

III.1. Tests dynamiques

Les tests dynamiques, également nommés tests en écoulement, nécessitent de grandes quantités de carburant et présentent des temps de séjour de quelques secondes ainsi que des durées d'essai de plusieurs heures. Il s'agit de systèmes dans lesquels un carburant s'écoule sous contrainte thermique pendant qu'on mesure les transferts de chaleur, ⁶⁶ souvent à teneur initiale en O₂ dissous fixée. Les écoulements au sein de ces dispositifs peuvent être laminaires ou en transition vers des régimes turbulents.⁶⁵ Ces tests sont généralement effectués dans des conditions de haute pression (1-3,5 MPa) afin d'empêcher l'ébullition du carburant et sur une large gamme de température (140 à 650 °C) incluant le régime thermo-oxydatif jusqu'au régime pyrolytique.⁶⁷ La température au sein du dispositif ⁶⁶ ou au niveau de la paroi ⁶² peut être contrôlée ou fixe. Cependant, les profils de température peuvent varier en présence de sections de refroidissement, réchauffage ou de recirculation.^{57, 68} Quand les tests sont terminés, les tubes sont retirés, nettoyés et analysés, par diverses techniques de surface permettant de quantifier les dépôts.⁶⁹ La dégradation du carburant est définie comme la quantité de dépôts formée sur le tube, généralement composés de 80 % de carbone.

Il existe une variété de dispositifs dynamiques ; ils sont regroupés en deux catégories :

➤ les tests permettant de faire circuler un carburant sous pression dans une unité chauffée tels que les dispositifs CRC/Coker ou JFTOT. D'autres dispositifs à tube simple ou multiple ont été développés dans l'objectif d'augmenter le temps de contact ou de modifier les conditions opérationnelles ;

➤ les tests permettant de reproduire les écoulements dynamiques et les contraintes thermiques auxquels sont soumis les carburants afin de simuler un circuit carburant d'avion. Il s'agit généralement de bancs d'essais à écoulement, systèmes lourds consommant beaucoup de carburant. C'est notamment le cas des dispositifs Phoenix Rig ⁶² et NIFTR, ⁵⁷ à débits isothermes permettant une mesure du dioxygène dans le système par le biais d'un analyseur de gaz en ligne.^{71, 72} L'avantage de ce type de système est considérable dans la mesure où ils permettent d'étudier, dans des conditions proches de la réalité, la stabilité thermique.¹⁸

III.1.a. CRC/Coker

Dans les années 50, les problèmes d'instabilité thermique rencontrés par le carburéacteur sont avérés. En conséquence, le CRC (Coordinating Research Council), un groupe de militaires et d'industriels américains, a développé le dispositif CRC/Coker, accepté sous la norme ASTM D1660 en 1959.⁷³ Ce dispositif est structuré en deux parties (Figure I. 8):

- une première partie, dite de préchauffage, est assurée par un tube interne en aluminium (330 mm de longueur) autour duquel circule le carburant dans un régime d'écoulement laminaire avec un débit de 2,7 kg/h. Il est chauffé à l'aide d'une résistance électrique dont la puissance assure le contrôle de la température du carburant à la sortie du tube.

Pour que le carburant Jet A-1 atteigne la température spécifique de 149 °C à la sortie du tube de préchauffage, ce dernier est chauffé à 193 °C. Il est à noter que la limite de la température de sortie du carburant est évaluée différemment en fonction de sa volatilité (elle sera de 177 °C pour un JP-4 et de 232 °C pour un JP-5) ;

- la deuxième partie est constituée d'un filtre en acier inoxydable, de porosité de 25 µm, disposé en aval du préchauffeur et chauffé à une température plus élevée, soit 205 °C. Cette partie permet de simuler les zones du moteur où les espèces insolubles formées au cours de la dégradation thermique du carburant peuvent se déposer. La pression est mesurée de part et d'autre du filtre afin de calculer la perte de charge (ΔP) de manière périodique ou jusqu'à atteindre une valeur maximum de 88 kPa.

Les spécifications des carburants civils et militaires imposent une durée d'essai de 5 h avec une température du carburant à la sortie du préchauffeur de 149 °C et une température de filtre de 205 °C.

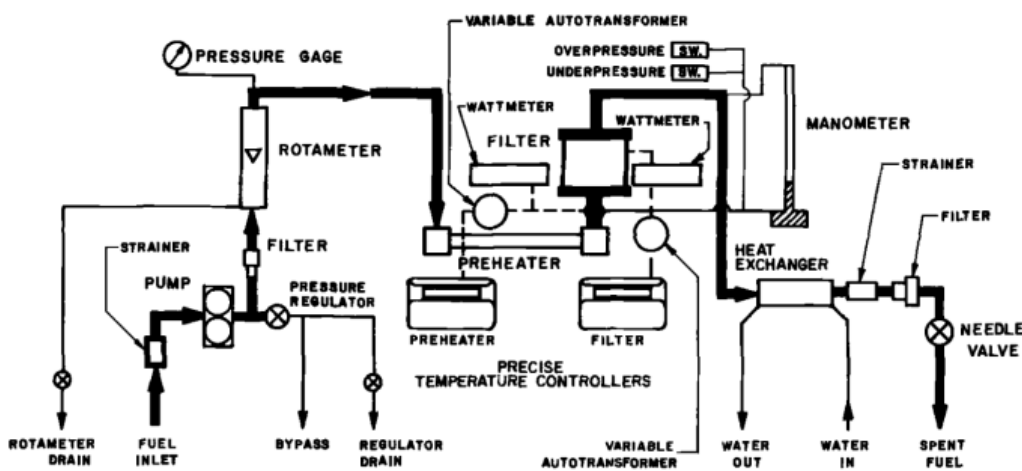


Figure I. 8 - Schéma du dispositif CRC/ASTM fuel Coker⁷³

À l'issue de chaque essai, le tube intérieur est côté visuellement selon deux critères :

- la coloration du tube de préchauffage, notée selon un code allant de 0 à 4 ;
- l'augmentation de la différence de pression à travers le filtre, issue de la formation de dépôts insolubles.

Dans les spécifications de la norme ASTM D1655, ce test est basé sur un modèle réussite/échec, pour laquelle une cotation inférieure à 3 est imposée pour le tube préchauffeur et une chute de pression limitée à 10 kPa pour la partie filtre. Si le carburéacteur ne satisfait aucun de ces deux critères, celui-ci est jugé non conforme. Toutefois, dans la pratique, les carburants sont évalués plus sur la base du dépôt formé sur le tube de préchauffage que sur la perte de charge.

Bien que ce dispositif soit approprié pour des mesures de transfert de chaleur à l'échelle de l'ingénierie, ce dernier présentait toutefois de nombreux inconvénients. En effet, un test nécessite une grande quantité de carburant (19 litres) et une durée supérieure à une journée de 8 h. La répétabilité et la reproductibilité des essais sont par ailleurs médiocres. De plus, la possibilité que des débris d'usure de la pompe soient entraînés avec le carburant n'a pu être exclue du fait que celle-ci est située en amont de la section du tube de préchauffage.

III.1.b. Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)

À la vue de toutes ces difficultés et pour pallier aux défauts du Coker, le CRC développa un nouvel appareil, le JFTOT (Figure I. 9), accepté en 1973 sous la norme ASTM D3241. Comme le montre le Tableau I. 3 le volume de carburant testé dans ce dispositif a été considérablement réduit, soit 20 fois moins qu'avec le CRC/Coker. De plus, la durée des essais a également été réduite de moitié permettant des tests plus rapides, répétables et reproductibles.

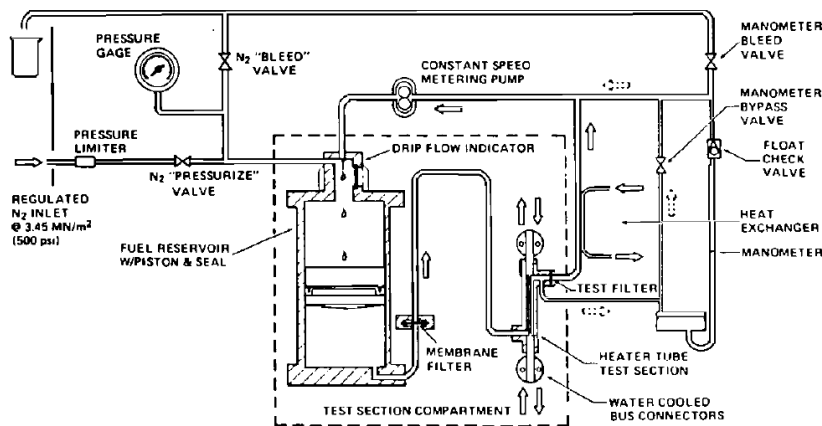


Figure I. 9 - Schéma de fonctionnement du dispositif JFTOT⁷⁴

Le tube est chauffé à l'aide d'une résistance électrique dont la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé à 38,7 mm de l'entrée de la paroi du tube et non à la sortie du carburant. Le filtre, situé à la sortie du tube, chauffant n'est chauffé que par le carburant chaud sortant. Les risques d'obtention des débris de la pompe furent éliminés en plaçant une pompe à engrenage en aval de la section d'essai, permettant de fixer le débit de carburant et d'augmenter la pression au sein du système. Cela aura permis d'augmenter la température du tube chauffant d'une centaine de degrés pour passer de 149 à 260 °C, comme l'a montré la Naval Air Propulsion Test Center, favorisant ainsi les conditions du stress thermique.⁷⁴

L'échelle de couleur permettant l'évaluation du carburant resta identique à celle associée au Coker⁷⁵, toutefois la chute de pression associée à la formation du dépôt n'est plus limitée à 10 kPa mais est réduite à 3,3 kPa.

Tableau I. 3 - Comparaison entre les dispositifs CRC/Coker et JFTOT^{73, 74}

Paramètres	CRC/Coker	JFTOT
Volume de carburant (L)	19	0,6
Débit (mL/min)	60	3
Durée de l'essai (h)	5	2,5
Contrôle de la température	En sortie du tube chauffant	Tube chauffant
Méthode de chauffage	Résistance électrique autour de la section de préchauffage et du filtre	Résistance électrique autour du tube chauffant
Emplacement de la pompe	Amont de la section de test	Aval de la section de test
Pression appliquée (MPa)	1,0	3,45
Longueur du tube (mm)	330	60
Régime d'écoulement	Laminaire	Laminaire
Temps de séjour (s)	10	13
Porosité du filtre inox (µm)	25	17

Bien que les améliorations du JFTOT aient permis des tests plus fiables et adaptés à l'étude de la stabilité thermique, certains points restent néanmoins à discuter :

- le cotation visuelle de la coloration du tube est assez subjective ; ⁷⁶
- les tubes chauffants sont en aluminium. Or dans les systèmes carburant des avions, les composants sont soit en aluminium soit en acier inoxydable, en fonction des régimes de température susceptibles d'être rencontrés. L'aluminium présentant une résistance mécanique insuffisante/faible, il n'est pas utilisé dans les zones où le stress thermique est élevé ; ⁷⁶
- le faible débit dans le dispositif entraîne la formation d'un écoulement laminaire. Ce n'est pas réaliste en comparaison des conditions de vol, durant lequel le circuit carburant présente un écoulement turbulent. ⁷⁷

Malgré les conditions d'écoulement, les caractéristiques de transfert de chaleur, l'intensité de l'oxydation et la formation de dépôts qui se produisent dans le dispositif JFTOT ne soient pas bien compris, ce dernier reste aujourd'hui le seul dispositif utilisé pour s'assurer de la stabilité thermique du carburéacteur.

Zabarnick *et al.* (2015) ⁷⁸ ont récemment mené une étude afin de mieux comprendre les caractéristiques de cet appareil. Aussi, en combinant des mesures expérimentales avec le système JFTOT à une simulation CFD. Celle-ci leur a permis de développer un modèle capable de prédire l'emplacement, la quantité de dépôts formés, la consommation de dioxygène, ainsi que l'impact des modifications du système carburant (géométrie, et/ou compositions différentes de carburant) sur une large gamme de température pouvant être rencontrée au cours du fonctionnement nominal du système carburant.

III.1.c. Phoenix Rig

Dans le cadre d'un programme de recherche entrepris dans les années 90 par l'US Air Force visant à augmenter la stabilité thermique des carburéacteurs à l'aide d'un ensemble d'additifs, Heneghan *et al.* (1993) ⁶² ont développé un système d'échangeur de chaleur à passage unique, afin d'évaluer les additifs ajoutés au carburéacteur. Cet appareil, aussi nommé Phoenix Rig (Figure I. 10), comporte un réservoir de carburant, d'une capacité de 189 L, équipé d'un système permettant de faire buller dans le carburant un mélange de gaz azote/oxygène, afin de contrôler la quantité de dioxygène. Une pompe permet de fournir un débit de carburant compris entre 1 et 100 mL/min à une pression de 3,45 MPa. La section d'essai, à travers laquelle s'écoule le carburant, est constituée d'un tube en acier inoxydable (de 560 mm de long et 2,15 mm de diamètre intérieur) chauffé par un chauffe-bloc en cuivre (460 mm de long et 76 mm de diamètre), capable de chauffer la section d'essai à 770 K et permettant d'obtenir un profil de température de la paroi du tube constant durant les essais. De plus, ce réchauffeur induit un gradient de température axial dans le carburant qui s'écoule dans la section d'essai, permettant ainsi à cette dernière d'être chauffée jusqu'à 900 K (627 °C). La teneur en dioxygène dissous et la température du carburant sont mesurées à l'entrée et à la sortie de la section d'essai.

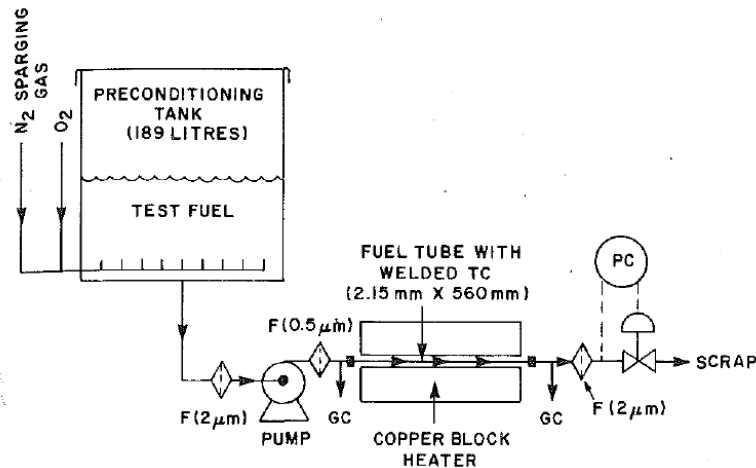


Figure I. 10 - Schéma du dispositif Phoenix Rig⁶²

(avec F= filtre, GC = chromatographe en phase gazeuse, TC = thermocouple et PC = régulateur de pression)

III.1.d. Near Isothermal Flowing Test Rig (NIFTR)

Le dispositif NIFTR est un banc d'essai à écoulement quasi isotherme (Figure I. 11) également utilisé pour simuler l'environnement thermique et l'écoulement complexe d'un système carburant d'un avion. Ce système se compose d'une pompe à seringue permettant de faire circuler le carburant en un seul passage à travers un tube en acier inoxydable (0,318 cm de diamètre extérieur et 0,216 cm de diamètre intérieur). Ce tube est solidement intégré et chauffé à l'intérieur d'un échangeur de chaleur à bloc de cuivre (81,3 cm de long) permettant de chauffer le carburant à 185 °C. La pression du système est maintenue à 2,3 MPa tout au long de l'expérience pour assurer une seule phase de réaction, avec des conditions de débits relativement élevées. Les tests peuvent durer entre 6 et 144 h et la durée de la contrainte et le temps de séjour dans le tube chauffé peuvent être réglés en modifiant le débit de carburant.

Dans les expériences isothermes dynamiques, il est important de distinguer la durée des contraintes et le temps de test expérimental. La durée de la contrainte est le temps de réaction à la température et le temps d'essai expérimental (avec le débit de carburant) détermine la quantité totale de carburant traversant le système.

La quantité de O₂ dissous est mesurée en fonction du temps de séjour ou de la durée du stress à l'aide d'une GC en ligne.^{71, 72} Les dépôts solubles dans le carburant sont collectés en ligne durant toute la durée des essais à l'aide de filtres à membrane en argent (0,45 et 0,2 μm) puis quantifiés.

L'un des avantages de ce réacteur dynamique est sa capacité à faire circuler une quantité importante de carburant. De ce fait, la quantité de composés insolubles formés au cours de la mise sous contrainte à température constante est maximisée par rapport à un réacteur statique.

Jones *et al.* (1993)⁵⁷ ont utilisé ce dispositif pour obtenir des cinétiques chimiques de réactions simples associées à l'encrassement des carburants. Leur objectif était de développer des modèles par CFD afin de prédire la dépendance temporelle de l'encrassement de surface dans des conditions de température et d'écoulement sévères. Il fut également utilisé pour corréler la formation de dépôts et la consommation de O₂, en faisant varier divers paramètres tels que la composition du carburant,⁵⁶ le débit et la durée des essais,⁷⁰ la nature des parois,^{46,79} mais également pour la modélisation de la cinétique chimique pseudo-détaillée en présence d'antioxydants.^{43, 55}

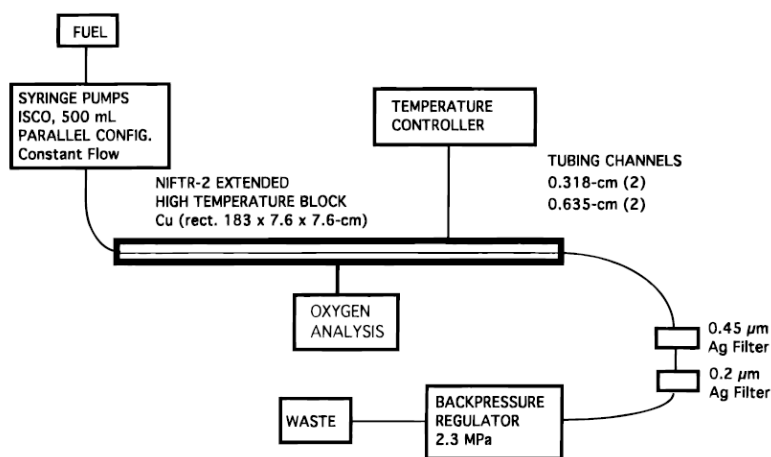


Figure I. 11 - Schéma de principe d'un réacteur à flux dynamique : Near Isothermal Flowing Test Rig (NIFTR)^{56, 57}

III.2. Tests statiques

Les tests statiques nécessitent de faibles quantités de carburant et sont adaptés pour des durées d'essais pouvant varier de 2 à 20 h, sur une gamme de température comprise entre 140 et 250 °C. Ils permettent d'étudier l'aspect chimique du phénomène thermo-oxydatif et se distinguent par des configurations ouverte ou fermée.

Dans les tests statiques dits « ouverts », l'oxygène disponible est en excès par rapport à celui initialement dissous dans le carburant.¹⁸ Ils consistent généralement à chauffer le carburant (50 à 250 mL) dans un réacteur ou un ballon, en présence d'air ou de dioxygène. Les dépôts qui en résultent sont filtrés puis mesurés par gravimétrie.⁴⁵ C'est notamment le cas du dispositif à reflux, où le phénomène d'oxydation est exacerbé par l'apport constant en dioxygène.⁸⁰ D'autres dispositifs tels que le test d'oxydation par corrosion isotherme (ICOT) ou le test des micro-résidus de carbone (MCRT) s'inscrivent également dans cette configuration.⁸¹

Bien que ces tests soient faciles à mettre en œuvre, cette configuration est inadaptée pour expliciter la formation des dépôts issus des réactions d'oxydation en raison de la présence de O₂ en excès. Par conséquent, des tests statiques fermés, permettant d'étudier les réactions d'oxydation en considérant une quantité limitée de dioxygène, ont été développés.

III.2.a. Quartz Crystal Microbalance (QCM)

La microbalance à quartz (QCM) est un système fermé capable de quantifier *in situ* et en temps réel, la quantité de dépôts formée, généralement comprise entre 1 et 10 μg/cm² pour de faibles quantités de carburant (60 mL).

L'accumulation du dépôt est déterminée par la relation proposée par Martin *et al.* (1991)⁸² reliant les changements de fréquence de résonance d'un cristal quartz et la masse de dépôts superficiels. En effet, à température constante et à faible avancement de la réaction d'oxydation, les propriétés du carburant restent constantes. Ainsi le facteur faisant varier la fréquence de résonance du cristal immergé dans le carburant est le dépôt formé à sa surface.^{83- 86}

Au-delà de sa sensibilité à détecter les dépôts (~ 0,2 μg/cm²), ce dispositif permet également de suivre la consommation en dioxygène, à l'aide de capteurs de pression et/ou d'oxygène,

présents en tête du dispositif (Figure I. 12). Ce dispositif est capable d'opérer sur une large gamme de température, de pression et de durée d'essai. Toutefois, les conditions idéales permettant d'étudier les réactions d'autoxydation avec ce dispositif sont définies dans la littérature comme étant de 140 °C pendant 15 h, à pression atmosphérique.^{62, 83, 85-87}

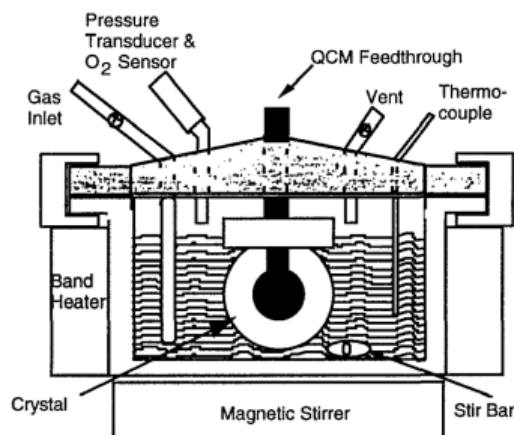


Figure I. 12 - Schéma de principe du dispositif QCM/Parr bomb^{62, 84}

III.2.b. Rancimat

Le dispositif Rancimat (Figure I. 13) permet d'étudier la stabilité à l'oxydation des huiles naturelles et des graisses mais a également été largement utilisé pour étudier les diesels, les biodiesels⁸⁸⁻⁹¹, les esters méthyliques (FAME : Fatty Acid Methyl Ester)^{101, 103, 105} et pour évaluer l'efficacité des antioxydants.

Cette méthode permet d'accélérer le vieillissement des échantillons de carburants en les oxydant à l'aide d'un courant d'air continu et à certaines températures selon la norme EN 14112.⁹² Le carburant (~ 3 g) est introduit à un débit de 10 à 25 L/h., dans un tube à essai en verre maintenu immobile dans un bloc chauffant contrôlé par un thermostat. La température de fonctionnement peut varier entre 130 à 160 °C ($\pm 0,3$ °C).

L'air introduit dans le dispositif traverse l'échantillon de carburant en entraînant avec lui les fractions volatiles de carburant ainsi que les produits d'oxydation qui s'évaporent avec la température, dans une autre cellule de mesure. Celle-ci contient 50 mL d'eau distillée, permettant de mesurer en continu la conductivité électrique. La conductivité d'une solution étant proportionnelle à la concentration des espèces présentes, sa variation est un indicateur global du changement de composition. Un brusque changement de conductivité électrique de cette eau est observé à la fin de la période d'induction, indiquant le lancement de la propagation d'un processus d'oxydation. Après cela, une augmentation rapide du taux d'oxydation, de l'indice de peroxyde et de l'absorption d'oxygène est observée.

Un temps d'induction ou indice de stabilité d'huile (OSI) est défini par le temps écoulé jusqu'à l'apparition de produits d'oxydation secondaire. Il caractérise la résistance de l'échantillon de carburant à s'oxyder. Plus le temps d'induction est long, plus l'échantillon est stable.¹⁰³

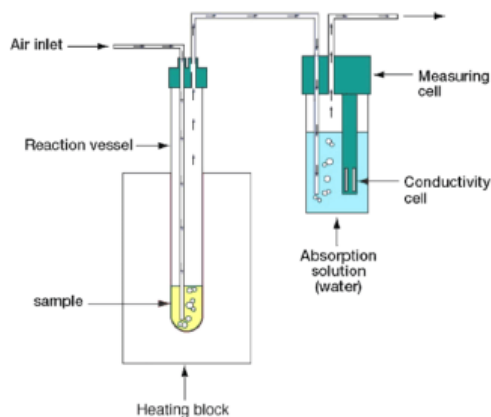


Figure I. 13 - Schéma de principe du dispositif Rancimat¹⁰⁴

III.2.c. Le PetroOXY

Le dispositif PetroOXY (Anton Paar) permet de mesurer la stabilité à l'oxydation des carburants et des huiles. Fréquemment utilisé,^{60,90,91,96-102,121} c'est l'un des instruments de mesure de référence pour effectuer les tests d'oxydation rapide à petite échelle (RSSOT) de carburant. Les mesures effectuées sont compatibles avec les normes ASTM D7525 (pour l'essence),⁹³ D7545⁹⁴ (diesel, biodiesel et esters méthyliques d'acides gras) et EN 16091.⁹⁵ Cet appareil présente de nombreux avantages, comme de fonctionner avec un faible volume d'échantillon tout en présentant une bonne répétabilité. L'un des avantages majeurs de ce dispositif est sa versatilité, dans la mesure où il donne la possibilité de s'écarter des conditions imposées dans les normes et de faire varier de nombreux paramètres (durée, température, atmosphère de pressurisation...).

Le principe consiste à introduire 5 mL d'échantillon dans une cellule de test pouvant être fermée. Une pression statique de quelques bars de dioxygène pur ($PO_2 < 10$ bar) et une température inférieure à 180°C sont imposés (Figure I. 14.a.). La dégradation du carburant est marquée par la consommation de dioxygène qui se traduit par une baisse de pression mesurée dans l'enceinte. La fin du test est définie soit par la chute relative de pression à atteindre par rapport à la valeur maximum (par ex 10 %), soit par la durée de l'expérience. Cela définit le temps d'induction (t_{ind}), le temps nécessaire pour que la pression dans l'appareil soit en dessous de la pression maximal du test (Figure I. 14.b.). À l'issue d'un essai et après refroidissement du dispositif, la phase gazeuse est évacuée de la cellule par le raccord de gaz d'extraction et les phases liquide et solide sont récupérées en démontant la cellule pour analyse.¹⁰⁰

a)



b)

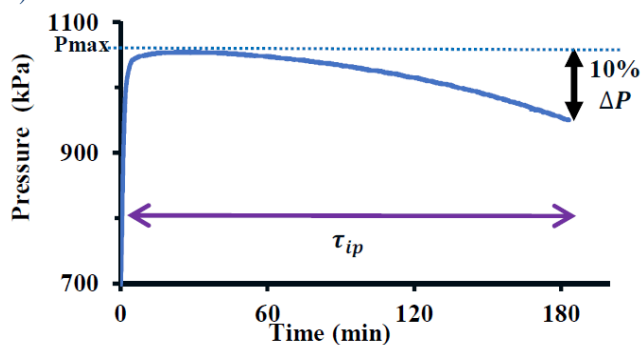


Figure I. 14 - a) Schéma représentant le dispositif PetroOXY¹⁰⁰ b) Représentation du temps d'induction (t_{ind}) avec une diminution de la pression totale de 10 % obtenue à l'aide du dispositif PetroOXY lors de l'autoxydation du n-décane à 413 K et une pression de 700 kPa d'oxygène initial¹¹⁹

IV. Différents paramètres influençant l'oxydation du kérosène

IV.1. Implication du dioxygène dissous

Afin de comprendre l'impact du dioxygène dans le processus d'autoxydation, Balster *et al.* (1999)⁵³ ont suivi sa disparition au cours de la dégradation du carburant, en utilisant un réacteur dynamique à 185 °C, température à laquelle les phénomènes d'oxydation sont prédominants. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure I. 15, montrent que la quantité de dioxygène présent dans le kérosène (initialement 70 ppm dissous au cours de son stockage) diminue avec le temps tandis que la quantité de dépôts augmente. Ainsi, le dioxygène dissous est-il impliqué dans la formation des dépôts.

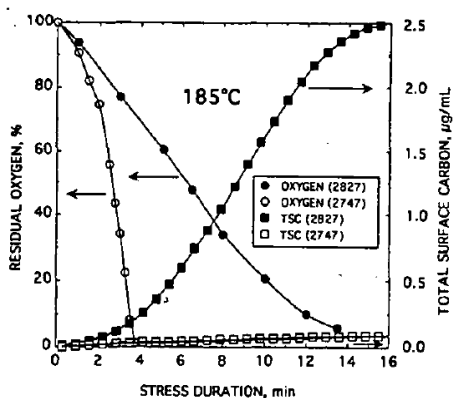


Figure I. 15 - Suivi de la diminution du dioxygène dissous et de la surface totale de dépôts formés à 185°C pour le carburant POSF-2827 (non-hydrotraité) et POSF- 2747 (hydrotraité) saturé d'air, avec TSC = Total Surface Carbone⁵³

Heneghan *et al.* (1995)⁵⁹ ont étudié l'oxydation de plusieurs Jet A saturés et appauvris en dioxygène afin d'identifier la cinétique de formation des dépôts et pour évaluer les constantes de vitesse globale de la consommation du dioxygène. Les résultats ont montré que la quantité de dépôts varie linéairement avec la quantité totale de dioxygène dissous.

De même lors d'une étude sur la stabilité du Jet A, réalisée avec le dispositif QCM, Zabarnick *et al.* (1996)⁸⁵, ont pu mettre en évidence de manière quantitative l'influence de la variation de la concentration en dioxygène sur le processus de formation de dépôts. Leurs résultats ont montré que, pour des valeurs de pression comprises entre 0 et 30,2 psi de dioxygène, le dépôt formé variait de 0,3 à 11,4 µg/cm², ce qui indique que le dépôt formé augmente en fonction de la disponibilité en dioxygène.

D'autres études (Ervin *et al.* (1996)³¹, (1997)¹⁰⁷) se sont intéressées à l'effet du taux initial en dioxygène dissous sur les dépôts formés. Pour cela, du carburant JP-8 a été oxydé à l'aide d'un dispositif permettant de simuler l'environnement thermique et l'écoulement complexe rencontré dans les systèmes d'avions. Différentes concentrations de O₂ dissous ont été imposées à l'entrée de l'écoulement (de 19 à 70 ppm). Les expériences ont confirmé l'influence de la concentration en oxygène initialement dissous sur les profils de dépôts formés (Figure I. 16).

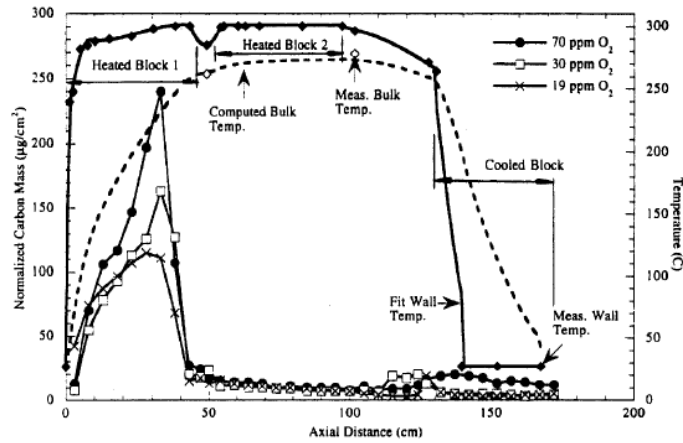


Figure I. 16 – Profils des dépôts formés en fonction des conditions d’essais et de quantité initiale en O₂ dissous (300 °C, 16 mL/min, 6 h)¹⁰⁷

IV.2. Les conditions thermodynamiques

IV.2.a. Influence de la température

Jones *et al.* (1993)⁵⁷ ont étudié la consommation de dioxygène au cours de l’oxydation d’un Jet A, sur une gamme de température comprise entre 155 et 205 °C. Leurs résultats ont mis en évidence que la consommation de O₂ en fonction du temps est globalement linéaire jusqu’à 70 % de conversion, puis dérive légèrement jusqu’à son épuisement total (Figure I. 17). Cela indique que la consommation de O₂ est relativement indépendante de sa concentration, mettant ainsi en évidence que la réaction globale de consommation de O₂ est décrite par une cinétique d’ordre zéro. Par ailleurs, la vitesse de conversion diminue rapidement avec la diminution de la température. En effet, à 185 °C tout le dioxygène est consommé en 4 min, tandis qu’à 175 °C, celui-ci n’est toujours pas entièrement consommé après 14 min de réaction.

Des résultats similaires ont été confirmés expérimentalement et numériquement par Ervin *et al.* (1998)⁵⁵ lors de l’oxydation du Jet A et Jet-A-1, sous différentes conditions de température (165 à 205 °C) et d’écoulement.

Dans cette étude, les auteurs ont développé un modèle de cinétique chimique pseudo détaillé couplé à une simulation CFD, permettant de prédire la consommation de O₂ dissous. Les résultats ont montré que la durée nécessaire pour consommer intégralement le O₂, diminue avec l’augmentation de la température. Ainsi la température influence la vitesse de consommation du O₂ dissous.⁷⁹

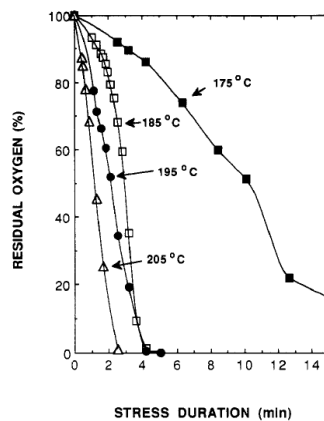


Figure I. 17 – Quantité d’oxygène dissous en fonction de la durée du stress thermique à différentes températures⁵⁷

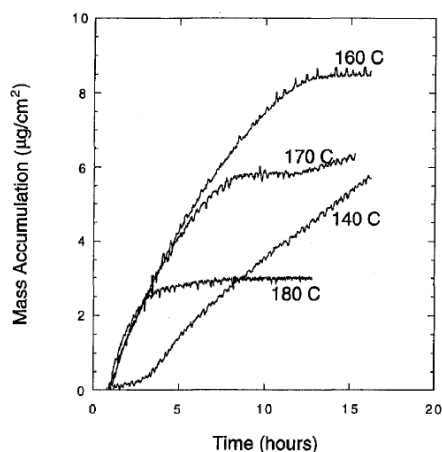
De nombreuses recherches^{65,66,68, 86, 108, 109, 110, 111} se sont intéressées à la stabilité du carburant sous l'action d'un stress thermique.

Zabarnick *et al.* (1996)⁸⁵ ont mis en évidence la formation de dépôts au cours de l'oxydation du Jet A pour des températures comprises entre 140 et 180 °C à l'aide du dispositif QCM. Leurs résultats ont montré que la vitesse de formation des dépôts augmente avec la température, notamment entre 140 et 160 °C (Figure I. 18.a.). De plus, ils ont constaté que la vitesse de dépôt dépendait de la disponibilité en dioxygène. En effet, la formation de dépôt s'arrête plus tôt à 180 °C qu'à 160 °C (4 h contre 13 h, respectivement) car la consommation de dioxygène se produit plus rapidement pour les températures les plus élevées. Ainsi, l'arrêt de la formation des dépôts est corrélée avec le moment où la consommation de dioxygène est complète.

Ces résultats ont par ailleurs été confirmés⁸⁶ avec du carburant Jet A, dans lequel a été introduit un additif détergent/dispersant. Au cours de cette étude, il a été possible de distinguer les particules insolubles qui se déposent en surface et celles qui restent en suspension et de les quantifier en fonction de la température (Figure I. 18.b.). Les résultats ont montré que le dépôt de surface domine jusqu'à une température intermédiaire de 150 °C, tandis que la quantité de particules en suspension augmente avec la température. Ainsi, la quantité de particules en suspension est plus importante que le dépôt en surface sur quasiment toute la gamme de température étudiée (à l'exception de 140°C). Compte tenu de la méthode employée (QCM), la consommation de O₂ est totale, quelle que soit la température testée. L'ensemble de ces données suggère deux mécanismes concurrents pour la formation des particules en suspension et des dépôts. Il est également suggéré que les différences de solubilité avec la température puissent jouer un rôle dans cette distribution de dépôts en suspension et à la surface.

Il est à noter que Jones et Balster (1994)¹¹¹ avaient déjà constaté que les dépôts de surface augmentaient avec la température (de 155 à 225 °C). Toutefois ils avaient obtenu des résultats contradictoires avec une quantité de particules en suspension qui diminuait avec la température. Ce désaccord peut être expliqué par les méthodes employées par ces chercheurs. En effet, Jones et Balster (1994)¹¹¹ ont utilisé un réacteur NIFTR et ont collecté les particules sur un filtre en ligne de porosité 0,45 µm en aval de la région chauffée, tandis que Zabarnick et Whitacre (1998)⁸⁶ ont utilisé le dispositif QCM sur des périodes de 15 h et ont laissé refroidir durant de nombreuses heures puis filtré à travers un filtre de porosité 1 µm. Ainsi, cette technique donne plus de temps aux particules, initialement en suspension, pour se déposer.

a)



b)

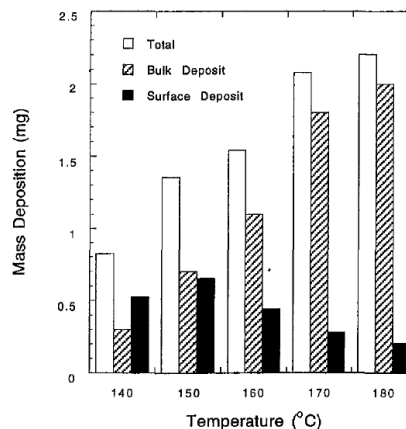


Figure I. 18 - a) Courbes représentant les accumulations de masse de dépôts formés en fonction du temps pour le carburant F-2827 dans la gamme de températures comprise entre 140 et 180 °C avec 20 psi d'air ajouté ⁸⁵
 b) Diagramme représentant la masse de dépôts insolubles en suspension, sur la surface, et globale en fonction de la température obtenue après oxydation du carburant Jet A (référéncé F-3119) obtenu par QCM dans la gamme de températures comprise entre 140 et 180 °C ⁸⁶

Bien que l'augmentation de la température d'essai soit un facteur majeur influençant la croissance des dépôts, Ervin *et al.* (1996)¹¹² ont constaté que le taux d'encrassement dans les régions refroidies peut être bien plus important que celui obtenu dans des régions chauffées, et peut ainsi être un problème sérieux pour les systèmes qui font recirculer de grands volumes de carburant.

Ils ont ainsi permis d'identifier deux catégories de dépôts formés lors du régime d'autoxydation:

- le premier se formant dans les régions chauffées lorsque le carburant est oxydé ;
- le second s'accumulant dans les régions refroidies, en aval des régions chauffées, lorsque certains composés du combustible, ayant réagi, deviennent insolubles à basse température.

Pour mettre en évidence ce phénomène, les auteurs ont utilisé un dispositif en écoulement avec deux blocs de cuivre chauffés et un bloc de cuivre refroidi afin de mesurer les dépôts de surface et le O₂ dissous dans le carburant. Puis, ils ont utilisé ces données afin d'étalonner un nouveau modèle CFD pour simuler l'encrassement dans les régions chauffées et refroidies. Dans ce modèle, ils ont utilisé les réactions de l'ancien modèle, qui simulait le comportement des régions chauffées, et ont introduit trois espèces supplémentaires supposées présentes dans la section froide (précurseur de dépôt, dépôt de surface et particules en suspension) ainsi que leurs réactions associées. Les masses de dépôts formés sur la surface interne du tube ont été déterminées expérimentalement et simulées numériquement (Figure I. 19).

Ils montrent une forte augmentation de la quantité de dépôts mesurée à l'entrée du bloc refroidi, suivi d'une baisse de dépôts dans le reste du tube refroidi. En effet, lorsque le carburant pénètre dans la section refroidie, sa température baisse rapidement et des insolubles se condensent et se déposent.

De plus, les résultats du suivi de la consommation du O₂ dissous dans les trois cas ont montré une consommation importante de O₂ dans les régions chauffées mais pas dans la région refroidie. Les réactions d'autoxydation n'ont plus lieu dans la zone « froide ».

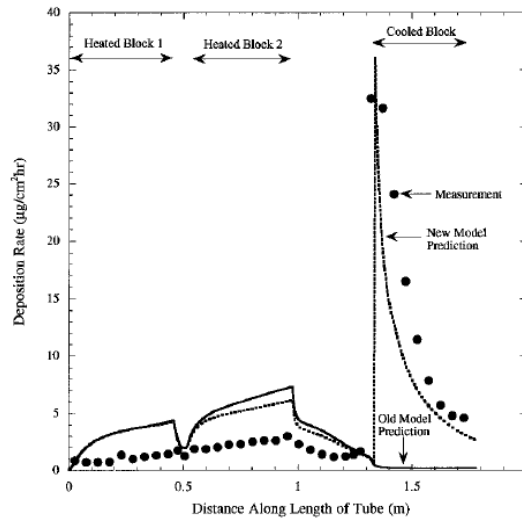


Figure I. 19 - Quantité de dépôts mesurée et prévue par le modèle cinétique global, pour le JP-8 à une température de blocs chauffés de 240 °C avec un débit de 16 mL/min, sur une période de 6 heures ¹¹²

IV.2.b. Influence de la pression

De nombreuses études ^{66, 68, 85, 109, 110} se sont intéressées à l'influence de la pression sur la dégradation du carburateur. Toutefois, les résultats n'ont montré aucun impact significatif de la pression sur la quantité de dépôts formés. Ainsi, la dégradation du carburant peut être considérée indépendante de la pression. (Figure A.I. 1)

IV.3. Influence des paramètres dépendant du temps

Le temps est un paramètre prépondérant pour la compréhension de la formation des dépôts dans le carburant. Toutefois, il est important de distinguer le temps de séjour qui est la durée de résidence d'une molécule hydrocarbonée à l'intérieur d'un tube chauffé (de l'ordre de quelques secondes) ¹¹³ et la durée des essais qui est la durée au cours de laquelle les surfaces d'un dispositif sont exposées à la chaleur.

IV.3.a. Influence du débit de carburant

L'influence du débit du carburant est un paramètre qui a été de nombreuses fois utilisé pour faire varier le temps de séjour.

Les résultats de la littérature ^{65, 66, 113, 114} semblent indiquer que le débit du carburant affecte la différence de température entre le combustible et la paroi, le temps de séjour et la vitesse de chauffage. La conjonction de ces paramètres induite par le débit du carburant montre que ce dernier influe sur la quantité de dépôts formés. Plus le débit de carburant est élevé, moins la formation de dépôts est favorisée.

Edwards *et al.* (1993) ¹¹³ ont souligné l'influence du débit dans l'étude dédiée à la réduction des dépôts pour des systèmes militaires. Ainsi, en passant d'un débit de 3,1 à 33,5 mL/min, la quantité de dépôts formés est quasiment réduite de moitié (Figure I. 20). De plus, les résultats présentés dans cette figure montrent un changement de l'emplacement du pic de dépôts.

En effet, l'augmentation du débit de carburant induit une augmentation de la différence entre la température du carburant et celle de la paroi. À haut débit, il faut plus de temps pour chauffer le carburant et le temps de séjour est réduit. Le dépôt global est donc réduit.

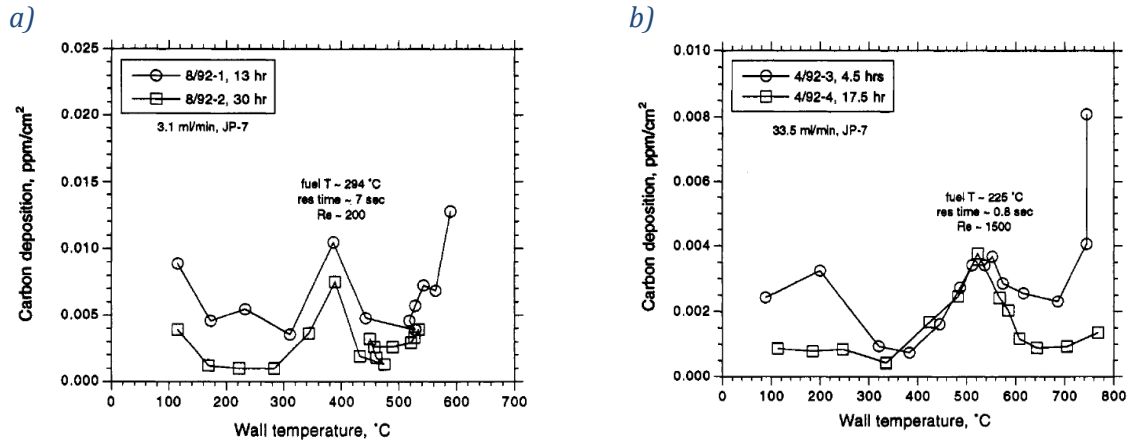


Figure I. 20 – Distribution de la quantité de dépôts formés en fonction de la température, au cours de l'oxydation du JP-7 sous 69 atm, avec différents débits de carburant :
 (a) 3,1 mL/min (b) 33,5 mL/min¹¹³

L'impact du débit sur la consommation de O₂ dans le carburant a également été souligné lors d'une étude menée par Ervin *et al.* (1996)³¹, les résultats ont mis en évidence des profils de consommation de O₂ et de formation de dépôts similaires, quel que soit le débit choisi, ce qui montre que le dépôt est plus lié à la température de la paroi qu'à la température du carburant (Figure I. 21). Cependant, la quantité de dépôts formés varie en fonction du débit appliqué. En effet, pour un débit de carburant de 100 mL/min, la quantité de dépôts formés est plus faible que pour un débit de 62 mL/min. Les différences de dépôts constatées pour les deux valeurs de débit sont justifiées du fait qu'à débit élevé, le temps de séjour du carburant est plus faible, le carburant atteint donc une température moins élevée induisant ainsi une quantité de dépôts plus faible.

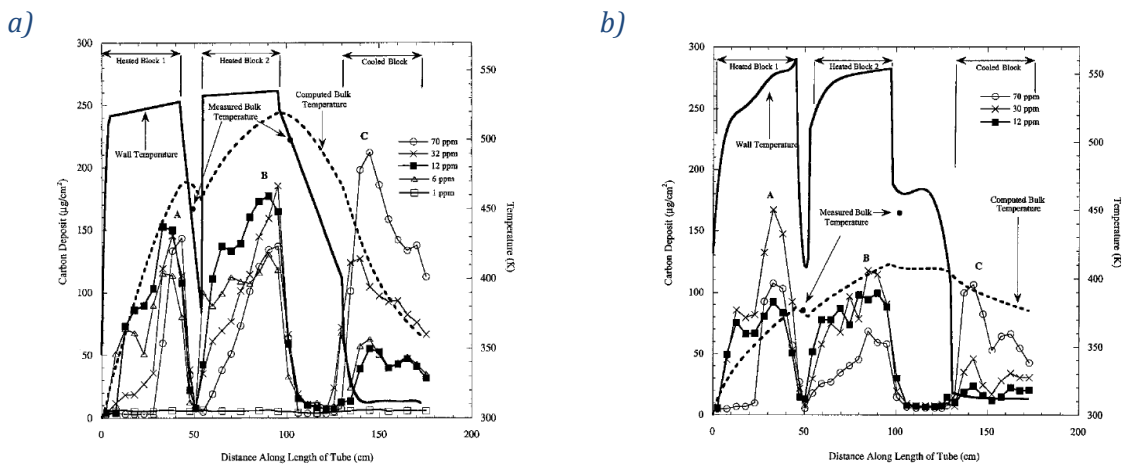


Figure I. 21 – Profils de la masse de dépôts formés pour différentes concentrations de O₂ dissous dans le carburant Jet AF-2980, (a) avec un débit de 62 mL/min sur 24h avec une température de paroi de 543 K, (b) avec un débit de 100 mL/min sur 15h et une température de paroi de 563 K.³¹

IV.3.b. Durée des essais

La durée des essais est également un facteur influençant la formation de produits solubles et insolubles dans le carburant. Lors d'une étude sur l'oxydation du Jet A réalisée à l'aide d'un NIFTR à 185 °C, en travaillant à de faibles débits de carburant, Jones *et al.* (1993)⁵⁷ ont montré que la vitesse de formation des dépôts insolubles augmente progressivement à mesure que le dioxygène est consommé, puis passe par un maximum lorsque celui-ci est totalement consommé, après 5 minutes de réaction, et revient à la ligne de base (Figure I. 22.a.). Aussi, le fait que le profil de dépôt soit quasiment indépendant du débit de carburant, implique que le processus de formation du dépôt dépend du temps de réaction.

L'influence de la durée des essais sur la formation des dépôts fut notamment examinée par Marteney *et al.* (1986)⁶⁶ lors d'une série de tests effectuée avec des durées d'essais variables. Selon les auteurs, si la température de paroi influence la formation de dépôts, alors les essais de longue durée devraient montrer une stagnation de la quantité formée, dans la mesure où la paroi se serait progressivement couverte de dépôts, réduisant ainsi le transfert thermique de la paroi vers le combustible. Les résultats de leur étude ont confirmé cette hypothèse, (Figure I. 22.b.) et montrent que la vitesse de formation des dépôts augmente jusqu'à 16h d'essai puis d'évalue plus.

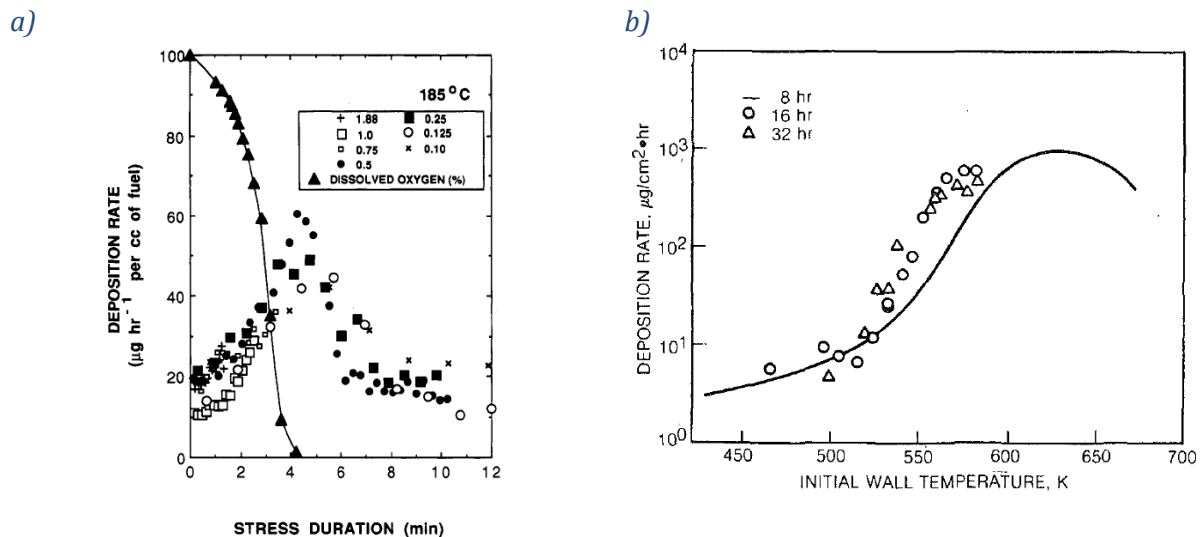


Figure I. 22 – a) Évolution de la quantité de dioxygène dissous dans le carburant Jet A POSF-2827 en fonction de la durée de la contrainte à 185 °C pour une série de différents débits de carburants (0,10, 0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 et 1,88 cm³/min)⁵⁷; b) Influence de la durée d'essai sur la vitesse de formation de dépôts dans le carburant JP-5⁶⁶

Des conclusions similaires furent établies par Jones *et al.* (1995)⁷⁹ qui se sont interrogés sur la variation de la quantité de dépôts sur une surface préalablement encrassée. Pour cela, deux séries d'expériences avec des durées d'essais différentes ont été réalisées sur un Jet A (POSF-2827) saturé d'air, à l'aide d'un NIFTR à différentes températures (155-225 °C) :

- des essais de courte durée (6 h) pour mesurer la variation de la quantité de dépôts sur une surface propre ;
- des essais de longue durée (> 70 h) pour observer l'influence d'une surface encrassée.

Pour les essais de longue durée, les résultats montrent que la présence initiale de dépôts sur la surface de la paroi ralentit la formation de nouveaux dépôts (Figure I. 23.a.).

À l'inverse pour les tests de 6 h, la formation des dépôts se fait sur une surface propre, favorisant les échanges thermiques et la formation de dépôts.

En outre, dans le cas d'une surface encrassée, la consommation du O₂ dissous est ralentie par la présence des dépôts, tandis que pour 6 h de réaction, la consommation de O₂ dissous est plus rapide, n'étant pas inhibé par la présence préalable de dépôt.

La vitesse de consommation accélérée du O₂ dans le cas des tests de courte durée, manifestée par une conversion plus élevée du O₂, a été attribuée à une réaction d'autocatalyse qui illustre la dissociation thermique des hydroperoxydes.⁶⁴ En effet, pour deux tubes, l'un nettoyé et l'autre encrassé, la même quantité de O₂ est consommée, toutefois l'accélération observée dans le cas du tube propre est absente ou diminue de manière importante pour le tube encrassé. Cela est en faveur d'une réaction d'autocatalyse qui dépend de la nature de la surface. (Figure I. 23.a.).

Ainsi, dans le cas des réactions de longue durée, les dépôts carbonés passivent la surface en bloquant les sites actifs, réduisant ainsi l'autocatalyse.

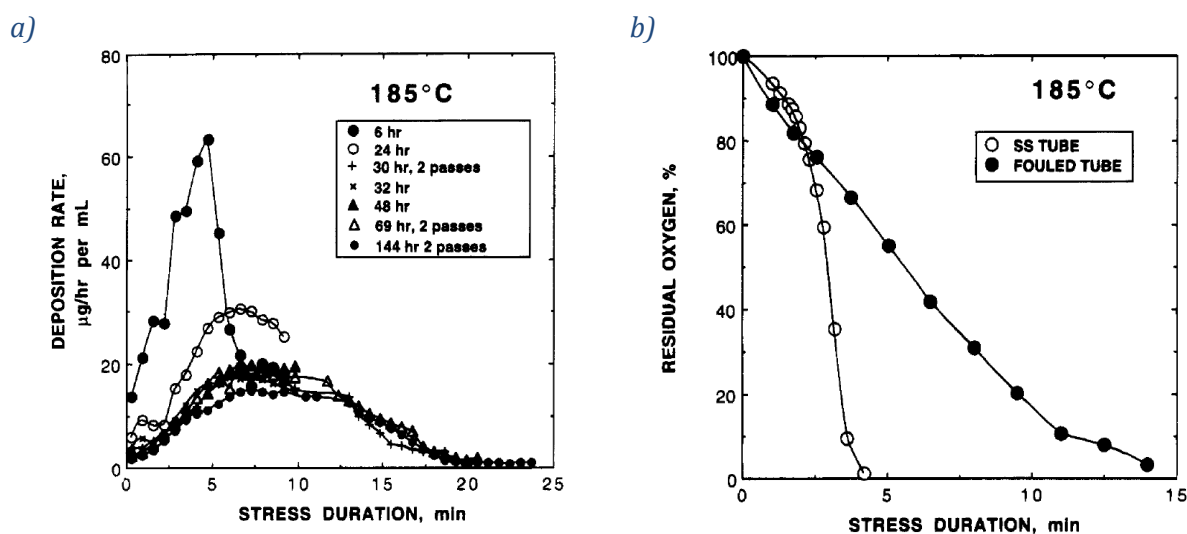


Figure I. 23 - a) Vitesse de formation des dépôts pour différentes durées d'essais (6, 24, 30, 32, 48, 69 et 144 h) avec un débit de carburant de 0,25 mL/min ; et b) pourcentage de dioxygène dissous résiduel pour un tube en acier inoxydable nettoyé et un tube en acier inoxydable encrassé, en fonction de la durée de la contrainte pour le carburant POSF-2827 à 185 °C⁷⁹

IV.4. Nature de la surface de la paroi

Les interactions entre les parois et le carburant sont importantes dans le régime d'autoxydation.

L'influence de la nature des matériaux de la surface des parois fut mise en évidence par Roback *et al.* (1983)⁶⁵ qui ont utilisé des tubes en cuivre et en nickel. L'examen des surfaces internes des tubes a montré une quantité importante de dépôts, suggérant la capacité du cuivre à favoriser la formation de dépôts car bien que les résultats en fonction de la distribution de température des parois soient similaires pour ces deux matériaux, l'augmentation de la résistivité thermique obtenue avec les tubes en nickel était bien plus élevée que celle observée avec les tubes en cuivre, suggérant ainsi une faible quantité de dépôts formés, par ailleurs confirmée par les résultats d'analyse quantitative : entre 400-600 µg/cm²/h de dépôt pour le cuivre et 50 µg/cm²/h pour le nickel.

L'impact des matériaux de surface fut également évalué par Zabarnick *et al.* (1996)⁸⁵, au cours de l'oxydation d'un Jet A non hydrotraité (F-2827) et d'un Jet A-1 hydrotraité (F-2747)

à l'aide du dispositif QCM à 140 °C. De manière générale, les mesures de dépôts de carburant effectuées avec cette technique utilisent des électrodes en or (Au) pour sa faible réactivité. Toutefois, ce métal n'étant pas utilisé dans les systèmes carburant, les résultats de dépôts obtenus ne sont pas représentatifs de la réalité. Par conséquent, les auteurs ont aussi utilisé des électrodes présentant des matériaux de surface différents dont le platine (Pt), et l'aluminium (Al).

Dans le cas du carburant Jet A non hydrotraité (F-2827) (Figure I. 24.a.), la quantité de dépôts formés est identique, quel que soit le matériau de surface de l'électrode. À l'inverse, pour le carburant Jet A-1 hydrotraité (F-2747), les électrodes en Au et en Al présentent des quantités de dépôts identiques, tandis que l'électrode en Pt présente une quantité de dépôts beaucoup plus élevée (Figure I. 24.b). Cet élément est intéressant car, bien que le Pt soit rarement présent dans les systèmes aéronautiques, celui-ci reste largement utilisé comme catalyseur dans le raffinage du pétrole et d'autres procédés et peut se retrouver dans le carburant sous forme de traces. Ainsi, la quantité importante de dépôts observée sur la Figure I. 24.b. peut être interprétée comme une action catalytique du platine. Ainsi, la surface en Pt peut catalyser la décomposition des hydroperoxydes et engendrerait des radicaux libres capables de réagir avec d'autres espèces à l'origine de la formation de dépôts. L'ensemble de ces éléments confirme que la formation de dépôts dépend de l'interaction entre le carburant et le matériau de surface.

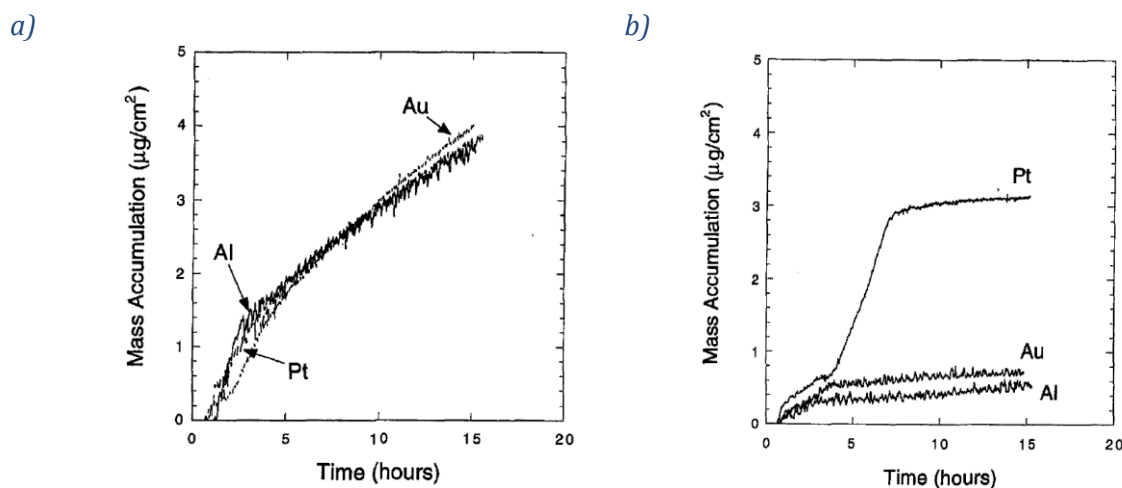


Figure I. 24 - Courbes représentant l'accumulation de la masse en fonction du temps pour les surfaces d'électrodes en aluminium, en or et en platine avec du carburant a) F-2827 (Jet A non hydro traité) et b) F-2747 (Jet A-1 hydro traité), obtenue par QCM à 140 °C⁸⁵

IV.5. Influence du diamètre du tube

La quantité de dépôts formés peut également être influencée par le diamètre de la paroi. Cela fut mis en évidence au cours de l'étude menée par Jones *et al.* (1993)⁵⁷ dans laquelle deux tubes de diamètres différents (0,125 et 0,250 pouce) ont été utilisés. D'après les résultats obtenus Figure I. 25, le temps nécessaire pour que les précurseurs de dépôt diffusent vers la paroi est plus long dans les tubes de grands diamètres et se manifeste par un profil de dépôt plus étendu sur la durée des essais. Ainsi, plus le diamètre du tube augmente, plus le temps nécessaire pour former des dépôts sera élevé.

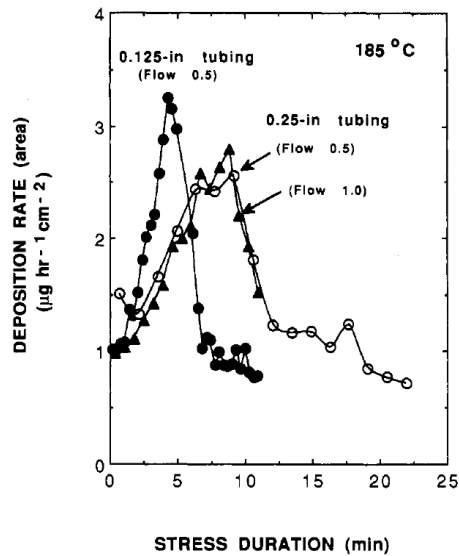


Figure I. 25 – Comparaison de la vitesse de formation des dépôts en fonction de la durée de contrainte, lors de l'oxydation du carburant POSF-2827 initialement saturé par rapport à l'air à température ambiante, avec deux diamètres de tubes (0,125 et 0,250 pouces)⁵⁷

La complexité des écoulements dans un circuit carburant réel induit des zones de recirculation pouvant engendrer localement de faibles vitesses d'écoulement et donc des temps de séjour longs. C'est pourquoi Jiang *et al.* (2012)¹¹⁵ se sont intéressés aux différentes géométries pouvant être rencontrées dans les circuits (changements de diamètre interne des tuyaux). Pour cela, les auteurs ont réalisé des mesures expérimentales et des simulations CFD dans le cas de l'oxydation du carburant Jet A (F-3084) dans des conditions d'écoulement laminaire, à l'aide d'un réacteur NIFTR à 205 °C, auquel a été intégré deux tubes supplémentaires : un tube primaire de diamètre étroit en entrée et un tube secondaire dont le diamètre est plus large en aval de l'écoulement du carburant. Ainsi, il a été possible reproduire le changement de diamètre interne et la configuration d'augmentation ou de diminution de section rencontrée au cours de la recirculation du carburant. Le débit de carburant a été paramétré de manière à voir son impact sur l'oxydation mais également afin de déterminer l'influence du temps de séjour selon la localisation du changement de section dans le tube. Pour une configuration divergente, (Figure I. 26.a.), les simulations ont prédit une augmentation progressive de la vitesse de formation des dépôts dans le tube secondaire (étant plus large) en aval de l'augmentation de section jusqu'à atteindre un maximum à l'emplacement axial de 205 mm. Ce résultat est justifié par la recirculation créée par la transition vers le grand tube qui implique une augmentation du temps de séjour du carburant ainsi que la durée de la réaction d'oxydation. Dans ce cas, les dépôts sont moins susceptibles de bloquer le passage de l'écoulement dans la mesure où le tube secondaire est plus large.

En revanche pour une configuration de convergence, le maximum de dépôts formés se situe en amont de la diminution de section, c'est-à-dire lorsque le carburant s'écoule du tube large vers le tube étroit (Figure I. 26.b.). En effet, une grande quantité de O₂ dissous est consommée avant le rétrécissement en raison d'un diamètre interne plus grand et d'un temps de séjour plus long. Puis, lorsque le carburant pénètre dans le tube étroit le taux d'oxydation diminue en raison d'une vitesses d'écoulement plus élevée et d'un temps de séjour plus court.

Il a été conclu que la géométrie en convergence est préoccupante car elle se produit dans le tube primaire qui est étroit, pouvant entraîner ainsi des problèmes de restriction d'écoulement.

Les résultats de cette étude ont permis de mettre en évidence l'importance du diamètre interne des tubes des circuits carburant, notamment dans le cas des zones de recirculation. Plus le diamètre interne est élevé plus la vitesse de formation des produits insolubles augmente.

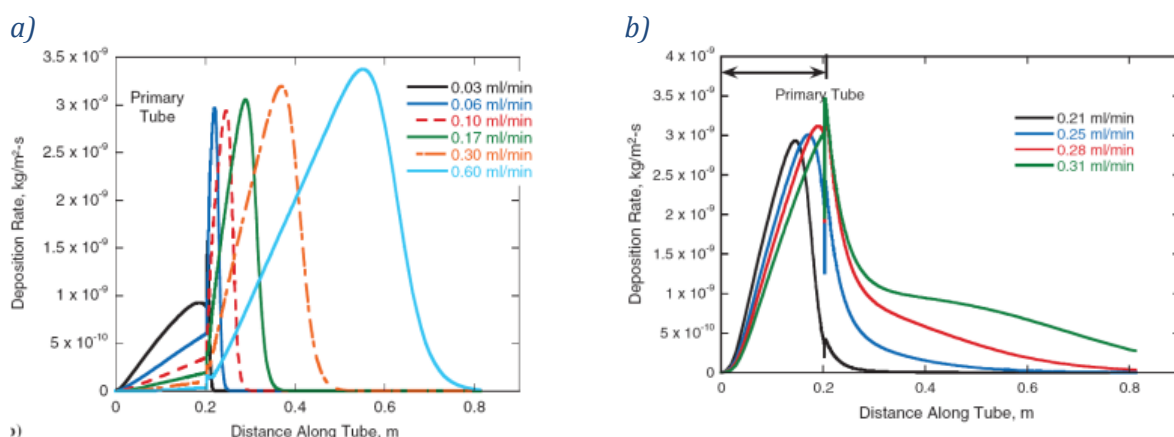


Figure 1. 26 –Profils de vitesse de formation des dépôts le long de la direction d'écoulement a) pour le cas d'une section augmentée et b) pour le cas d'une section diminué , avec du carburant F3084 s'écoulant à différents débits ¹¹⁵ (Toutes les courbes non pointillées représentent des simulations)

IV.6. Composition du carburéacteur

Au-delà des paramètres exposés précédemment, la composition du kérosène va influencer l'oxydation du carburéacteur¹¹⁶. Selon Schwartz et Eccleston (1962)¹¹⁷, la stabilité du carburéacteur dépend de sa composition en espèces hydrocarbonées ainsi que des espèces dissoutes telles que le soufre, l'azote et certains métaux, pouvant jouer un rôle important, tant au moment du stockage qu'au cours du régime d'autoxydation^{30, 118}. Ainsi, toutes les espèces présentes dans le carburéacteur peuvent contribuer à son oxydation et favoriser la formation de dépôts.

IV.6.a. RH : les espèces hydrocarbonées

Un carburéacteur se compose d'environ 80 % d'alcane saturés, de 10 à 25 % d'aromatiques et d'environ quelques centaines de ppm d'espèces hétéroatomiques. Aussi, les différents composés qui le constituent peuvent interagir différemment entre eux en fonction de leur structure chimique et de leur interaction avec la surface des parois des circuits.

Diverses études ont mis en évidence les relations de réactivité structurelle entre des molécules constitutives du kérosène. En effet, les alcanes linéaires s'oxyderont plus facilement que les alcanes ramifiés,^{104, 119} toutefois ces derniers engendreront davantage de dépôts au cours du processus d'autoxydation. Des résultats similaires ont été observés avec les cycloalcanes et les molécules aromatiques.^{120, 121} Les données de la littérature^{68, 122} montrent également que l'augmentation de la teneur en aromatiques (mono et di-aromatiques) est un facteur pouvant exacerber la quantité de dépôts formés.⁶⁸

IV.6.b. ROOH : les alkyles hydroperoxydes

À partir des années 60, de nombreuses recherches^{64, 123,124} ont mis en évidence l'action des hydroperoxydes au cours de l'oxydation du carburéacteur.

L'action des hydroperoxydes fut identifiée par Winkler *et al.* (1961)¹²⁵ qui ont travaillé sur l'oxydation de l'isobutane à basse température, en y ajoutant un hydroperoxyde de tertbutyl comme initiateur pour amorcer la réaction d'oxydation. Les résultats de leurs recherches ont

indiqué que les alcools sont les produits majoritaires de la dégradation des hydroperoxydes. À l'issue de leur travail, la nécessité de la présence des radicaux libres pour initier la réaction d'oxydation est devenue incontestable. En effet, les alkyles hydroperoxydes agissent comme des initiateurs du mécanisme de propagation en augmentant la quantité de radicaux libres influençant ainsi la vitesse de la réaction d'oxydation.⁴²

L'étude cinétique menée par Kuprowicz *et al.* (2007)⁴³ a montré que la décomposition des hydroperoxydes à 185 °C crée une grande quantité d'espèces radicalaires initiant l'autoxydation en chaîne. Cela confirme les nombreux résultats de simulation,⁵⁵ mettant en évidence qu'une fois le O₂ totalement consommé, la quantité de radicaux RO₂[•] diminue au profit de celle des radicaux R[•] (Figure I. 27).

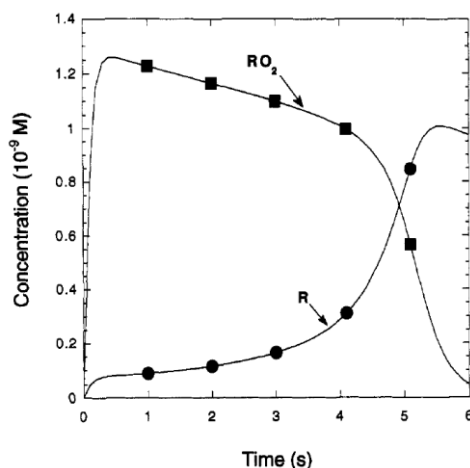
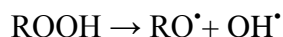


Figure I. 27 – Résultat de simulation du suivi de la concentration des radicaux (■) RO₂[•] et (●) R[•] en fonction du temps à 200 °C en absence d'antioxydants⁴⁰

Les hydroperoxydes sont généralement qualifiés de produits d'oxydation primaires. Blin-Simiand *et al.* (2001)¹²⁶ ont identifié, par spectrométrie de masse, les différents hydroperoxydes du n-dodécane provenant des réactions d'isomérisation de radicaux d'alcoxy pouvant exister en phase liquide/gaz et en phase gazeuse, pour trois gammes de température différentes : des hydroperoxydes simples avec deux atomes d'oxygène par molécule pour T > 370 K, des cétohydroperoxydes avec trois atomes d'oxygène par molécule pour T = 500 K et des di-, et tri- cétohydroperoxydes avec quatre ou cinq atomes d'oxygène par molécule à T = 518 K.

Les hydroperoxydes peuvent ensuite se décomposer thermiquement ou catalytiquement.⁴⁴ Selon Balster *et al.* (1999)⁵³, la dissociation thermique des ROOH s'effectue de la manière suivante :



Leur décomposition peut également être influencée par des contributions supplémentaires telles que des ions métalliques, des radicaux libres ou d'autres molécules.

Diverses études expérimentales et de simulation ont permis de mettre en évidence la décomposition des hydroperoxydes⁵⁵ et la formation de produits d'oxydation secondaire tels que les alcools, les cétones, les aldéhydes et les acides.⁴⁸ Les travaux de Garcia *et al.* (1989)⁶¹ sur l'oxydation du n-octane en phase liquide ont permis de suivre la distribution des produits d'oxydation primaire et secondaire (cétone, alcool et acide) formés et leur ordre d'apparition. L'évolution du taux de conversion de ces espèces Figure I. 28 confirme ce résultat.

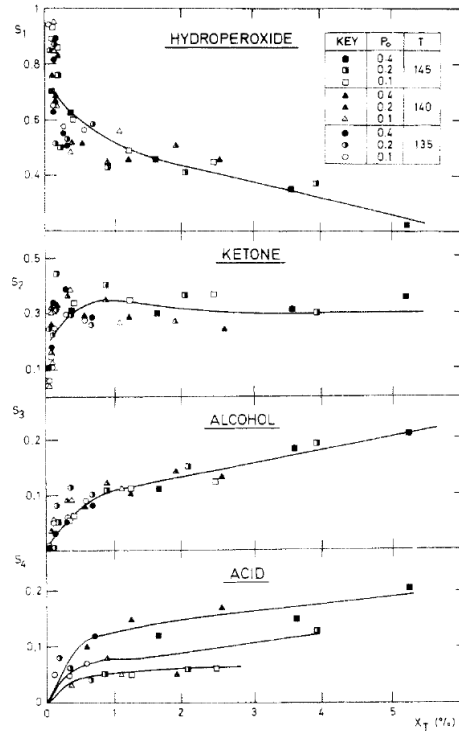


Figure I. 28 - Évolution du taux de conversion des produits d'oxydation primaire et secondaire⁶¹

IV.6.c. Les espèces hétéroatomiques

Les recherches de Beaver *et al.* (2005)¹⁴⁴ ont permis de proposer un mécanisme permettant d'expliquer leur rôle dans la formation de dépôts dans le carburant. Selon les auteurs, les dépôts formés sont issus des interactions des composés aromatiques hétéroatomiques riches en électrons, avec les espèces électrophiles générés lors du régime d'auto-oxydation.^{130, 145, 146}

Ainsi, toutes les espèces aromatiques hétéroatomiques présentant un atome d'hydrogène (phénols, arylamines et thiophénols) pourront être oxydées par des réactions de substitution électrophile aromatique jusqu'à former un dépôt par polymérisation.

i. AH : les antioxydants naturels

Des antioxydants naturels sont présents dans le kérosène, il s'agit généralement d'espèces polaires, et de phénols^{43, 127-132}. Ils inhibent et ralentissent l'oxydation des carburateurs. (Figure I. 29).¹³²

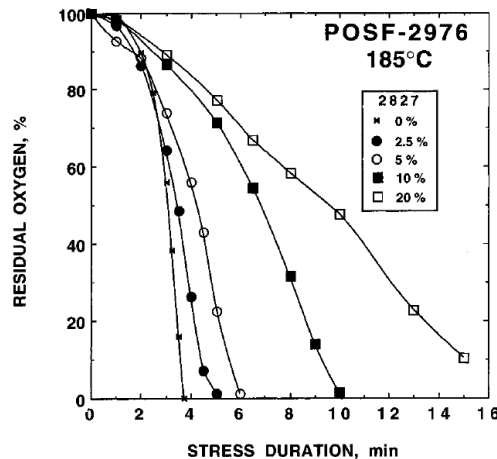
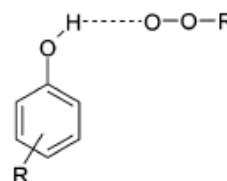
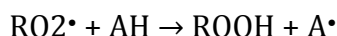


Figure I. 29 – Impact de la quantité d'antioxydants naturels, tels que le phénol ou le soufre, sur l'oxydation du carburant POSF-2976 oxydé à l'aide d'un NIFTR à 185 °C¹³²

Il a été montré qu'un échantillon de carburant pouvait contenir une dizaine de phénols naturels, y compris des phénols méthyl- ou diméthyl- substitués. Ainsi au cours des réactions d'autoxydation, ces phénols AH sont capables de réagir avec le transporteur de chaîne radical alkyl peroxy RO₂[•] pour former un radical phénoxy A[•] et un hydroperoxyde ROOH de la façon suivante: ^{43, 133, 135}



Pour être efficace, la liaison AH doit être plus faible que la liaison RH. ⁴⁸

Au-delà des antioxydants naturellement présents dans le carburéacteur, des antioxydants synthétiques peuvent également être ajoutés, afin de limiter le phénomène d'oxydation. Leur action sera décrite ultérieurement (cf. § V.1.a.).

ii. SH : les agents de décomposition des hydroperoxydes

Les espèces soufrées présentent un impact important sur l'oxydation du carburant et la formation de dépôts. En effet, plusieurs études ^{45, 53, 55, 56, 137, 138} ont montré que le comportement oxydatif d'un carburant non-hydrotraité diffère de celui d'un carburant hydrotraité dans lequel les espèces soufrées ont été éliminées. Il est de manière générale admis que les composés soufrés sont des inhibiteurs. En effet, ils présentent la capacité de décomposer les hydroperoxydes (ROOH) et par conséquent de réduire la durée de l'oxydation. ^{56, 138} (Figure I. 30)

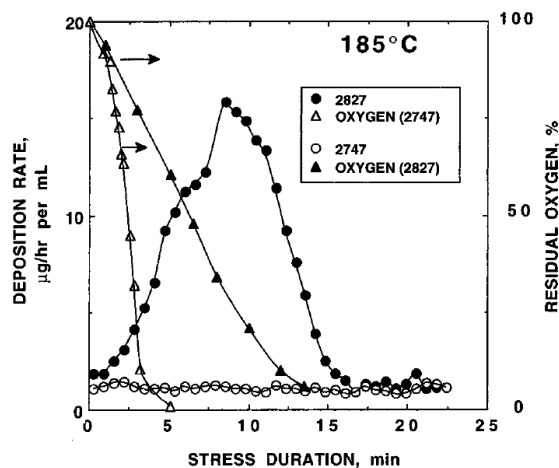
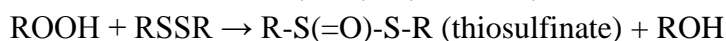
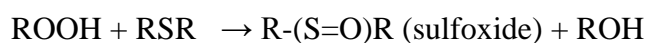


Figure I. 30 – Évolution de la consommation de O₂ et de la vitesse de formation de dépôts insoluble dans les carburants JetA-1 hydrotraité (POSF 2747) et Jet- A non hydrotraité (POSF 2827)) ⁵⁶

Ces agents de décomposition des hydroperoxydes tels que les sulfures (RSR), disulfures (RSSR) voire polysulfures ¹³⁹ peuvent réagir avec les hydroperoxydes selon les réactions suivantes: ^{42, 140}

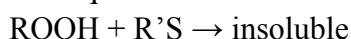


Ces réactions expliquent la consommation des ROOH et justifient une diminution de la formation des dépôts. ^{141, 142}

Ces espèces soufrées sont généralement appelées «sulfures réactifs» afin de les distinguer des autres espèces telles que les thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes que l'on retrouve dans le carburéacteur mais qui sont relativement peu réactives.⁴³

Des études ont montré que de nombreux hydroperoxydes étaient formés lors de l'oxydation de carburants contenant peu de sulfures réactifs.

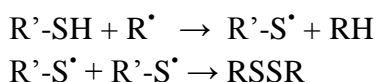
Au cours d'une étude comparative menée par Balster *et al.* (1998)¹³⁷ sur la stabilité thermique de 10 carburéacteurs (Tableau A.I. 2) oxydés à 185 et 225 °C, la quantification des dépôts insolubles formés en surface et en suspension a montré que la faible stabilité thermique que présentent certains carburants (à savoir, POSF-3119, -3084, -2827 et -2934) peut être corrélée à leur composition. En effet, ces derniers présentent une concentration en soufre élevée (Figure A.I. 3). Or, ces composés sont principalement aromatiques et lorsqu'ils réagissent pendant l'autoxydation, ils vont former des produits polaires qui peuvent avoir une solubilité réduite via une réaction non radicalaire qui conduit donc à la formation de dépôts⁵⁶ :



Ce résultat qui peut paraître contradictoire par rapport au précédent montre la complexité du phénomène d'autoxydation. Ainsi, en fonction de la nature et/ou du moment où sont ces espèces vont interagir avec les hydroperoxydes, la formation des dépôts va augmenter ou non.

Par ailleurs, au-delà des phénols, les espèces azotées (indoles)¹³⁴, ou soufrées (thiols)¹³⁶, peuvent aussi présenter une activité antioxydante.

En effet, Naegeli (1999)¹³⁶ a montré que les thiols présentent un caractère antioxydant dans la mesure où les radicaux alkyles peuvent leur arracher un atome d'hydrogène en formant des radicaux thionyles, qui se recombinent pour constituer une liaison disulfure, selon les réactions suivantes :



iii. Les espèces azotées

Plusieurs études sur le stockage ainsi que sur la stabilité thermique du carburant ont montré que la présence d'espèces azotées hétérocyclique telle qu'anilines, indoles, amines, carbazoles, quinolines, et pyridines¹⁴³ favorisait l'augmentation de la quantité de dépôts, généralement sous forme de gomme déposée et/ou dissoute.^{28,29}

Li *et al.* (1985)³⁰ ont également étudié l'influence des hétéroatomes sur la stabilité au stockage des carburéacteurs de manière quantitative en ajoutant des pyrroles alkyles et des composés soufrés pour comprendre leur influence sur la formation des dépôts. Pour cela, du kérosène JP-5 et du Jet A ont été dopés par du diméthylpyrrole (DPM) et du N-méthylpyrrolidone (NMP) à différentes concentrations. Les résultats ont montré que la quantité de dépôts formés s'accroît avec l'augmentation de la concentration de DMP et NMP et de la durée de stockage. Toutefois, La comparaison des résultats a révélé que le NMP favorise très peu la formation de dépôts, ce qui confirme l'impact du DMP sur la formation des dépôts comme l'ont mis en évidence Jones *et al.* (1984)¹⁴⁷ Les explications permettant de justifier les différences observées reposent sur les différences d'enthalpies de formation des radicaux DMP et du NMP. En effet, l'enthalpie de formation du NMP est plus élevée que celle du DMP, facilitant ainsi la formation des radicaux DMP.

Ainsi, la facilité à former des espèces radicalaires expliquerait la quantité plus importante d'oxygène absorbé par le DMP par rapport au NMP et donc la quantité plus importante de dépôts formés avec celui-ci. De plus, dans le mécanisme qu'ils proposent, l'autoxydation du NMP fait intervenir des réactions de transfert d'hydrogène qui induisent une consommation d'oxygène plus lente.

Concernant les additifs soufrés, les résultats ont montré que la capacité à favoriser la formation des dépôts était dans cet ordre : thiophénol > thiophène, tétrahydrothiophène > disulfure de dibutyle. Cela indique bien que le soufre contribue fortement à la formation des dépôts.

Plus récemment, Zabarnick *et al.* (2019)¹⁴⁸ ont montré que les espèces du type indoles, anilines et sulfures interagissent pendant l'autoxydation du carburéacteur pour favoriser la formation de dépôts. L'ajout supplémentaire d'espèces phénoliques, présentes naturellement dans la plupart des carburéacteurs dérivés du pétrole, augmente davantage la formation de ces dépôts. En effet, les résultats ont montré une interaction entre les espèces contenant de l'azote et du soufre qui provoquerait une autoxydation rapide du soufre suivie d'une réaction plus lente des espèces azotées pour former des précurseurs de dépôt.

IV.6.d. Métaux dissous

Au cours du transport et du stockage du carburéacteur, des métaux peuvent se dissoudre et contaminer le carburéacteur. Bien que présents à de très faibles concentrations (25 ppb), ces derniers peuvent avoir une action significative sur la formation de dépôt dans le carburéacteur.⁴³

Les métaux dissous dans le carburéacteur sont généralement des métaux de transition (cuivre, vanadium, nickel, plomb, manganèse, cobalt,) sous forme d'ion métallique, peuvent participer à la décomposition des hydroperoxydes par voie catalytique et peuvent également catalyser d'autres réactions.^{73, 153, 161}

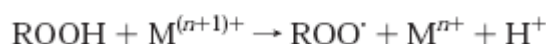
D'après les données de la littérature,¹⁵³ les métaux de transition peuvent engendrer la formation d'alkyle peroxyde en catalysant la formation de radicaux libres, selon le schéma suivant :



Il a également été rapporté que les métaux dissous peuvent également contribuer à catalyser la réaction de décomposition des hydroperoxydes selon la réaction globale suivante :^{153, 155, 158}



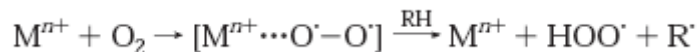
Il s'agit d'une succession de réaction d'oxydoréduction en deux étapes, au cours de laquelle dans un premier temps un complexe métal-hydroperoxyde, suivi d'un transfert d'électrons pour donner les radicaux libres, comme suit:



Si le métal impliqué est un oxydant puissant (comme le plomb tétravalent), la seconde réaction prédomine. En revanche, si le métal est un agent réducteur fort (comme le fer bivalent) la première réaction prédomine. De plus, des métaux, tels que le cuivre, le cobalt et le manganèse, présentent la capacité à agir à la fois comme agent oxydant (dans son état

d'oxydation plus élevé) et comme agent réducteur (dans son état d'oxydation inférieur) permettant ainsi un processus catalytique non stœchiométrique de se produire au cours duquel de très faible de concentration de métaux dissous peuvent décomposer de grandes quantités d'hydroperoxydes.

Enfin, dans certaines conditions, il est possible que les métaux dissous dans le carburéacteur se complexent avec le dioxygène dissous, initiant ainsi la formation d'alkyles peroxydes, tel que:¹⁵³



Les métaux dissous présents à de très faibles concentrations (25 ppb) peuvent avoir une action significative sur la formation de dépôt dans le carburéacteur.

Ils participent à la décomposition des hydroperoxydes par voie catalytique et peuvent également catalyser d'autres réactions.

Lors de l'étude de Kuprowick *et al.* (2007)⁴³, sept carburants ont été oxydés à l'aide d'un NIFTR à 185 °C. Les différents métaux tels que Cu, Mn, Mg, Fe et Zn (Tableau A.I. 3) présents dans le carburéacteur ont été quantifiés afin de mettre en évidence leur activité catalytique éventuelle et leur propension à contribuer à la formation des dépôts.

Les résultats de leurs analyses ont montré que tous les carburants contenaient des composés avec du Fe, du Mg et du Zn, toutefois ces derniers n'affectent pas de manière significative la stabilité thermique du carburant.

L'un des métaux le plus reconnus comme initiateur de dépôt est le cuivre.⁷⁴

En effet, ce dernier favorise, de manière catalytique la formation de dépôts par l'intermédiaire de réactions d'oxydoréduction entre les cations métalliques et les hydroperoxydes, accélérant ainsi la dissociation des hydroperoxydes et la formation de radicaux libres.^{138, 144}

Cela fut notamment confirmé par Balster *et al.* (1998)¹³⁷ lors d'une étude dans laquelle 10 carburéacteurs de compositions différentes (Tableau A.I. 2) ont été oxydés à l'aide d'un NIFTR à 185 °C. Le suivi de la consommation de O₂ ainsi que la formation de dépôts en surface et de particules en suspension a révélé des comportements différents en fonction de la nature du carburant (Figure A.I. 3). En effet, les résultats ont montré que les temps requis pour aboutir à une réaction d'oxydation totale varient en fonction de la composition du carburant oxydé. Par exemple, pour le carburant JP-5 dopé avec du cuivre, le temps de réaction est de 1,5 min tandis que pour Jet-A, il est de 15 min. Ces observations confirment les résultats de Jones (1996).⁴⁶

Au cours des expériences menées par Li *et al.* (1985),³⁰ les auteurs ont étudié la formation des dépôts dans le carburant JP-5 en présence et absence de DMP (0,0286 M pendant 6 jour à 80 °C) en ajoutant différentes quantités de catalyseurs métalliques, la phtalocyanine de fer et de cuivre (FePc, CuPc), notamment connus pour catalyser l'oxydation des composés organiques. Les résultats ont montré que la quantité de dépôts formés est proportionnelle à la masse de FePc ou CuPc ajoutée. De plus, leurs résultats montrent que le catalyseur CuPc favorise en plus grande quantité la formation de dépôts que le FePc.

Pour les expériences en absence de DMP, ils ont constaté que la masse totale de dépôts formés est plus importante en présence du catalyseur FePc que pour le CuPc. Cela indique, qu'en absence de composé azoté, l'interaction entre le FePc et le JP-5 est plus importante qu'entre le CuPc et le JP-5. Ce résultat a été expliqué par la différence d'affinité entre le Cu et

le Fe avec le soufre. Le Fe(II) présente une plus grande affinité pour le soufre que le Cu (II). En revanche, en présence de DMP, la liaison azotée présente, quant à elle, une plus grande affinité avec le Cu (II) que le Fe (II).

V- Améliorer la stabilité à l'oxydation du carburéacteur

V.1. Les antioxydants : un moyen de réduire l'oxydation du carburant

La dégradation oxydative du carburant peut être limitée par la présence d'antioxydants. ils peuvent être d'origines naturelle ou artificielle.⁴⁹

Les antioxydants naturels, mentionnés précédemment (cf. § IV.6.c.), sont des espèces avec des hétéroatomes tels que O, N et S. En fonction de leur réactivité à l'oxygène, il est possible de les distinguer en deux catégories : les antioxydants primaires dont l'action est de piéger les radicaux libres afin d'interrompre la réaction radicalaire en chaîne et les antioxydants secondaires qui agissent, quant à eux, sur les espèces chimiques telles que les hydroperoxydes.^{149, 150}

Bien que les espèces hétéroatomiques dissoutes puissent jouer le rôle d'antioxydant naturel, celles-ci ne suffisent pas toujours à maintenir la stabilité thermo-oxydative du carburant. C'est pourquoi des antioxydants synthétiques peuvent être ajoutés dans le but de réduire la formation de dépôts.^{107, 151} Ils pourront ralentir la réaction d'oxydation et agir comme inhibiteur des espèces hydroperoxydes en tant qu'agent réducteur ou donneur d'atome d'hydrogène, capteurs de radicaux peroxydes RO_2^\bullet ou encore comme inhibiteur de métaux pro-oxydants.⁴⁹

V.1.a. Neutralisation des radicaux peroxyde à l'aide d'un additif donneur d'hydrogène

De manière générale, l'action des antioxydants AH consiste à « neutraliser » les radicaux peroxydes RO_2^\bullet par le don d'un atome d'hydrogène et en formant un radical A^\bullet stable. Ce dernier empêchera la propagation de la chaîne et pourra ainsi réagir avec les molécules de O_2 pour former un radical AO_2^\bullet . Ce radical pourra ensuite réagir avec toute autre espèce présente dans le milieu et peut potentiellement conduire à la formation d'espèces insolubles.^{21, 49}

Minus *et al.* (1999)²¹ se sont intéressés à l'efficacité de différents additifs donneurs d'hydrogène, tels que la tétrahydroquinoline (THQ), la décaline et ses isomères, ainsi que le cyclohexane. Les résultats de leurs recherches ont montré que la décaline et la THQ sont très efficaces pour réduire la formation de dépôt pyrolytique. Toutefois, en comparant les résultats obtenus avec le carburant de référence, sans additifs, à ceux obtenus en présence de THQ, il semble que ce dernier favorise l'augmentation de la formation de dépôt oxydatif. Les auteurs ont également comparé l'efficacité du cyclohexane avec celui de la décaline et ses isomères (cis et trans- decaline). Les résultats de leur étude a mis en évidence une réduction de 75 % de dépôt avec la cis décaline, tandis qu'avec le cyclohexane et la trans-décaline seuls une réduction de dépôt allant de 35 à 60 % a été observée. Dans l'ensemble, ces additifs se sont révélés efficaces dans la mesure où ils permettent de réduire considérablement le dépôt pyrolytique à une concentration de 500 ppm.

Les additifs donneurs d'hydrogène sont des antioxydants primaires, dont les plus utilisés sont les phénols synthétiques tels que le butylhydroxytoluène (BHT). Celui-ci est capable de transférer rapidement un atome d'hydrogène aux radicaux peroxydes,¹³⁵ inhibant ainsi la réaction de propagation.¹⁴⁹

Plusieurs recherches^{40, 45, 107 132} ont montré que le BHT limite la consommation de O₂ et inhibe ainsi la formation de dépôt dans le carburant. En effet, la modélisation du mécanisme cinétique établi par Zabarnick (1993)⁴⁰ a confirmé que l'ajout d'un antioxydant présentant un encombrement stérique important, tel que le BHT, entraîne la diminution du facteur d'Arrhenius A plutôt que l'énergie d'activation. Le fait d'avoir un radical encombré stériquement, limite la réaction de l'oxygène. Cela indique que la consommation de O₂ est ralentie. Les auteurs ont validé expérimentalement ce résultat en montrant la réduction de la consommation du O₂ avec l'augmentation de BHT dans du Jet A (

Figure I. 31).^{41, 86} Ainsi l'ajout BHT ne permet pas d'empêcher l'oxydation mais de la retarder.¹¹⁴

D'autres recherches ont montré l'efficacité des antioxydants face à l'oxydation du carburant.^{45, 132, 152} Grinstead et Zabarnick (1999)⁴⁵ ont notamment évalué l'effet de deux antioxydants, le BHT et la phénylènediamine (AO-24), sur du carburant JP-5 hydrotraité. Les résultats ont montré que l'ajout de ces deux additifs permet de retarder l'oxydation du carburant. Toutefois, l'AO-24 présente une efficacité plus importante que le BHT dans la mesure où, pour une même quantité, AO-24 retarde environ quatre fois plus l'oxydation que le BHT (

Figure I. 31.b).⁴⁵

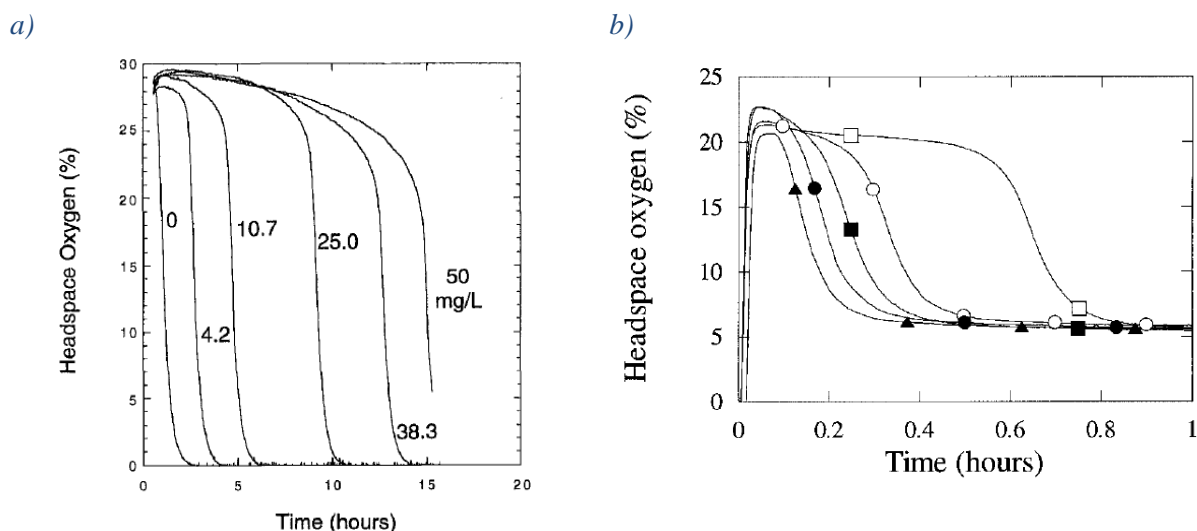


Figure I. 31 – Évolution de la consommation de O₂ en fonction du temps au cours de l'oxydation du a) Exxsol D-110 à différentes concentrations de BHT ajouté à 140 °C dans un système de bombe Parr / QCM.^{41, 86} et b) carburant POSF-3204 : sans additif (▲), BHT à 25 mg/L (●), BHT à 100 mg/L (■), AO-24 à 25 mg/L (○) et AO-24 à 100 mg/L (□).⁴⁵

V.1.b. Les désactivateurs métalliques (MDA)

Comme mentionné précédemment (cf. § IV.6.d.), les métaux dissous dans le carburéacteur peuvent avoir un effet catalytique sur l'oxydation, dès lors qu'ils sont présents à hauteur de quelques ppb.¹⁵³ Il s'agit généralement des métaux de transition sous forme d'ion métallique, tel que le cuivre ou encore Mn, Fe, Zn et Mg. Ils peuvent générer des radicaux libres, pouvant par la suite interagir avec des molécules hydrocarbonées ou des hydroperoxydes, favorisant ainsi la dégradation oxydative.

Afin de contrer ce phénomène et améliorer la stabilité du carburéacteur, des désactivateurs métalliques sont ajoutés afin de chélater⁷³ les métaux dissous dans le carburéacteur et ainsi contrôler et inhiber leur action catalytique, retardant ainsi l'oxydation et l'apparition de dépôts. Le principe de chélation consiste à complexer toute la sphère interne de coordination des ions métalliques présents dans le carburant afin d'éviter qu'ils n'interagissent avec d'autres molécules. En effet, ces désactivateurs présentent plusieurs atomes donneurs reliés de façon covalente par des atomes qui entourent l'ion métallique complexé avec plusieurs cycles de chaîne.¹⁵³

Développés pour la première fois pour les essences par Downing *et al.* (1939)¹⁵⁴, les MDA peuvent être ajoutés dans le carburéacteur au maximum à 5,7 mg/L. afin de respecter la spécification ASTM 1655.²⁵

L'inhibiteur métallique le plus utilisé de nos jours est la N,N'-disalicylidine-1,2-propane diamine⁷³ (couramment noté MDA). Il s'agit d'un ligand tétradentate, complexant l'ion métallique avec deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote, comme l'illustre la Figure I. 32. Sa capacité à inhiber l'effet catalytique d'un métal dépend de la structure et des propriétés électroniques du métal en question.^{155, 156} La force de base de Lewis, le nombre de liaisons ligand-métal et d'anneaux de chélation, la taille de ces anneaux, la géométrie du ligand ainsi que les chaînes latérales non complexées, ont aussi un impact. Ainsi, plus le nombre de sites donneurs et d'anneaux de chélation (5 à 6 atomes) du MDA est grand, meilleure sera la chélation et donc la désactivation du métal dans le carburant.¹⁵³ On parle d'« effet chélate », en effet l'ion métallique étant entièrement encerclé, l'approche des hydrocarbures et des hydroperoxydes est empêchée.¹⁵³



Figure I. 32 – Réaction de chélation entre la N,N'-disalicylidine-1,2-propane diamine et un ion métallique Cu (II)¹⁵³

L'influence du MDA en tant qu'agent complexant a fait l'objet de nombreuses recherches.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Clark (1988)¹⁵⁷ ont réalisé une série d'oxydation à l'aide d'un dispositif à reflux à 160 °C sur du Jet A dans lequel a été ajouté du sel de cuivre (II) soluble et différentes concentrations de MDA. Une diminution de la vitesse de la consommation de O₂ a été observée avec l'augmentation de la concentration de MDA. Cette observation a été confirmée par Jones et Balster (1997)¹⁶⁰ lors d'une étude dans laquelle six carburéacteurs ont été oxydés avec et sans MDA (2 mg/L) à l'aide d'un NIFTR à 185 °C (Figure I. 33). Pour les carburants présentant une quantité négligeable de métaux (POSF-2827, 2980 et 2962), le MDA présente un effet

négligeable. Cependant, pour les carburéacteurs présentant une plus grande concentration de métaux (POSF-2934, 3084 et 3119), un retard à l'oxydation est constaté. Cela indique que l'effet chélate du MDA ralentit de manière significative la consommation de O₂.

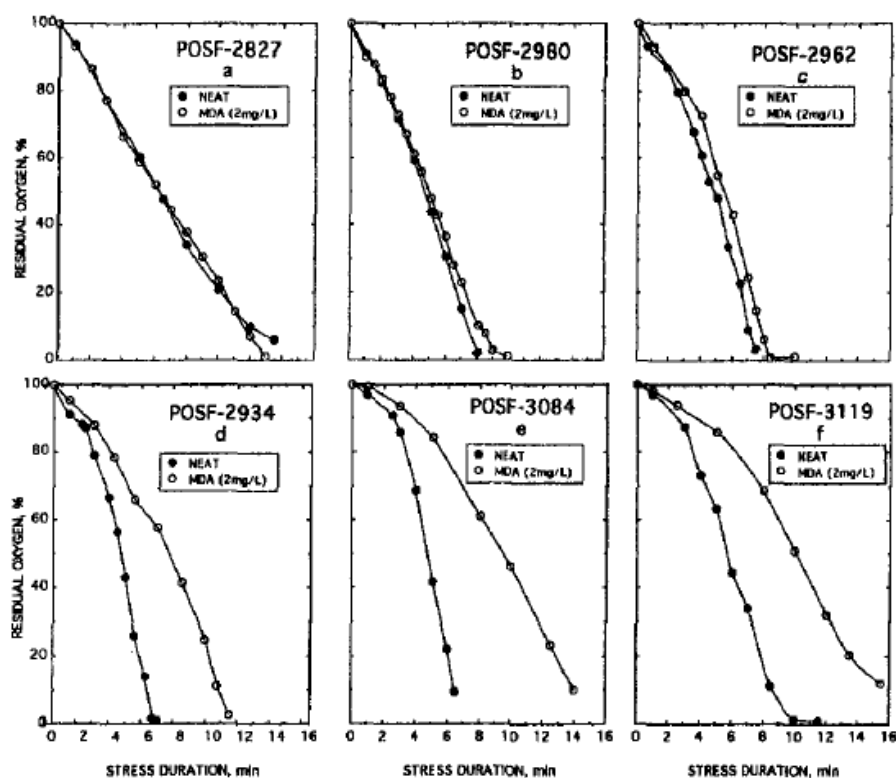


Figure I. 33 – Influence du MDA 2 mg/L sur l'autoxydation des carburants sans métaux dissous (a, b, c) et avec des métaux dissous (d, e, f)¹⁶⁰

Comme mentionné précédemment (cf. § IV.6.d.), l'ensemble des données de la littérature suggère que le cuivre est le métal qui favorise le plus la formation de dépôt. La MDA étant tétradentate, elle forme un chélate saturé avec les ions Cu (II).¹⁵⁴ Au contraire, les ions fer ou cobalt formant des complexes hexadentates,¹⁵⁶ des liaisons pendantes restent disponibles permettant ainsi l'accès aux hydroperoxydes. La conformation plane carrée des sites ligand de la MDA présente également une bonne correspondance pour les ions cuivre divalents formant ainsi des complexes plans carrés stables, expliquant l'efficacité de la MDA en présence de ces ions.¹⁵⁵

V.1.c. Agents dispersants

Le rôle des agents dispersants est de limiter la taille des particules polaires formées afin qu'elle ne puisse pas réagir et/ou s'agglomérer pour former des espèces plus grosses sous forme de dépôts.^{45, 73} L'inconvénient d'un tel additif est qu'il augmente la solubilité de l'eau dans le carburant. Les dispersants les plus courants sont le 8Q405 et le MCP- 147B. Ce sont des références de produits commerciaux dont la composition chimique n'est pas disponible.

Zabarnick et Grinstead (1994)⁸³ ont étudié l'impact du dispersant 8Q405 dans les carburants POSF-2827 et -2980, à l'aide de la QCM à des concentrations variables (de 0 à 100 mg/L). Les résultats ont montré que, quelle que soit la concentration de ajoutée, celui-ci améliore de manière considérable la stabilité thermique de ce carburant (Figure I. 34). En effet, pour une concentration de 10 mg/L de 8Q405, les dépôts n'apparaissent qu'après 7 heures d'essai et

leur quantité augmente rapidement pour se rapprocher de celle du carburant non additivé. Des résultats similaires sont obtenus pour une concentration de 25 mg/L sauf qu'ici l'absence de formation de dépôt est maintenue durant 9 h. Pour les essais réalisés avec des concentrations de 50 et 100 mg/L de 8Q405, seule une faible quantité de dépôt est observée durant l'expérience qui dure 15 h. Ceci montre que le 8Q405 présente la capacité de réduire la quantité de dépôt insoluble sans induire de changement sur le processus d'autoxydation.^{137, 162}

Ainsi, l'additif 8Q405 présente des caractéristiques antioxydantes limitées mais il assure principalement la fonction de dispersant. La dépendance à la concentration démontrée sur la Figure I. 34 implique qu'à de faibles concentrations, la capacité de dispersion de cet additif est inhibée par la concentration relativement élevée des espèces polaires et/ou de particules d'agrégats générées dans ce carburant.

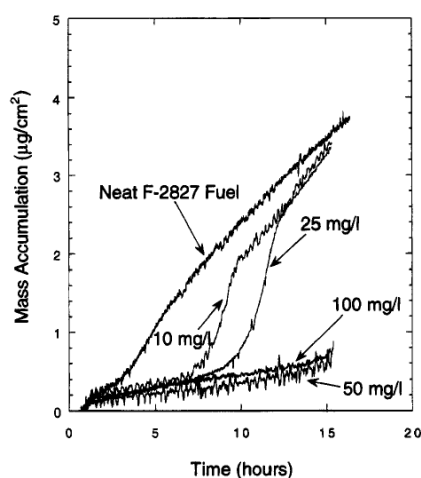


Figure I. 34 - Évolution de l'accumulation de dépôt en fonction du temps, obtenu lors de de l'oxydation du carburant F-2827, à l'aide de la QCM à 140 °C pendant 15 h, avec différentes concentrations d'additif 8Q405.⁸³

Le MCP-147B est un agent dispersant/détergent dont la principale action est d'empêcher la croissance des particules insolubles comme l'ont montré Jones *et al.* (1995)¹⁶² en ajoutant le MCP-147B à trois carburants, POSF-2980, POSF-2827 et POSF-2934. Les résultats de cette étude ont montré que la présence de l'additif réduisait la quantité totale des dépôts insolubles de façon considérable et ce, quel que soit le carburant.

V.1.d. Combinaison d'additifs

En 1989, l'US Air Force a lancé un programme de recherche, avec la coopération des industries, des universités et d'autres agences gouvernementales pour augmenter la stabilité thermique du JP-8. L'idée était de proposer un ensemble d'additif qui permettrait d'augmenter de 100 °F (soit 38 °C) la limite de température de dégradation du carburant pour passer de 163 à 201 °C, permettant ainsi d'augmenter la température des parois de 205 à 260 °C.¹⁸ Cet ensemble d'additifs ne devait engendrer qu'un surcout très limité (1 \$ par 1000 gallons), permettre de réduire jusqu'à 90 % les dépôts et d'améliorer de 50 % la capacité de transfert de la chaleur. Le carburacteur ainsi additivé s'appelle le JP-8 + 100.

Dans un premier temps, les recherches se sont intéressées à l'efficacité individuelle de différents additifs.^{45, 162} Les additifs étudiés comptaient un additif donneur d'hydrogène (BHT), un désactivateur métallique (MDA), un agent dispersant (8Q405) ainsi qu'un agent dispersant/détergent (MCP-147B). Il a été constaté que les agents dispersants et détergents/dispersants ont une action sur la formation de dépôt insoluble, dans la mesure où ils inhibent la croissance des particules en formation. À l'inverse, les agents donneurs d'hydrogène ainsi que les désactivateurs métalliques agissent sur la consommation de O₂ et contribuent efficacement à retarder la réaction d'oxydation. (Figure I. 35)^{45, 162}

Dans un deuxième temps, plusieurs études ont évalué l'action combinée des additifs sur la consommation de O₂ et sur la formation de dépôt.^{83, 46, 150, 160, 162}

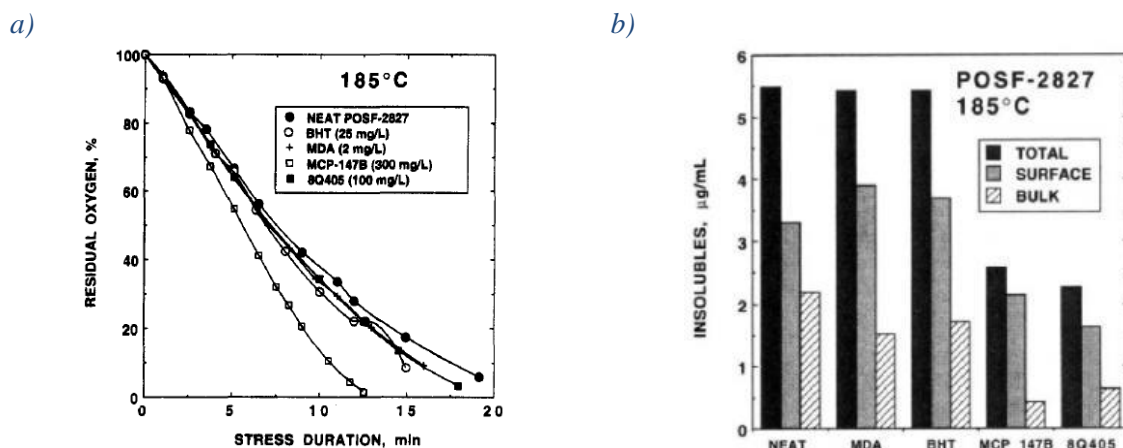


Figure I. 35 – Évolutions de a) la consommation de dioxygène, et b) la quantité de dépôts insolubles formés en surface et en suspension, obtenues lors de l'oxydation du carburant POSF-2827 (pur et additivé) à l'aide d'un NIFRT à 185 °C¹⁶²

Jones et Balster (1997)¹³² ont étudié l'impact de l'ajout de deux additifs (AO-24 et BHT) et d'un carburant Jet A (POSF-2827) sur l'oxydation du carburant Jet A (POSF-2976).

Chaque combinaison de carburant et d'additif affiche un profil de dépôt et de consommation de dioxygène unique, illustrant des réactions spécifiques. (Figure I. 36.)

La Figure I. 36.a. montre que l'impact de la combinaison des deux antioxydants primaires (AO-24 + BHT) est supérieur à celui des antioxydants ajoutés séparément mais il reste inférieur à leur somme.

L'action du phénol (BHT) et des inhibiteurs naturels présents dans le carburant POSF-2827, est plus complexe (Figure I. 36.b.). En effet, pour de faibles taux de conversion, l'ajout d'un autre carburant a tendance à accélérer la consommation de O₂, puis après 30 % de conversion, l'autoxydation est ralentie par rapport à celle du carburant pur traité au BHT. L'impact est approximativement égal à la somme des effets individuels. Ainsi, l'action des inhibiteurs naturels présents dans le carburant POSF-2827 est efficace pendant l'intervalle de temps associé à la décomposition des ROOH (autocatalyse).

L'action combinée de l'antioxydant AO-24 et des inhibiteurs naturels (présents dans le POSF-2827) est plus efficace que les inhibiteurs naturels seuls (Figure I. 36.c.). Toutefois, l'action d'inhibition engendré par AO-24 seul est plus efficace. Ce résultat suggère que des interactions entre l'antioxydant et AO-24 et les inhibiteurs naturels du carburant POSF-2827 sont défavorables.

Enfin, sur la Figure I. 36.d. est présentée la combinaison des trois additifs qui prolonge de façon considérable le temps requis pour une consommation totale du dioxygène (> 13 min). L'ensemble de ces résultats indique que chaque antioxydant et la plupart des combinaisons retardent la conversion du dioxygène mais les interactions sont complexes.

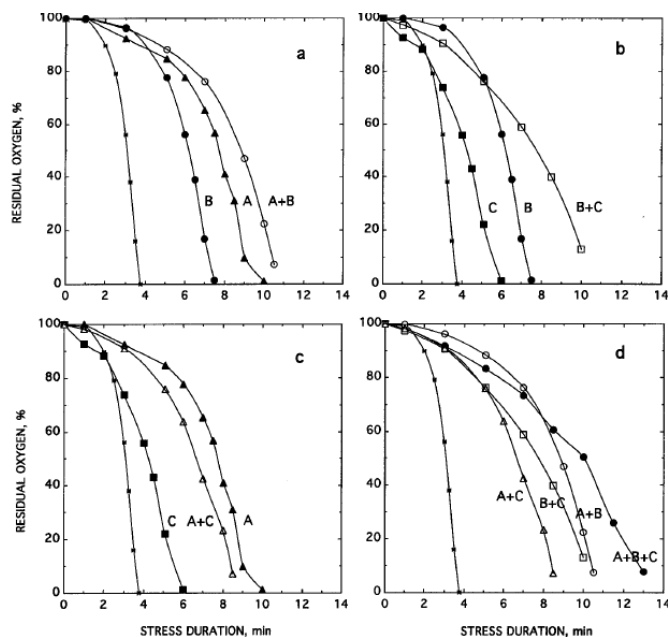


Figure I. 36 – Impact de l'ajout combiné des antioxydants sur du carburant Jet A (POSF-2976) avec (A) AO-24 (1,62 mg / L), (B) BHT (30 mg / L), (C) Carburant POSF-2827 Jet-A (5%)¹³²

Les recherches actuelles indiquent que les lots d'additifs, contenant un antioxydant, un désactivateur de métal et un détergent et/ou dispersant, s'avèrent être plus efficaces que des additifs simples pour ralentir l'autoxydation et réduire l'encrassement de surface dans les carburants.¹⁵⁰

Cela fut notamment confirmé par l'ajout de la combinaison d'additifs élaboré par Jones *et al.* (1998)¹⁵⁰ (BHT (25 mg/L), MDA (2 mg/L) et dispersant breveté Betz 8Q405 (100 mg/L)) lors de l'étude de l'oxydation de 8 carburants réalisée à l'aide d'un NIFTR à 185 °C (Tableau A.I. 4 et Figure A.I. 4). Les résultats ont montré que l'encrassement de surface du circuit était réduit pour un carburant contenant l'ensemble de ces additifs (Figure I. 37).

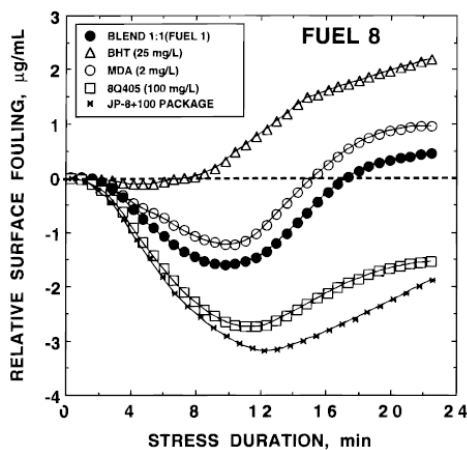


Figure I. 37 – Évolution de la quantité de dépôt formé en surface en fonction du temps selon la présence d'additif.¹⁵⁰

L'efficacité du JP-8+ 100 dont le lot d'additifs a été breveté sous le nom de Betz 8Q462 et qui est constitué des additifs présentés dans le **Tableau I. 4** a été prouvée par diverses études^{20, 22, 163, 164} mettant en évidence que l'additif Betz permet une réduction significative des dépôts par rapport au JP-8 sans additif. (**Figure I. 38**).

Actuellement, un nouveau carburant et successeur du JP 8 +100 est étudié dans l'objectif d'améliorer la stabilité thermique du carburant : le JP-900. Ce dernier serait constitué d'additifs permettant d'augmenter la stabilité thermique jusqu'à 482 °C (900F) et d'éliminer le processus de recirculation du carburant nécessaire pour le refroidir afin de maintenir une température de 93 °C à l'interface avion/moteur.^{18, 20, 164}

Tableau I. 4 - Additifs constituant le lot d'additifs breveté Betz 8Q462 ajouté au JP-8+100²⁰

Nom de l'additif	Classification	Type de produit	Concentration (mg/L)	% ingrédient actif
BHT	Anti-oxydant	2,6 di-tert-butyl-4-méthylphenol	24	100
MDA	Désactivateur métallique	N,N'-disalicylidone-1,2-propanediamine	5,8	75-77
Betz 8Q405	Dispersant	breveté	100	inconnu

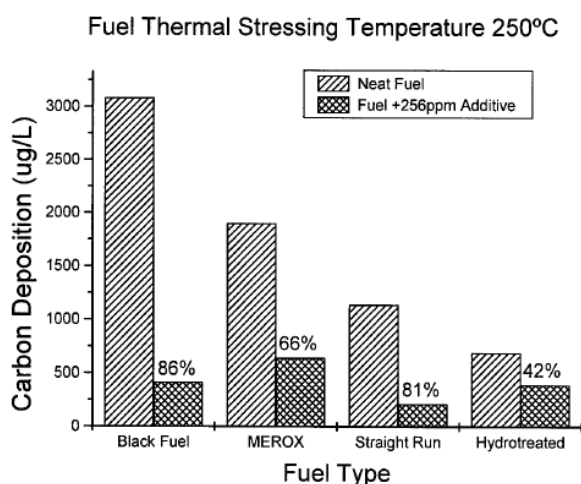


Figure I. 38 – Évolution de la réduction des dépôts obtenus avec et sans ajout d'additif +100 au cours du stress thermo-oxydatif du carburant JP 8.²²

V.2. Désoxygénation du carburant : méthode pour supprimer O₂

Compte tenu de l'importance du dioxygène dans le processus d'autoxydation, diverses études ont suggéré que, pour empêcher la formation de dépôt, une approche plus directe devait être employée^{127, 139, 165, 166} : retirer le dioxygène du carburant.^{31, 59, 83, 167}

V.2.a. La purge/inertage

Aksenov *et al.* (1971)¹⁶⁸ ont proposé une méthode consistant à purger le carburant avec des gaz neutres, tels que l'argon et le dioxyde de carbone, afin d'éliminer le O₂ dissous.

Le principe du dispositif consistait à faire passer le gaz neutre à travers le carburant présent dans un réservoir cylindrique, à une pression de 0,2 à 0,3 kg/cm², puis à travers une chambre avec unité de friction. Les résultats de leurs expériences ont montré que la désoxygénation du carburant permet de réduire d'un facteur 9 la dégradation du carburant.

D'autres études ont utilisé avec succès la purge à l'azote pour désoxygéner le carburéacteur, afin d'améliorer sa stabilité à l'oxydation.¹⁶⁹⁻¹⁷³

V.2.b. Adsorption du O₂ à l'aide d'un tamis moléculaire de zéolites

Les tamis moléculaires de zéolites sont des adsorbants solides qui ont également été étudiés pour la désoxygénation du carburéacteur. Il s'agit d'aluminosilicates cristallins hautement poreux, présentant des structures de charpente tridimensionnelles ouvertes. La structure cristalline de la zéolite est alvéolée avec des pores et cavités relativement grands^{169, 170} Les pores, de tailles uniformes, peuvent adsorber de petites molécules telles que l'oxygène, tout en excluant les plus grosses molécules hydrocarbonées présentes dans le carburéacteur.

Au cours de l'étude menée par Darrah (1988)¹⁷¹ des tamis de type 3A en granulés de 1/16 de pouce ont été choisis. Les expériences ont été réalisées dans un ballon dans lequel des zéolites ont été placées et activées au préalable par chauffage. Le carburéacteur JP-5 saturé d'air a ensuite été introduit, avec une sonde de dioxygène afin de suivre son adsorption. Il a été montré que l'efficacité de ces tamis est limitée car, même avec un rapport de 150 g de tamis /L de carburant, une réduction de la concentration en oxygène de seulement 27 % a été obtenue. Leur utilisation nécessiterait de grandes quantités de zéolithes, ce qui serait trop coûteux.

V.2.c. Combinaison de procédés : Purge + Zéolites

Récemment Alborzi *et al.* (2019)¹⁷³ ont étudié la désoxygénation du carburéacteur ainsi que l'élimination partielle des espèces polaires. Pour cela, ils ont combiné deux méthodes : la purge à l'azote pour éliminer le O₂ dissous et le passage du carburéacteur dans un réacteur rempli d'un lit de deux zéolites (3,7 et 4,5 Å), afin d'éliminer partiellement les espèces polaires. Les auteurs ont constaté que, malgré une désoxygénation presque complète du carburéacteur, des dépôts se sont formés bien qu'en quantité limitée.

Kerr *et al.* (2013)¹⁷⁴ ont ajouté une faible quantité d'hydroperoxydes (8 mM) à des carburants oxygénés ou désoxygénés. Les résultats ont montré qu'en présence d'hydroperoxydes, un carburant désoxygéné formait la même quantité de dépôt qu'un carburant oxygéné. De plus, il apparaît que même pour un carburant désoxygéné, l'ajout d'hydroperoxydes induit une faible quantité de dépôt. (Figure I. 39)

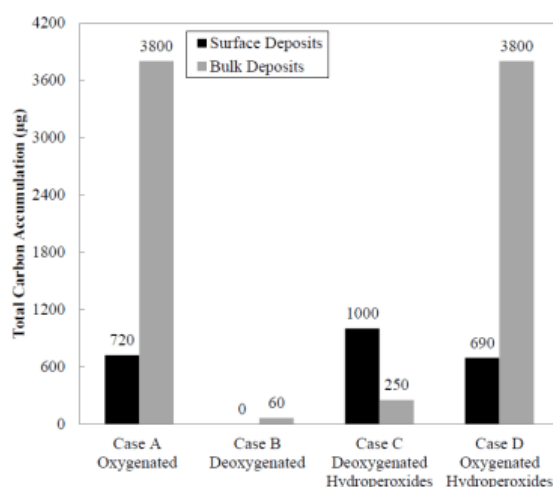


Figure I. 39 - Comparaison de la quantité de dépôts formés au cours de l'oxydation du JP-8 avec et sans dioxygène dissous et hydroperoxydes¹⁷⁴

V.2.d. Les procédés membranaires

Comme indiqué précédemment, plusieurs tentatives ont été menées pour désoxygéner le carburant notamment en procédant à un inertage par l'azote ou en utilisant des adsorbants à tamis moléculaire voire des antioxydants. Cependant dans le cadre des applications aéronautiques, ces approches se sont révélées être trop coûteuses, encombrantes voir dangereuses.

C'est pourquoi, Spadaccini *et al.* (2003)¹⁷⁵ ont développé un appareil dans lequel a été intégré un module de filtre à membrane, permettant d'éliminer *in situ* le O₂ dissous et d'empêcher la formation de précurseur de dépôt à l'origine des phénomènes de cokéfaction.

Le principe de ce dispositif de désoxygénation consiste à faire circuler le carburéacteur, saturé en air à travers un module de filtres à membrane, à une pression, température et débit fixés. Ce module de filtre à membrane est composé d'un tube à membrane polymère (à travers lequel le carburant circule) installé dans une coque cylindrique sous pression d'azote qui sert de gaz vecteur. La membrane perméable est elle-même constituée d'un revêtement ultra mince, déposée sur un support polymère microporeux pouvant séparer de façon sélective certaines espèces présentes dans le carburant. Après avoir traversé le dispositif, le carburant est refroidi à température ambiante et la concentration en oxygène est mesurée *in situ* à l'aide d'un capteur d'oxygène polarographique, permettant de quantifier le O₂ dissous éliminé (Figure I. 40).

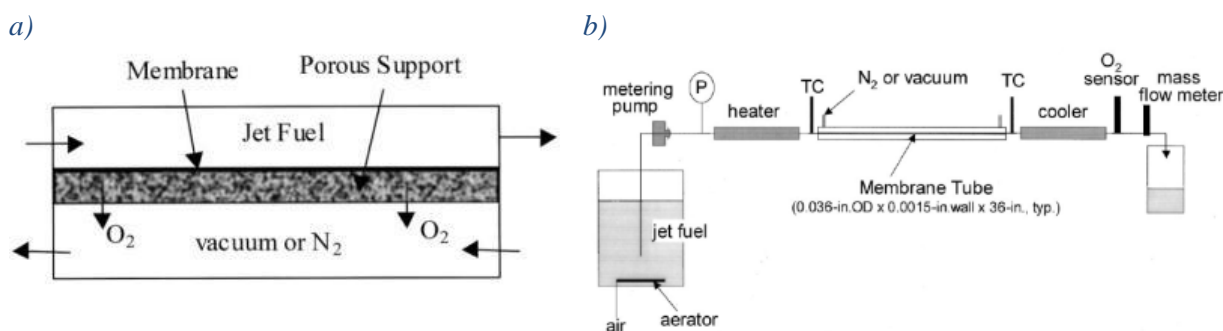


Figure I. 40 - a) Schéma du principe de fonctionnement de l'échange oxygène/azote au moyen d'une membrane polymère supportée perméable au dioxygène, et b) appareil d'essai de la membrane de désoxygénation développé par Spadaccini et al. (2003)¹⁷⁵

Afin de valider l'efficacité de cette méthode, le filtre à membrane a été utilisé avec un carburéacteur saturé en air pendant plusieurs heures. Les résultats ont montré une réduction importante du O₂ dissous de 70 ppm à 1 ppm. L'efficacité du module désoxygénation du carburant en ligne sur la suppression de coke a également été testé avec plusieurs carburéacteurs (Jet A, JP-8 et JP-7) à l'aide du JFTOT pour être en accord avec les spécifications de stabilité à l'oxydation thermique standard du carburéacteur ASTM D 3241. Les résultats ont montré que la désoxygénation supprime considérablement la formation de coke (Figure I. 41).

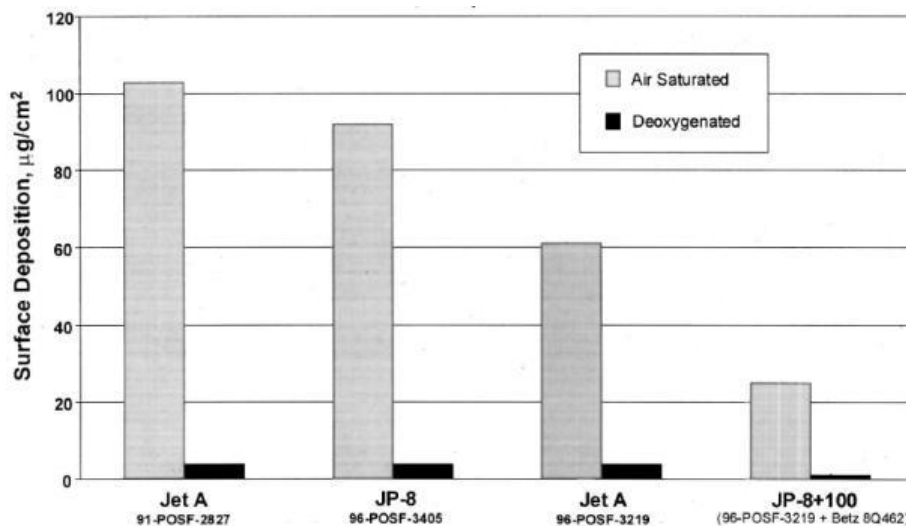


Figure I. 41 – Quantité de dépôt formé au cours de l'oxydation de différents carburéacteurs à l'aide du JFTOT, saturé en air ou désoxygéné par le module à membrane¹⁷⁵

Plusieurs brevets sur la technologie de membrane furent par la suite déposés.¹⁷⁶⁻¹⁷⁹

Cordatos *et al.* (2014)¹⁷⁷ ont ajouté une amélioration supplémentaire au dispositif décrit précédemment. Ils ont développé une membrane poreuse plus mince (0,06 µm) et ont déposé une couche oléophobique sur l'un des côtés de la membrane poreuse. Elle joue un rôle de barrière supplémentaire et empêche le carburant de traverser.

VI. Conclusion du chapitre I

La stabilité thermo-oxydative du carburéacteur est une thématique étudiée depuis de nombreuses années. Elle se traduit par la formation de dépôt pouvant engendrer à terme des problématiques de colmatage, voire de bouchage, des injecteurs et de certaines zones du circuit carburant.

Les études dédiées à la formation de dépôts issus de la dégradation oxydative du carburéacteur ont permis de mettre en évidence une dégradation en fonction de deux régimes de températures :

- un domaine de basse température, compris environ entre 150 et 250 °C, dans lequel s'opèrent des réactions d'autoxydation, qui jouent le rôle de précurseurs de dépôts sous forme de gomme;
- un domaine de haute température, au-delà de 400 °C, dans lequel des réactions de craquage thermique ont lieu donnant suite à la formation de dépôt pyrolytique sous forme de coke.

Ce travail de recherche est dédié à l'étude au premier domaine de basse température où la dégradation d carburéacteur est régie par des réactions d'autoxydation.

En se basant sur l'étude bibliographique, la dégradation oxydative du kérosène a été étudiée selon divers paramètres. La majorité de ces études fait, en effet, apparaître le rôle du dioxygène dissous dans le carburant, ainsi que l'influence de la température dans le processus d'autoxydation. Par ailleurs, la stabilité à l'oxydation est également connue pour être influencée par la composition du carburant.

Le kérosène Jet A-1 est un mélange de nombreux composés chimiques, composé principalement de 83 % d'hydrocarbures saturés, tels que les paraffines linéaires, ramifiées et cycliques et de 17 % d'espèces mono voire di-aromatique.

Bien que les effets des réactions d'autoxydation aient été constatés, les interactions entre les molécules constitutives du kérosène et leur mécanisme de dégradation, restent peu connus, ou uniquement dans leur globalité.

Les différentes familles de molécules (alcane linéaires, ramifiés, cycliques, et molécules aromatiques) pouvant réagissent différemment, il est difficile de prévenir les complications pouvant résulter de ce phénomène.

D'où la nécessité, d'une part, de déterminer les mécanismes et les interactions mises en jeu, et d'autre part de déterminer les cinétiques de dégradation permettant de prédire les réactions d'autoxydation qui sont à l'origine de la formation des précurseurs de dépôts.

À terme, il sera possible d'utiliser les données expérimentales, en vue de les intégrer ultérieurement dans les modèles prédictifs de simulation des réactions d'autoxydation, à l'origine de la formation de dépôts solides.

Références bibliographiques du chapitre I

1. <https://www.aerosociety.com/media/11404/paper-2019-01-starr-whittle-thesis.pdf>.
2. <https://frankwhittle.co.uk/power-jets/>.
3. <https://www.libraries.wright.edu/special/collectionguides/files/ms241.pdf>.
4. <https://www.britannica.com/biography/Hans-Joachim-Pabst-von-Ohain>.
5. <https://www.nationalaviation.org/our-enshrinees/von-ohain-hans-joachim-pabst/>.
6. <https://www.nap.edu/read/10403/chapter/44#237>.
7. <https://www.ge.com/reports/up-in-the-air-the-worlds-hardest-working-jetengine-has-logged-91000-years-in-flight/>.
8. <https://www.lavionnaire.fr/MotorTurboReact.php>.
9. <https://www.safran-aircraft-engines.com/fr/moteurs-civils/avions-court-et-moyen-courriers/leap/leap>.
10. <https://www.lavionnaire.fr/MotorPrincipe.php>.
11. Parent M. O., Prédiction de la stabilité en contact rotor-stator dans les turboréacteurs d'avion, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2015.
12. <https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/carburant/30805>.
13. Krau R.S. *Le raffinage du pétrole*, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 3^{ème} édition française, Partie XII, Chapitre 78.
14. Pedot T., *Modélisation du couplage thermique entre la combustion et l'encrassement des tubes dans un four de raffinerie*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
15. *Handbook Of Aviation Fuel Properties*, 1983, Coordinating Research Council, Inc.
16. Dukek, W. G. *Jet Fuels*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.
17. Guibet, *Carburants et moteurs Tome 2*, Technologies, énergie, environnement, 1997.
18. Heneghan S. P., Zabarnick S., Ballal D. R., Harrison III W. E., *JP-8+100 : The development of high thermal stability jet fuel*, AIAA 34th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV Jan 15-18, 1996.
19. Harrison III, W. E., *Aircraft Thermal Management: Report of the Joint WRDC/ASD Aircraft Thermal Management Working Group*, WRDC-TR-90-2021, Wright Patterson AFB OH. 1990.
20. Dieterle G.L, Binns K.E., *Evaluation of JP-8+100 Additives in Large Laboratory Test Systems*, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Cleveland, OH, July 13-15, 1998.
21. Minus D. K., Corporan E., *Thermal Stabilizing Tendencies of Hydrogen Donor Compounds in JP-8+100 Fuel*, 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Los Angeles, CA, 20-24 June 1999.
22. Rawson P., *AMRL Evaluation of the JP-8+100 Jet Fuel Thermal Stability Additive*, Defense Science & Technology Organization (DSTO)-TR-1135, 2001.
23. ASTM D7566-19, *Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
24. ASTM International. ASTM D7566-11a. Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.

25. ASTM D1655-16-*Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*, ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.
26. ASTM D3242-08 - *Standard Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2008.
27. Bishop G.J., *Aviation Turbine Fuels*, Wiley-VCH Verlag, collection, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
28. Dahlin K.E., Daniel S.R., Worstell J.H. , *Deposit formation in liquid fuels. 1. Effect of coal-derived Lewis bases on storage stability of Jet A turbine fuel*, Fuel, 1981, 60, 477-480.
29. Jones L., Hazlett R.N., Li N.C., Ge J., *Storage stability studies of fuels derived from shale and petroleum*, Fuel, 1984, 63, 1152-1156.
30. Li J., Li N.C., *Storage stability of jet fuels*, Fuel, 1985, 64, 1041-1046.
31. Ervin J. S., Williams T. F. , *Dissolved Oxygen Concentration and Jet Fuel Deposition*, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 899-904.
32. Malbois P., *Analyse expérimentale par diagnostics lasers du mélange kérosène/air et de la combustion swirlée pauvre prémélangée, haute-pression issue d'un injecteur Low-NOx*, Thèse de doctorat, 2017, Laboratoire CORIA INSA de Rouen – Normandie.
33. Boss B. D., Hazlett R. N., *Oxidation of hydrocarbons in the liquid phase: n-dodecane in a borosilicate glass chamber at 200°C*, Canadian Journal of Chemistry, 1969, 47, 4175-4182.
34. Boss B. D., Hazlett R. N., *n-Dodecane Oxidation-Elucidation by Internal Reference Techniques*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1975, 14, 2, 135-138.
35. Hazlett R. N., Hall J. M., Matson M., *Reactions of Aerated N-Dodecane Liquid Flowing over Heated Metal Tubes*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1977 16, 2, 171-177.
36. Spadaccini L. J., Sobel D. R., Huang H, *Deposit Formation and Mitigation in Aircraft Fuels*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power , 2001, 123, 741-746.
37. Chatelain K., *Étude de la stabilité à l'oxydation des carburants en phase liquide*, Thèse de doctorat, 2016, ENSTA Paris Tech-Université Paris Saclay-IFP Energies Nouvelles.
38. Maurice L.Q., Corporan E., Karpuk M., "Controlled" chemically recting fuels: a new begging", 14th International Symposium on Air Breathing Engines, AIAA Paper, Florence, Italy, 1999, s.n, A99-34235, ISABE 99-723.
39. Reddy K. T., Cernansky N. P., *Modified Reaction Mechanism of Aerated n -Dodecane Liquid Flowing over Heated Metal Tubes*, Energy & Fuels, 1988, 2, 205-213.
40. Zabarnick S., *Chemical Kinetic Modeling of Jet Fuel Autoxidation and Antioxidant Chemistry*, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1012-1017.
41. Zabarnick S., *Pseudo-Detailed Chemical Kinetic Modeling of Antioxidant Chemistry for Jet Fuel Applications*, Energy & Fuels, 1998, 12, 547-553.
42. Kuprowicz N. J., Ervin J.S. , Zabarnick S., *Modeling the liquid-phase oxidation of hydrocarbons over a range of temperatures and dissolved oxygen concentrations with pseudo-detailed chemical kinetics*, Fuel, 2004, 83 1795–1801.
43. Kuprowicz, N. J., Zabarnick, S. West, Z. J., Ervin J. S. *Use of Measured Species Class Concentrations with Chemical Kinetic Modeling for the Prediction of Autoxidation and Deposition of Jet Fuels*, Energy & Fuels 2007, 21, 530-544.
44. West, Dissertation, *Studies of Jet fuel autoxidation chemistry: Catalytic hydroperoxydes decomposition & High heat flux effects*, The School of Engineering of the University of Dayton, 2011.

45. Grinstead B., Zabarnick, S., *Studies of Jet Fuel Thermal Stability, Oxidation, and Additives Using an Isothermal Oxidation Apparatus Equipped with an Oxygen Sensor*, Energy & Fuels 1999, 13, 756-760.
46. Jones E. G., *Autoxidation of Aviation Fuels in Heated Tubes: Surface Effects*, Energy & Fuels 1996, 10, 831-836.
47. Mushrush G. W., Beal E. J., Slone E., Hardy D. R. *Reaction of organosulfur compounds with naturally occurring peroxides in jet fuel*, Energy & Fuels. 1996, 10, 504-508.
48. Heneghan S. P., Zabarnick S., *Oxidation of jet fuels and the formation of Deposits*, Fuel, 1994, 73, 1, 35-43.
49. Simic M.G., *Free Radical Mechanisms in Autoxidation Processes*, Journal of Chemical Education, 1981, 58, 2, 125-131.
50. Carlsson D.J. Robb J. C., *Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons. Part 4. - Indene and tetralin: occurrence and mechanism of the thermal initiation reaction with oxygen,* Trans. Faraday Soc., 1966, 62. 3403-3415.
51. Hakka M.H., *Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel*, Thèse de doctorat, 2010, Université de Nancy – Institut National Polytechnique de Lorraine - E.N.S.I.C.
52. Emanuel, N. M., Denieov, E. T., Maizus, K. *Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons*, Plenum Press, New York, 1967.
53. Balster L.M., Balster W.J., Jones E. G., *Extended liquid-phase oxidation of aviation fuels*, The International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Indianapolis, Indiana -June 7- 10, 1999, 1-7.
54. Benson S., Nangia P. S., *Some Unresolved Problems in Oxidation and Combustion*, American Chemical Society, 1979, 12, 7, 223-228.
55. Ervin J. S. , Zabarnick S. *Computational Fluid Dynamics Simulations of Jet Fuel Oxidation Incorporating Pseudo-Detailed Chemical Kinetics*, Energy & Fuels 1998, 12, 344-352.
56. Jones E.G., Balster L.M., Balster W. J., *Thermal Stability of Jet-A Fuel Blends*, Energy & Fuels 1996, 10, 509-515.
57. Jones E. G., Balster W.J., *Phenomenological Study of the Formation of Insolubles in a Jet-A Fuel*, Energy & Fuels 1993, 7, 968-977.
58. Spadaccini L. J., Huang H., *On-Line Fuel Deoxygenation for Coke Suppression*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2003, 125, 686-692.
59. Heneghan S.P., Martel C.R., Williams T.F., Ballal D.R., *Effects of Oxygen and Additives on the Thermal Stability of Jet Fuels*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1995, 117, 120-124.
60. Bacha K., Ben-Amara A., Vannier A., Alves-Fortunato M., Nardin M., *Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Fuels Measured by a PetroOxy Device and Characterization of Oxidation Products*, Energy Fuels, 2015, 29, 4345-4355.
61. Garcia-Ochoa F., Romero A., Querol J., *Modeling of the Thermal n-Octane Oxidation in the Liquid Phase*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 43-48.
62. Heneghan S.P., Martel C.R., Williams T.F., Ballal D. R., *Studies of Jet Fuel Thermal Stability in a Flowing System*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1993, 115, 480-485.
63. Pei X-Y, Hou L-Y., *Effect of dissolved oxygen concentration on coke deposition of kerosene*, Fuel Processing Technology, 2016, 142 , 86–91.
64. Fodor G. E., Naegeli D.W., Kohl K.B., *Peroxide Formation in Jet Fuels*, Energy & Fuels 1988, 2, 729-734.
65. Roback R., Szetela E. J., Spadaccini L. J., *Deposit Formation in Hydrocarbon Fuels*, Journal of Engineering for Power, 1983, 105, 59-65.
66. Marteney P.J., Spadaccini L.J. *Thermal Decomposition of Aircraft Fuel*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1986, 108, 648-653.

67. Edwards, J.T., *Deposition During Vaporization of Jet Fuel in a Heated Tube*, 30th Aerospace Sciences Meeting, 1992 Paper No. AIAA 92-0687, Reno, NV.
68. Chin J.S., Lefebvre A.H., Sun F.T.-Y., *Temperature Effects on Fuel Thermal Stability*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1992, 114, 353-358.
69. Ervin J. S., Heneghan, S. P., Martel, C. R., Williams, T. R., *Surface effects on Deposits from Jet Fuels*, ASME The International Gas Turbine Institute and Aeroengine Congress & Exposition, Houston, Texas, June 5-8, 1995 .
70. Jones, E. G., Balster, W. J., Post, M. E., *Degradation of a Jet-A Fuel in a Single Pass Heat Exchanger*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1995, 117, 125-131.
71. Rubey, W. A., Striebich, R. C., Anderson, S. A., Tissandier, M. D., and Tirey, D. A., *In-line Gas Chromatographic Measurement of Trace Oxygen and Other Dissolved Gases in Flowing High Pressure Thermally Stressed Jet Fuel*, ACS Petroleum Division Preprints, 1992, 37, 371-377.
72. Rubey W.A., Striebich R.C., Tissandier M.D., Tirey D.A., Anderson S.D., *Gas Chromatographic Measurement of Trace Oxygen and Other Dissolved Gases in Thermally Stressed Jet Fuel*, Journal of Chromatographic Science, 1995, 33, 433-437.
73. Hazlett R.N., *Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels*, Journal of ASTM International: Monograph Series, 1991. 1
74. Datschefski G., *Hole of the JFTOT in Aviation Fuel Stability Research*, Fuel Science and Technology International, 1988, 6(6), 609-631.
75. www.amspecllc.com/wp-content/uploads/2017/09/amspectechnalkjetfuelthermaloxidation.pdf.
76. Clark R.H., Thomas L., *An Investigation of the Physical and Chemical Factors Affecting the Performance of Fuels in the JFTOT*, Aerospace Technology Conference & Exposition, Anaheim. California October 3-6, 1988.
77. Kendall D.R., Mills J.S., *The Influence of JFTOT Operating Parameters on the Assessment of Fuel Thermal Stability*, Aerospace Technology Conference & Exposition Long Beach, California October 14-17, 1985.
78. Sander Z.H., West Z.J., Ervin J.S., Zabarnick S., *Experimental and Modeling Studies of Heat Transfer, Fluid Dynamics, and Autoxidation Chemistry in the Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)*, Energy Fuels 2015, 29, 7036-7047.
79. Jones E.G. Balster W.J., *Surface Fouling in Aviation Fuel: Short- vs LongTerm Isothermal Tests*, Energy & Fuels 1995,9, 610-615.
80. Heneghan S.P., Schulz W., *Static Test of Jet Fuel Thermal and Oxidative Stability*, Journal of Propulsion and Power, 1993, 9 (1), 5-9.
81. Grinstead R.R. *Evaluation of JP-8+100 Additives by Isothermal Corrosion Oxidation Test and Microcarbon Residue Test*, 1994, University of Dayton Technical Report: Dayton, OH, UDR-TR-94-85.
82. Martin, S. J., Granstaff, V. E., Frye, G. C., *Characterization of a Quartz Crystal Microbalance With Simultaneous Mass and Liquid Loading*, Analytical Chemistry, 1991, 63, 2272-2281.
83. Zabarnick S., Grinstead R.R., *Studies of Jet Fuel Additives Using the Quartz Crystal Microbalance and Pressure Monitoring at 140 °C*, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 2771-2777.
84. Zabarnick S., *Studies of Jet Fuel Thermal Stability and Oxidation Using a Quartz Crystal Microbalance and Pressure Measurements*, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1348-1354.
85. Zabarnick S., Zelesnik P., Grinstead R. R., *Jet Fuel Deposition and Oxidation: Dilution, Materials, Oxygen, and Temperature Effects*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1996, 118, 271-277.
86. Zabarnick S., Whitacre S.D., *Aspects of Jet Fuel Oxidation*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1998, 120, 519-525.

87. Corporan E., Edwards T., Shafer L., DeWitt M.J., Klingshirn C., Zabarnick S., West Z., Striebich R., Graham J., Klein J., *Chemical, Thermal Stability, Seal Swell, and Emissions Studies of Alternative Jet Fuels*, Energy Fuels 2011, 25, 955-966.
88. Xin J., Hiroaki Imahara H., Saka S., *Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant*, Fuel, 2009, 88, 282–286.
89. Pullen J., Saeed K., *An over view of biodiesel oxidation stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 5924-5950.
90. Machado Y.L, Teles U.M., Neto A.A. D., Dantas T.N.C., Fonseca J.L.C., *Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method*, Fuel, 2013, 112, 172-177.
91. Botella L., Bimbela F., Martín L., Arauzo J., Sánchez J.L., *Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability*, Frontiers in Chemistry, Chemical Engineering, 2014, 2, (43), 1-9.
92. EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, Berlin, 2003.
93. ASTM D7525 – 14 - *Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
94. ASTM D7545 - 09 *Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
95. EN 16091 - Liquid petroleum products. Middle distillates and fatty acid methyl ester (FAME) fuels and blends. Determination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method, European Committee for Standardization, Berlin, 2011.
96. Kerkering S., Koch W., Andersson J. T., Influence of Phenols on the Oxidation Stability of Home Heating Oil's/FAME Blends, Energy Fuels 2015, 29, 793-799.
97. Sicard, M.; Boulicault, J.; Coulon, K.; Thomasset, C.; Ancelle, J.; Raepsaet, B.; and Ser, F. *Oxidation stability of jet fuel model molecules evaluated by rapid small scale oxidation tests. The 13th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels*, IASH 2013.
98. Chatelain K., Nicolle A., Ben Amara A., Catoire L., Starck L., *Wide Range Experimental and Kinetic Modeling Study of Chain Length Impact on n-Alkanes Autoxidation*, Energy Fuels, 2016, 30, 1294–1303.
99. Mielczarek D. C., Matrat M., Ben Amara A., Bouyou Y., Wund P., Starck L., *Toward the Accurate Prediction of Liquid Phase Oxidation of Aromatics: A Detailed Kinetic Mechanism for Toluene Autoxidation*, Energy & Fuels, 2017.
100. Marteau C. , Ruyffelaere F. , Aubry J.-M. , Penverne C. , Favier D., Nardello-Rataj V., *Oxidative degradation of fragrant aldehydes, Autoxidation by molecular oxygen*, Tetrahedron, 2013, 69, 2268-2275.
101. Araújo S.V., Luna F.M.T., Rola E. M., Azevedo D. C.S., Cavalcante C. L. *A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration*, Fuel Processing Technology, 2009, 90, 1272–1277.
102. Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmekdem M.K., De Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marion P., Aubry J.M., *Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation*, Green Chem., 2015, 17, 1779-1792
103. Araújo S.V., Rocha B. S., Luna F. M. T., Rola E. M. Azevedo D. C.S., Cavalcante C. L. *FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods*, Fuel Processing Technology, 2011, 92, 1152–1155.
104. Ben Amara A., Nicolle A., Alves-Fortunato M., Jeuland N. *Toward Predictive Modeling of Petroleum and Biobased Fuel Stability: Kinetics of Methyl Oleate/n-Dodecane Autoxidation*, Energy Fuels 2013, 27, 6125–6133.

105. Dubrulle L., Lebeuf R., Fressancourt-Collinet M., Nardello-Rataj V., *Optimization of the vegetable oil composition in alkyd resins: A kinetic approach based on FAMEs autoxidation*, *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112, 288–294.
106. Zabarnick S., Zelesnik P., Grinstead R. R., *Jet Fuel Deposition and Oxidation: Dilution, Materials, Oxygen, and Temperature Effects*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1996, 118, 271-277
107. Ervin J. S., Williams T. F., Heneghan S. P., Zabarnick S., *The Effects of Dissolved Oxygen Concentration, Fractional Oxygen Consumption, and Additives on JP-8 Thermal Stability*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 1997, 119, 822-829.
108. Szetela E.J., Giovanetti A.J., Cohen S., *Fuel Deposit Characteristics at Low Velocity*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1986, 108, 460-464.
109. TeVelde J. A., Glickstein M. R., *Heat Transfer and Stability of Alternative Aircraft Fuels*, United Technologies' Pratt &Wittney, 1983, Vol. 1, Report AD A137404.
110. Chin J.S., Lefebvre A.H., *Influence of Flow Conditions on Deposits From Heated Hydrocarbon Fuels*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1993, 115, 433 – 438.
111. Jones E.G., Balster W. J., *Formation of Insolubles in a Jet-A Fuel: Temperature Effects*, 207th National Meeting American Chemical Society, Symposium on Distillate Fuel Auto-Oxidation Chemistry, presented before the Division of Petroleum Chemistry, San Diego, CA, 1994, Vol. 39, p. 78-81.
112. Ervin J.S. , Williams T. F., Katta V. R., *Global Kinetic Modeling of Aviation Fuel Fouling in Cooled Regions in a Flowing System*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4028-4036.
113. Edwards T., Zabarnick S., *Supercritical Fuel Deposition Mechanisms*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (12), 1993, 3117-3122.
114. Jones E. G., Balster W. J., Pickard J. M., *Surface Fouling in Aviation Fuels: An Isothermal Chemical Study*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1996, 118, 286-291.
115. Jiang,H. Ervin J.S. , Zabarnick S.? West Z. *Effects of Flow Passage Expansion or Contraction on Jet-Fuel Surface Deposition*, *Journal of Propulsion and Power* July–August 2012, 28, 4, 694-706.
116. Edwards T., *“Kerosene” Fuels for Aerospace Propulsion-Composition and Properties*, 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 7-10 July 2002, Indianapolis, Indiana.
117. Schwartz F.G., Eccleston B.H., *Survey of Reseach on Thermal Stability of Petroleum Jet Fuels*, BuMines Information Circular 8140, Bureau of Mines, Washington, DC, 1962.
118. Singh D., Kapoor M.P., Ramaswamy V., *Storage stability of visbroken residual fuel oils: compositional studies*, *Fuel*, 1991, 70, 195-199.
119. Chatelain K., Nicolle A., Ben Amara A., Starck L., Catoire L., *Structure–Reactivity Relationships in Fuel Stability: Experimental and Kinetic Modeling Study of Isoparaffin Autoxidation*, *Energy Fuels* 2018, 32, 9415–9426.
120. Rawson P.M., Stansfield C-A., Webster R.L., Evans D., Yildirim U., *The oxidative stability of synthetic fuels and fuel blends with monoaromatic blending components* *Fuel*, 2015,161, 97–104.
121. Ben Amara A., Kaoubi S., Starck L., *Toward an optimal formulation of alternative jet fuels: Enhanced oxidation and thermal stability by the addition of cyclic molecules*, *Fuel*, 2016, 173, 98-105.
122. DeWitt M.J., West Z., Zabarnick S., Shafer L., Striebich R. , Higgins A., Edwards T., *Effect of Aromatics on the Thermal-Oxidative Stability of Synthetic Paraffinic Kerosene*, *Energy Fuels* 2014, 28, 3696–3703.
123. Ingold K.U., *Peroxy Radicals*, *Accounts of Chemical Research* 1969, 2, 1, 1-9.
124. Jensen R. K., Korcek S., Mahoney L. R., Zinbo M., *Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from n-Hexadecane Autoxidation at 120-180 °C*, *Journal of the American Chemical Society*, 1979 ,101,25 ,7574-7584.

125. Winkler D.E., Hearne G.W., *Liquid Phase Oxidation of Isobutane*, Industrial and Engineering Chemistry, 1961, 53, 655-658.
126. Blin-Simiand N., Jorand F., Sahetchian K., *Hydroperoxides With Zero, One, Two or More Carbonyl Groups Formed During the Oxidation of N-Dodecane*, Combustion and Flame, 2001, 126, 1524-1532.
127. Taylor, W. F.; Frankenfeld, J. W. *Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons. 3. Effects of Trace Nitrogen and Oxygen Compounds*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1978, 17, 86-90.
128. Striebich R. C.; Contreras J.; Balster, L. M.; West Z.; Shafer, L. M.; Zabarnick S., *Identification of Polar Species in Aviation Fuels using Multidimensional Gas Chromatography-Time of Flight Mass Spectrometry*, Energy Fuels 2009, 23, 5474-5482.
129. Jones, E. G.; Balster, L. M., *Interaction of a Synthetic Hindered-Phenol with Natural Fuel Antioxidants in the Autoxidation of Paraffins*, Energy & Fuels, 2000, 14, 640-645.
130. Balster, L. M.; Zabarnick, S.; Striebich, R. C.; Shafer, L. M.; West, Z. J. Analysis of Polar Species in Jet Fuel and Determination of Their Role in Autoxidative Deposit Formation. Energy Fuels 2006,20, 2564–2571.
131. Lee K-W., Hong Z., Piao F., Kim Y-W., Chung K-W., *Bond reactivity and antioxidant effect on the autoxidation of soybean oil*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16, 419-424.
132. Jones, E. G.; Balster, L. M. Impact of Additives on the Autoxidation of a Thermally Stable Aviation Fuel. Energy Fuels 1997, 11, 610-614.
133. Pfaendtner J., Broadbelt L.J., *Elucidation of structure–reactivity relationships in hindered phenols via quantum chemistry and transition state theory*, Chemical Engineering Science, 2007, 62, 5232 - 5239.
134. Nishiyama T., Suzuki T., Hashiguchi Y., Shiotsu S., Fujioka M., *Antioxidant activity of aromatic cyclic amine derivatives*, Polymer Degradation and Stability, 2002, 75, 549–554.
135. Marteau C., Guitard R., Penverne C., Favier D., Nardello-Rataj V., Aubry J.M., *Boosting effect of ortho-propenyl substituent on the antioxidant activity of natural phenols*, Food Chemistry, 2016, 196, 418–427
136. Naegeli, D. *The Role of Sulfur in the Thermal Stability of Jet Fuel. Coal, Biomass and Alternative Fuels*, Combustion and Fuels; Oil and Gas Applications; Cycle Innovations; ASME-GT, 1999.
137. Balster W. J., Jones E. G., *Effects of Temperature on Formation of Insolubles in Aviation Fuels*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1998, 120, 289-293.
138. Kendall, D. R., and Mills, J. S., *Thermal Stability of Aviation Kerosenes: Techniques to Characterize Their Oxidation Properties*, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1986, 25, 360-366.
139. Taylor, W. F. *Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons. II. Effect of Trace Sulfur Compounds*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1976, 15, 64-68.
140. Zabarnick, S.; Mick, M. S. *Inhibition of Jet Fuel Oxidation by Addition of Hydroperoxide-Decomposing Species*. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 3557-3563.
141. Liu G., Yanbin Cao Y., Jiang R., Wang L., Zhang X., Mi Z., *Oxidative Desulfurization of Jet Fuels and Its Impact on Thermal-Oxidative Stability*, Energy Fuels 2009, 23, 5978–5985.
142. Link D.D., Baltrus J.P., Rothenberger K.S., *Class- and Structure-Specific Separation, Analysis, and Identification Techniques for the Characterization of the Sulfur Components of JP-8 Aviation Fuel*, Energy & Fuels 2003, 17, 1292-1302.
143. Taylor, W. F.; Frankenfeld, J. W. *Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons. 3. Effects of Trace Nitrogen and Oxygen Compounds*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1978, 17, 86–90.
144. Beaver B., Gao L., Burgess-Clifford C., Sobkowiak M., *On the Mechanisms of Formation of Thermal Oxidative Deposits in Jet Fuels. Are Unified Mechanisms Possible for Both Storage and Thermal Oxidative Deposit Formation for Middle Distillate Fuels?*, Energy & Fuels, 2005, 19, 1574-1579.

145. Sobkowiak M., Griffith J.M., Wang B., Beaver B., *Insight into the Mechanisms of Middle Distillate Fuel Oxidative Degradation. Part 1: On the Role of Phenol, Indole, and Carbazole Derivatives in the Thermal Oxidative Stability of Fischer-Tropsch/ Petroleum Jet Fuel Blends*, Energy & Fuels 2009, 23, 2041–2046.
146. Adams R.K., Zabarnick S., West Z.J., Striebich R.C., Johnson D.W., *Chemical Analysis of Jet Fuel Polar, Heteroatomic Species via High- Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization– Mass Spectrometric Detection*, Energy Fuels 2013, 27, 2390–2398.
147. Jones L.Hazlett R.N., Li N.C., Ge J., *Storage stability studies of fuels derived from shale and petroleum*, Fuel, 1984, 63, 1152 – 1156.
148. Zabarnick S., West Z.J., Shafer L.M. , Mueller S.S., Striebich R.C. *Studies of the Role of Heteroatomic Species in Jet Fuel Thermal Stability: Model Fuel Mixtures and Real Fuels*, Energy Fuels 2019, 33, 8557–8565.
149. Marteau C., *Activité antioxydante des phénols : Mécanismes, cinétiques, effet de solvants et synergies*, Thèse de doctorat, 2013, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille - Université Lille 1.
150. Jones E. G., Balster L.M., Balster W.J., *Autoxidation of Neat and Blended Aviation Fuels*, Energy & Fuels 1998, 12, 990-995.
151. Dinkov R., Hristov G., Stratiev D., Boynova Aldayri V, *Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability*, Fuel, 2009, 88, 732–737.
152. Cheng C.P. , Wang S.R., Huang Y.H. , Chang S.C. , Tang C.P., *Spectrophotometric studies of storage stability of jet fuel*, Fuel 1989, 68, 264- 266.
153. Waynick J.A., *The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review*, Energy & Fuels, 2001, 15, (6), 1325-1340.
154. Dounghip, T., Ervin J.; Zabarnick S., Williams T. *Simulation of the effect of metal-surface catalysis on the thermal oxidation of jet fuel*, Energy & Fuels, 2004, 18, 2, 425–437.
155. Scott, G. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*; Elsevier 1965: New York,.
156. Basolo, F.; Johnson, R. C. *Coordination of Chemistry*; W. A. Benjamin: Reading, MA, 1964; Chapter 5.
157. Clark, R. H. *The Role of a Metal Deactivator in Improving the Thermal Stability of Aviation Kerosines.*, In Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, London, England, September, 1988; Institute of Petroleum: London; 283-293.
158. Clark, R. H., Delargy, K. M., and Heins, R. J., , *The Role of Metal Deactivator Additive in Improving the Thermal Stability of Aviation Kerosines: Additive Adsorption Studies*, Prepr.-Am. Chem. Soc, Div. Fuel Chem., 1990, 35,. 1223 -1230.
159. Balster, W. J., Balster, L. M. *Use of MDA, BHT, and Dispersant Singly and in Combination as Jet-Fuel Additives. Presented at the Symposium on Structure of Jet Fuels IV, 211th National Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, LA, March, 1996.*
160. Jones, E. G.; Balster, W. J.; Balster, L. M. *Evaluation of the Effectiveness of a Metal Deactivator and Other Additives in Reducing Insolubles in Aviation Fuels* Eng. Gas Turbines Power 1997, 119(4), 830-835.
161. Pospisil, J.; Klemchuk, P. P. *Oxidation Inhibition in Organic Materials*; CRC Press: Boca Rotan: 1990; 1, Chapters 3, 7.
162. Jones E.G., Balster L.M., J. Balster W.J., *Quantitative Evaluation of Jet-Fuel Fouling and the Effect of Additives*, Energy & Fuels 1995, 9, 906—912.
163. David R. Forester D.R., Malik B.B., Taylor S. E. , *Jet Fuel Thermal Stability – Lab Testing for JP8+100*, International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition Reno, Nevada, May 6-9, 2002.
164. Roan M.A., Boehman A.L. , *The Effect of Fuel Composition and Dissolved Oxygen on Deposit Formation from Potential JP-900 Basestocks* Energy & Fuels 2004, 18, 835-843.

165. Taylor, W. F. *Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons. I. General Features*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1974, 13, 133–138.
166. Frankenfeld, J. W.; Taylor, W. F. *Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons. 4. Studies in Pure Compound Systems*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19, 65–70.
167. Edwards, T.; Krieger, J. *The Thermal Stability of Fuels at 480 °C: Effects of Test Time, Flow Rate, and Additives*, Presented at ASME Turbo Expo '95, Houston, TX, June 1995.
168. Aksenov A. F., Litvinov A. A., Borodin A. E., Belyanskii V. P., Logvinyuk V. P., Malyshev V. V., *Effect of deoxygenation on Jet Fuel Antiwear properties*, , Khimiya i Tekhnologiya TopHv i Masel, 1971, 2., 42-44.
169. Jacobs E.M., Flanigen J.C., Jansen Herman van Bekkum,. *Introduction to Zeolite and Science Practice*; Elsevier Science, 2001. 2nd Edition, 137.
170. Kulprathipanja S., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*; Willey, 2010 .
171. Darrah, S. *Jet Fuel Deoxygenation*; AFWAL-TR-88-2081 Interim Report, 1988.
172. The University of Shieffield *FUEL DEOX (Optimisation of an on-board adsorbent/catalyst unit for aviation fuel thermal stability improvement*, Periodic Reporting for period 2 ,2017: <https://cordis.europa.eu/project/id/717191/reporting>.
173. Alborzi E., Gadsby P. ,Ismail M.S. , Sheikhansari A. ,Dwyer M.R. ,Meijer A.J.H.M. ,Blakey S.G., Pourkashanian M. , *Comparative Study of the Effect of Fuel Deoxygenation and Polar Species Removal on Jet Fuel Surface Deposition*, Energy Fuels 2019, 33, 1825–1836.
174. Kerr K.R., Thesis, *Deposit formation of deoxygenated JP-8 fuel with added hydroperoxydes*, University of Dayton, 2013.
175. Spadaccini L. J., Huang H., *On-Line Fuel Deoxygenation for Coke Suppression*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2003, 125, 686-692.
176. Schmidt W.R., *Fuel Deoxygenation System with Textured Oxygen Permeable Membrane*, 2008, United Technologies Corporation, US 7.465,335 B2.
177. Cordatos H., Spadaccini J.L., Tillman T. G, (2014) *Fuel Deoxygenation using Surface-Modified Porous Membranes*, United Technologies Corporation, US 8,741,029 B2.
178. Spadaccini, L. J., Lamm, F.P., Huang, H. , Cordatos, H., (2005) *Method for producing a non-porous membrane*, United Technologies Corporation,(EP 1 568 403 A1).
179. Cordatos, H , Spadaccini J.L., Pinnau I., (2005) *Fuel deoxygenation system with multi-layer oxygen permeable membrane*, United Technologies Corporation, US7615104B2.

- Chapitre II -

Partie expérimentale

Introduction

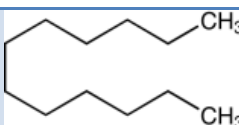
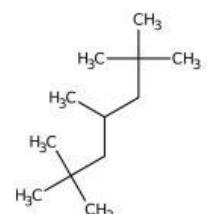
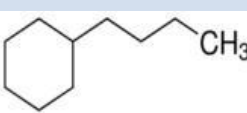
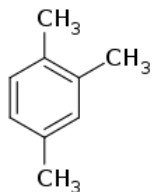
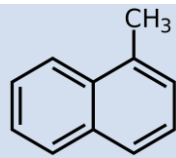
La complexité des phénomènes thermo-oxydatifs nécessitent de simplifier l'approche en travaillant sur des molécules modèles (alcane linéaires et ramifiés, cyclo-alcane, mono et di-aromatiques).

Ainsi, cinq familles d'hydrocarbures (alcane linéaires et ramifiés, cycloalcanes, mono et di-aromatiques, indiquées dans le **Tableau II. 1** ainsi qu'un kérosène Jet A-1 ont été sélectionnés. Afin d'obtenir le mécanisme thermo-oxydatif de chacune de ces molécules modèles, elles ont été soumises à des conditions d'oxydation (individuellement puis couplée) à l'aide du dispositif PetroOXY, dans le but d'étudier leur comportement et d'évaluer l'influence de leur structure chimique.

Les mécanismes impliqués au cours de ce processus ont été déterminés au travers des espèces obtenues.

Plusieurs techniques de caractérisation analytique (CPG, CPG / SM, IRTF, CES, CLHP) ont permis l'identification des produits d'oxydation formés dans les différentes phases (gazeuse, liquide et/ou solide) mais aussi leur quantification, à l'aide de techniques chimiques (indice de peroxyde, indice d'acide total, teneur en eau).

Tableau II. 1 – Hydrocarbures et composés chimiques étudiés

Composés chimiques	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Structure	Fournisseur	N° CAS
n-dodécane $C_{12}H_{26}$	170,34	99		Alfa Aesar	112-40-3
Mélange technique d'isomères de n-dodécane $C_{12}H_{26}$	170,34	95		Sigma Aldrich	13475-82-6
n-butylcyclohexane $C_{10}H_{20}$	140,27	99		Alfa Aesar	1678-93-9
1, 2,4-Triméthylbenzène C_9H_{12}	120,19	98		Alfa Aesar	95-63-6
1-Méthylnaphtalène $C_{11}H_{10}$	142,20	96		Sigma Aldrich	90-12-0
Jet A-1	-	100		SEA	

II.1. Mise en place d'un protocole d'oxydation à l'aide du dispositif PetroOXY

Le dispositif PetroOxy est utilisé afin d'étudier la stabilité à l'oxydation des carburants selon la norme ASTM D7545.¹

Le protocole consiste à verser 5 mL d'hydrocarbures, dans un creuset en verre, que l'on introduit dans l'enceinte hermétique de l'appareil soumise à une pression statique d'oxygène pur de 700 kPa et une température pouvant aller jusqu'à 160 °C. La pression et la température sont mesurées en continu dans la cellule de test. L'avancement de la réaction d'oxydation est déterminé à partir de la baisse de pression mesurée dans l'enceinte. L'essai s'arrête lorsqu'une diminution de pression déterminée, typiquement 10 % par rapport à la valeur maximale atteinte, est atteinte. La période, ou temps d'induction (tind) est défini comme l'intervalle de temps entre le début de la procédure de chauffage de l'échantillon oxydé et le point où la pression dans l'appareil a chuté de 10 %.

De nombreuses expériences exploratoires ont été nécessaires afin de définir les conditions optimales d'oxydation. Des paramètres comme la nature du gaz ² (Figure II. 1), la durée du dégazage de la solution, la pression initiale, la température, la présence ou non d'un creuset, ont été étudiés afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

Après avoir établi ce protocole, tous les échantillons ont été testés 4 fois. À l'issue d'un essai et après refroidissement du dispositif, les phases gazeuse, liquide voire solide, sont récupérées pour être analysées.

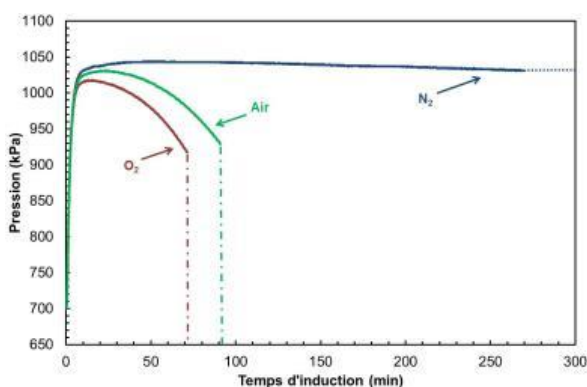


Figure II. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps, de la réaction d'oxydation du n-dodécane, pour différents gaz purs (N₂, O₂ et air) avec le PetroOXY (T_i = 150 °C, P_{gaz} = 700 kPa, ΔP/P max = 10%)

II.2. Analyse quantitative des phases gazeuse et liquide et détermination des taux de conversion

L'oxydation de la molécule hydrocarbonée et la production de phase gazeuse ont été quantifiées à travers trois taux : le taux de gazéification et les taux de conversion du dioxygène et de la molécule hydrocarbonée.

II.2.1. Taux de gazéification

Au terme d'un essai, la phase liquide est collectée et pesée. Le taux de gazéification est calculé suivant la formule :

$$\text{Taux de gazéification (\%)} = (m_i - m_f - m_s / m_i) \times 100$$

Avec :

m_i : masse initiale de la molécule hydrocarbonée introduite (g) ;

m_f : masse finale de la phase liquide oxydée récupérée (g) ;

m_s : masse de solide formé (g).

II.2.2. Taux de conversion du dioxygène

Le taux de conversion du dioxygène a été calculé selon la formule :

$$\text{Taux de conversion de O}_2 \text{ (\%)} = ((n_{i,O_2} - n_{f,O_2}) / n_{i,O_2}) \times 100$$

Avec :

n_{i,O_2} : nombre de moles initiales de dioxygène introduit dans l'enceinte du PetroOXY (mol) ;

n_{f,O_2} : nombre de moles de dioxygène restant dans la phase gazeuse après essai (mol) ;

n_{f,O_2} a lui-même été obtenu par la relation :

$$n_{f,O_2} = n_{f,gaz} - n_{f,pdts}$$

Avec :

$n_{f,gaz}$: nombre de moles de produits gazeux formés et du dioxygène, n'ayant pas réagi, récupérées après essai (mol) ;

$n_{f,pdts}$: nombre de moles de produits gazeux issus de oxydation (mol).

Toutes ces valeurs ont été déduites des volumes de dioxygène introduit dans le dispositif (V_{i,O_2}), du volume total de gaz récupéré (V_{f,O_2}) ainsi que des produits gazeux formés après oxydation (V_{pdts}) qui ont été convertis en quantité de matière en utilisant la loi des gaz parfaits. Pour déterminer les volumes de dioxygène, introduit et consommé au cours d'un essai, un étalonnage permettant de relier le volume de gaz introduit à la pression dans l'enceinte du dispositif PetroOXY a été réalisé. La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la [Figure II. 2](#).

La pression des gaz présents initialement et à la sortie de l'enceinte est mesurée par l'appareil PetroOXY.

V_{pdts} est, quant à lui, quantifié par micro-CPG.

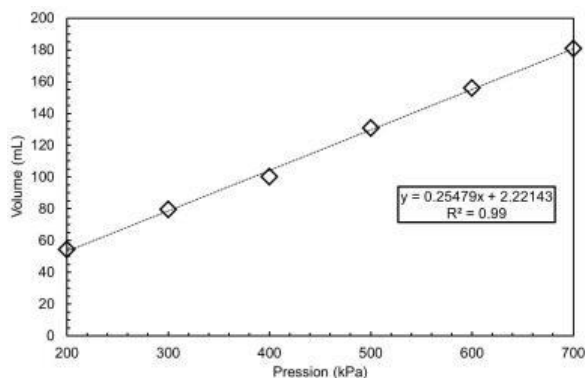


Figure II. 2 - Courbe d'étalonnage permettant de déduire le volume de gaz en fonction de la pression dans l'enceinte du dispositif PetroOXY

II.2.3. Taux de conversion de la molécule hydrocarbonée

Le taux de conversion de la molécule hydrocarbonée (RH) est calculé en utilisant la formule :

$$\text{Taux de conversion de RH (\%)} = ((n_{i, RH} - n_{f, RH}) / n_{i, RH}) \times 100$$

Avec :

$n_{i, RH}$: nombre initial de moles de RH introduites dans le creuset (mol) ;

$n_{f, RH}$: nombre de moles de RH restantes dans la phase liquide après essai (mol).

Les quantités de matière $n_{i, RH}$ et $n_{f, RH}$ sont déterminées selon les formules :

$$n_{i, RH} = m_i / M_{RH}$$

$$n_{f, RH} = C_{f, RH} * V_f$$

Avec :

m_i : masse initiale de RH introduite (g) ;

M_{RH} : la masse molaire de RH (g/mol) ;

$C_{f, RH}$: la concentration finale de RH présente dans la phase liquide oxydée (mol/L) ;

V_f = le volume final de RH restant dans la phase liquide (mL).

La détermination de $C_{f, RH}$, a été réalisée à l'aide d'un étalonnage. Pour cela plusieurs solutions de RH de concentrations différentes (2, 5, 7, 10 et 100 %), ont été préparées puis analysées par chromatographie en phase gazeuse. Les aires de la surface du pic de la molécule RH sont tracées en fonction de leur concentration.

V_f est, quant à elle, obtenue selon la relation suivante :

$$V_f = m_f / \rho_{\text{phase liquide récupérée}}$$

Avec :

m_f : la masse finale de la phase liquide oxydée récupérée (g) ;

$\rho_{\text{phase liquide récupérée}}$: la masse volumique de la phase liquide oxydée récupérée (g/cm³) ;

II.3. Techniques de caractérisation

Chacun des principes des techniques d'analyses employées ci-dessous est décrit en [Annexe du Chapitre II](#) (cf. § A.II.).

II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse qualitative des échantillons a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), en utilisant un modèle Frontier de Perkin-Elmer. Dans le cas de la phase gazeuse, l'analyse est réalisée en transmission à l'aide d'une cellule permettant de collecter les gaz. Les nombres d'onde enregistrés vont de 4000 à 1000 cm^{-1} en prenant 4 acquisitions, avec une vitesse de balayage de 0,2 cm/s et une résolution de 4 cm^{-1} . Dans le cas de la phase liquide, l'analyse est faite par Réflexion Totale Atténuée (FTIR-ATR) avec une cellule munie d'un diamant mono-réflexion, sur laquelle une goutte de liquide est déposée, et avec un détecteur thermoélectrique (MCT). Les paramètres d'acquisition concernant la vitesse de balayage ainsi que la résolution sont identiques à ceux utilisés pour l'analyse par transmission et les spectres sont enregistrés entre 4000 à 450 cm^{-1} en prenant 5 acquisitions.

II.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (Micro CPG)

L'analyse de la phase gazeuse a été réalisée à l'aide d'une micro-CPG Agilent 490. Cet équipement contient quatre colonnes d'analyse équipées d'un nano détecteur de conductivité thermique (TCD) et d'une régulation électronique de la pression en tête de colonne. Chaque colonne (Al_2O_3 , CO_x , CP sil-5CB et M5A) est spécifique et est capable d'identifier et de quantifier certains produits gazeux formés tels que les molécules oxydées (alcools, aldéhydes, cétones ...), les alcanes et alcènes courts (C_2 à C_5), et O_2 , H_2 , CO , CO_2 et CH_4 (gaz vecteurs : He ou Ar). Un étalonnage est effectué avant chaque essai à l'aide de gaz étalons.

La teneur en dioxygène restant dans l'enceinte après le test est déduite à partir du volume de dioxygène initialement introduit et celui converti en produits d'oxydation détectés en phase gazeuse. L'acquisition et le pilotage des mesures se fait grâce au logiciel STAR 6.3.

II.3.3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La phase liquide a été analysée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe Varian 3900. Cet appareil est constitué d'un échantillonneur automatique 8410, d'un injecteur 1177 split/splitless, d'une colonne capillaire en silice fondue (type de phase: VF-5 ms, longueur : 60 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur de phase : 1 μm) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les échantillons sont analysés à l'aide d'un passeur CP-8410. Le gaz vecteur est l'hélium.

Les analyses sont réalisées en suivant un programme de température optimisé dédié au n-dodécane : T initiale = 50 $^\circ\text{C}$ (palier de 5 min), montée 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 175 $^\circ\text{C}$ (palier de 5 min), puis 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 185 $^\circ\text{C}$ (palier de 5 min), et 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 215 $^\circ\text{C}$. L'acquisition et le pilotage des mesures se font grâce au logiciel STAR 6.3. Pour quantifier l'hydrocarbure et suivre sa consommation, un étalonnage est réalisé avec des solutions préparées en mélangeant différents volumes de la molécule hydrocarbonée analysée avec du n-décane ou une autre molécule qui n'élue pas au même temps de rétention que les autres molécules hydrocarbonées. Les solutions d'étalonnage et les échantillons oxydés sont injectés au moins trois fois et les écarts de surface des pics chromatographiques doivent être inférieurs à 1 % pour valider l'analyse.

II.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)

L'identification des espèces présentes en phase liquide a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CPG/MS) à l'aide d'un dispositif Varian 450 GC/320 MS. Il présente les mêmes colonnes et détecteurs que la GC Varian 3900, avec un analyseur quadripôle (2000 u).

La fragmentation dans le spectromètre de masse est réalisée par impact électronique de 70 eV. Le programme de température utilisé est le même que celui de la GC Varian 3900.

II.3.5. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

L'influence directe du processus d'autoxydation sur la formation de composés polaires ou aromatiques dans le carburant nous a orienté vers une technique de chromatographie liquide à haute performance (CLPH) et tout particulièrement vers une chromatographie à polarité de phases inversée. Cette technique de séparation nous permettra de compléter l'analyse qualitative de la phase liquide oxydée.

L'appareil (série Prostar/Prepstar 218, Varian) est muni d'un passeur automatique (modèle ProStar 410), d'une vanne d'injection (boucle de 100 μ L ou de 20 μ L), de 2 pompes fonctionnant à des débits compris entre 0,01 et 10 mL/min (modèle PrepStar 218), et d'un détecteur UV à barrettes de diodes (modèle ProStar 335 absorbant à 230 nm).

La séparation est effectuée sur une colonne apolaire, constituée de particules de silice (diamètre 2,6 μ m) greffées par des chaînes octadécyl (porosité de 100 Å) et la phase éluante est un mélange eau / acétonitrile (ACN). L'analyse totale s'effectue en 25 min, avec un gradient d'ACN allant de 30 à 100 % les 15 premières minutes. Le volume d'injection est de 5 μ L. La préparation des échantillons oxydés consiste à mélanger 100 μ L de la solution après essai avec 500 μ L d'acétonitrile (ACN, pureté > 99,7 %, Alfa Aesar).

II.3.6. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

L'analyse qualitative de la phase liquide est complétée par CES avec un modèle Perkin Elmer 200. Cette technique consiste en l'élution, par le THF (99,9 %, Acros Organics), d'un mélange injecté dans une colonne remplie d'un gel de polystyrène. L'appareil est équipé d'une double détection par réfractométrie différentielle (RI) à l'aide d'un détecteur IOTA2 et par absorption à l'ultraviolet à l'aide d'un détecteur UV-visible à barrettes de diodes (DAD) absorbant à 250 nm. La préparation des échantillons oxydés consiste à mélanger 50 μ L de solution après essai avec 500 μ L de tétrahydrofurane (THF) utilisé comme éluant dans la colonne.

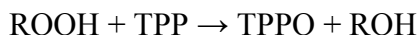
Les échantillons sont analysés dans la colonne à l'aide d'un passeur automatique d'échantillons, équipé d'une vanne d'injection (boucle de 200 μ L), de deux colonnes analytiques de 30 cm montées en série dans un four dont la température peut être programmée.

II.4. Quantification des produits d'oxydation formés

II.4.1. Mise en évidence des hydroperoxydes par oxydation

La détection des hydroperoxydes présents dans le carburacteur a été effectuée à l'aide d'une méthode analytique développée par West *et al.*⁴

Celle-ci consiste à réduire les hydroperoxydes en alcools en présence de triphénylphosphine (TPP) qui s'oxyde en oxyde de triphénylphosphine (TPPO) selon la réaction suivante :



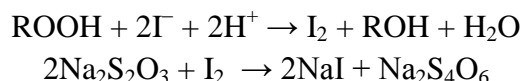
Le protocole expérimental consiste à dissoudre 4 g de triphénylphosphine (TPP, 99 %, Acros Organics) et 0,3 g de fluorène (pureté > 98 %, Acros Organics) dans 50 mL de chloroforme (pureté ≥ 99,8 %, Carl Roth).

Puis, 250 mL de cette solution sont ajoutés à 1 mL d'échantillon oxydé.³ Après avoir agité et laissé agir la réaction pendant 10 min, une analyse par CPG et CPG/SM permet de quantifier le TPPO et d'en déduire la quantité d'hydroperoxydes.^{4,5}

Cette technique présente l'avantage d'être rapide (moins d'une minute), de nécessiter que de faibles quantités d'échantillon (< 0,5 mL) et de présenter une limite de détection inférieure à 0,002 Mm.

II.4.2. Détermination de l'indice de peroxyde (Ip)

Une méthode proche de celle décrite dans la norme ASTM D3703-13⁷ a été utilisée pour la quantification des hydroperoxydes. Il s'agit d'une méthode de dosage par retour, reposant sur la réduction des hydroperoxydes en présence d'ions iodure, libérant des molécules d'iode qui sont ensuite titrées par une solution de thiosulfate de sodium selon les équations suivantes :



La quantité d'espèces peroxydes est exprimée à l'aide de l'indice de peroxyde (Ip, ou *Peroxide Value*, PV, en anglais), qui est calculé par la formule :^{5,7}

$$\text{Ip} = ((A-B) N * 1000) / V$$

Avec :

Ip : indice de peroxyde, exprimé en milliéquivalent par dm³ ;

A : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisée dans l'essai (cm³) ;

B : volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisée dans l'essai à blanc (cm³) ;

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium ;

V : volume de la prise d'essai de l'échantillon oxydé (cm³) ;

Il correspond au nombre de milliéquivalents d'oxygène actif présent, sous forme peroxydique, dans un dm³ de carburant. Il est à noter qu'1 milliéquivalent d'oxygène actif représente 8 mg.

Afin de procéder au dosage des hydroperoxydes, trois solutions sont préparées.

En pratique, quatre solutions sont tout d'abord préparées :

- la solution révélatrice : 0,5 g d'amidon sont dissous dans 50 mL d'eau distillée ; la solution est portée à ébullition sous agitation puis laissée refroidir sous agitation ;

- une solution de NaI : 14,3 g de NaI (pureté ≥ 99 %, Sigma Aldrich) sont dissous dans 10 mL d'eau sous agitation ;
- un mélange contenant 30 mL d'acide acétique (pureté 100 % Carl Roth) et 20 mL de chloroforme (pureté $\geq 99,8$ %, Carl Roth) ;
- une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,005 M.

Le protocole consiste à mélanger, dans un erlenmeyer, 1 mL d'échantillon oxydé dans 36,5 mL du mélange d'acide acétique et de chloroforme. Sous agitation, 500 μ L de NaI sont ajoutés. Après 1min, l'agitation est arrêtée et l'erlenmeyer est déposé dans une boîte noire pendant 5 min.

37,5 mL d'eau glacée puis quelques gouttes de la solution révélatrice d'amidon, utilisé comme indicateur coloré, sont ensuite ajoutés sous agitation. La solution est titrée par la solution de thiosulfate de sodium à l'aide d'une titrette automatique présentant une précision de 2 μ L.

II.4.3. Détermination du Nombre Total d'Acide (TAN)

D'après les données de la littérature, des produits d'oxydation secondaires, tels que des espèces acides, peuvent être formés au cours du processus d'autoxydation. Il est possible de quantifier ces espèces à l'aide du Nombre Total d'Acide (TAN), également connu sous le nom d'indice d'acide (Ia). Il s'agit de la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acide libre présent dans 1 g d'échantillon.⁷

La méthode utilisée est basée sur la norme ASTM D3242.¹⁰ Elle consiste en un titrage acido-basique qui permet de déterminer l'acidité dans la gamme 0,000 à 0,10 mg KOH/g.

Trois solutions sont préparées :

- Solvant iPOH / toluène : dans un flacon ambré de 1000 mL sont introduit 500 mL de toluène (pureté $\geq 99,8$ %, Carl Roth) et 495 mL d'isopropanol (iPOH, $\geq 99,5$ %, Carl Roth). Le mélange est agité manuellement puis un volume de 5 mL d'H₂O pure est ajouté.
- Solution titrante : 900 mL d'iPOH sont ajoutés à 100 mL d'une solution de KOH dans l'isopropanol (0.1 N, Carl Roth).
- Solution révélatrice : 0,1 g \pm 0,01 g de solide pur de phénolphtaléine (J.T. Baker) sont dissous dans 50 mL d'H₂O et 50 mL d'éthanol (≥ 90 %, ALCOgroup).

La concentration exacte de la solution titrante est vérifiée. Pour cela, 0,02 g de biphtalate de potassium (Millipore Corporation) sont dissous dans 40 mL d'H₂O pure sous agitation. 10 gouttes de la solution de phénolphtaléine sont ajoutées à cette solution qui est titrée par la solution titrante.

La normalité N du titrant est calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Normalité} = (W_p/M) \times (1000/(V-V_b)),$$

Avec :
 W_p : masse de biphtalate de potassium (g) ;
 M = 204,23 g/mol : masse molaire du biphtalate de potassium ;
 V : volume du titrant nécessaire pour obtenir l'équivalence (mL) ;
 V_b : volume du titrant nécessaire pour titrer le blanc (mL).

Le nombre d'acidité est déterminé de la manière suivante : 700 μ L d'échantillon oxydé sont introduits dans un ballon tricol contenant 40 mL de solvant iPOH / toluène. Cette solution est dosée avec la solution titrante, sous atmosphère inerte d'azote.

Ajouter trois gouttes de naphtholbenzéine (CAS :145-50-6, Fisher Chemical), un indicateur coloré. L'équivalence est déterminée lorsque la solution vire de la couleur orange à vert. L'équipement utilisé pour le titrage est une titrette automatique avec une précision de 2/100 mL.

II.4.4. Dosage de l'eau par la méthode Karl Fisher

La méthode de titrage Karl Fisher permet de doser une faible quantité d'eau dans un échantillon à l'aide d'une mesure du courant électrique lors d'une réaction quantitative entre l'eau et l'iode. Le principe de cette technique d'analyse chimique repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution d'hydroxyde de méthanol, selon la réaction suivante :



Ce dispositif peut être utilisé de manière volumétrique ou coulométrique.

La méthode volumétrique consiste à doser un échantillon à l'aide d'une solution Karl Fischer contenant de l'iode, jusqu'à ce que la première trace d'iode en excès apparaisse. La quantité d'iode convertie est déterminée à partir du volume de la burette de la solution Karl Fischer contenant de l'iode. La teneur en eau détectable est comprise entre 0,1 et 100 %.

À l'inverse, le titrage coulométrique, permet de quantifier une très faible quantité d'eau (de quelques ppm à 5 %), d'où son utilisation dans cette étude. Dans cette configuration, l'iode qui participe à la réaction est directement généré dans la cellule de titrage par l'oxydation électrochimique de l'iodure, jusqu'à ce qu'une trace d'iode n'ayant pas réagi soit détectée.

Le coulomètre Karl-Fisher utilisé est un Mettler Toledo C30 muni d'une électrode de platine et avec une consigne de 20 μA . L'anolyte et la catholyte sont les solutions HYDRANAL Coulomat AK (Honeywell Fluka) et HYDRANAL Coulomat CGK (Honeywell Fluka), respectivement. Un volume de 2 mL d'échantillon oxydé est prélevé, pesé et introduit dans le dispositif. Tous les résultats sont automatiquement collectés et traités par le logiciel LabX.

La cellule galvanique dans laquelle se déroule la réaction comprend une électrode indicatrice en platine pour la détection du point final du dosage et une électrode génératrice qui génère de l'iode à partir de l'oxydation de l'iodure contenu dans le réactif, permettant ainsi le titrage total de l'eau présente dans les échantillons oxydés.

Le diiode est généré par de l'iodure qui va subir une oxydation à l'anode ($2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$), tandis qu'à la cathode, H^+ est réduit en H_2 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).

La détermination de la teneur en eau est réalisée à l'aide de la loi Faraday. Ainsi en calculant la quantité d'iode générée d'après la quantité d'électricité requise, il est possible de déterminer la quantité d'eau présente dans l'échantillon, selon la formule suivante :

$$m = (Q \times M) / (z \times F)$$

Avec :

m : la masse diiode générée (g) ;

Q : la quantité de courant (C) ;

M : la masse molaire du diiode (g/mol), M (I_2) = 253,8 g/mol ;

z : le nombre d'électrons échangés, z = 2;

F : la constante de Faraday (C/mol).

Références bibliographiques du chapitre II

1. ASTM D1655-16-*Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*, ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.
2. Balster W. J., Jones E. G., *Effects of Temperature on Formation of Insolubles in Aviation Fuels*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1998, 120, 289-293.
3. ASTM D7545 - 09 Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT), ASTM International: West Conshohocken, PA, 2009
4. West Z.J., Zabarnick S., Striebich R.C., *Determination of Hydroperoxides in Jet Fuel via Reaction with Triphenylphosphine*, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 3377-3383
5. Wiklund P., Karlsson C., Levin M., *Determination of Hydroperoxide Content in Complex Hydrocarbon Mixtures by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Analytical Sciences, 2009, 25, 431-436
6. Delphine Blondé, *Étude mécanistique de la génération de volatils issus des dégradations thermique et catalytique des hydroperoxydes de squalène et dérivés*, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2013.
7. ASTM D 3703-13 - Standard Test Method for Hydroperoxide Number of Aviation Turbine Fuels, Gasoline and Diesel Fuels ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013
8. Zongo M.W., *Etude de l'oxydation des huiles de poisson micro encapsulées par DSC sous pression*, 2009
9. Pullen J., Saeed K., *An over view of biodiesel oxidation stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 5924–5950.
10. ASTM D3242-08 - *Standard Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2008

- Chapitre III -

**Stabilité thermo-oxydative des alcanes modèles
oxydés individuellement**

Introduction

L'objectif de la thèse était de déterminer les mécanismes de dégradation du kérosène Jet A-1. Dans un premier temps, chaque famille de molécules hydrocarbonées constitutives du Jet A-1 a été étudiée séparément. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent l'oxydation des alcanes et cyclo-alcanes modèles oxydés individuellement à l'aide du dispositif PetroOXY.

Présents à 80 % en masse, les alcanes saturés sont les composés majoritaires du kérosène. Toutefois, des alcanes présentant différents types de structure (linéaire, ramifiée et cyclique) sont présents. Or, la structure peut influencer de manière importante le processus d'autoxydation.

Par conséquent, trois molécules modèles, représentatives de ces trois types de structure, ont été étudiées :

- le *n*-dodécane pour les alcanes linéaires ;
- un mélange technique d'isomères de *n*-dodécane, de formule brute $C_{12}H_{26}$, et principalement composé d'heptane, 2,2,4,6,6-pentaméthyl, pour les alcanes ramifiés ;
- le *n*-butylcyclohexane pour les cyclo alcanes.

Bien que de nombreuses études de la littérature aient décrit le phénomène d'autoxydation dans sa globalité, peu d'études se sont attachées aux premières étapes de ce processus. Par conséquent, dans un premier temps, les molécules-modèles ont été étudiées pour de faibles valeurs d'avancement afin de mieux comprendre les premières étapes réactionnelles. Puis, dans un deuxième temps, l'influence des paramètres exogènes, température et pression a été étudiée.

L'analyse de chaque phase (gazeuse, liquide, voire solide) présente à l'issue d'un essai permettra d'une part d'identifier les produits d'oxydation, à l'aide de différentes techniques de caractérisation et d'autre part de les quantifier à travers des techniques de dosage chimique. À l'issue de ces analyses, il nous sera alors possible de mettre en évidence les espèces formées en fonction du temps et d'établir leur mécanisme de dégradation.

Les résultats de cette étude permettront de confronter les mécanismes présents dans la littérature lorsqu'ils existent, et d'en proposer de nouveaux le cas échéant.

III. 1. Les alcanes linéaires : le *n*-dodécane

Le *n*-dodécane est un alcane linéaire de formule brute $C_{12}H_{26}$. Cette molécule modèle a été choisie pour plusieurs raisons :

- son abondance, cette famille d'hydrocarbures est présente dans le Jet A-1 à une teneur d'environ 20 % en masse ;
- sa longueur de chaîne, qui favorise les réactions d'isomérisation ;
- son point d'ébullition élevé (216,2 °C) qui permet de garder le produit testé en phase liquide durant la totalité de l'expérience.

De plus, étant couramment utilisée comme molécule de référence pour évaluer le comportement du kérosène, cette molécule a permis d'établir et de conforter la démarche scientifique en comparant les résultats à ceux de la littérature.

III.1.1. Avancement de la réaction

III. 1.1.1. Consommation des réactifs

Dans un premier temps, l'oxydation du n-dodécane a été réalisée à l'aide du dispositif PetroOXY, à une température et une pression initiales fixées à 160 °C et 700 kPa, respectivement, et arrêtée à différentes chutes de pression, soit $\Delta P/P_{\max} = 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 4, 6, 8$ et 10 %.

Ces faibles valeurs ont été choisies afin de mieux comprendre les premières étapes de la réaction d'autoxydation.

La Figure III.1. 1 présente les courbes montrant l'évolution de la pression en fonction du temps. La première partie des courbes, ascendante, correspond à l'augmentation de pression associée au chauffage de l'échantillon. À partir du moment où le n-dodécane est oxydé, la consommation de dioxygène se traduit par une diminution de la pression. Il est à noter que cette diminution intervient avant que la température de consigne soit atteinte, indiquant que les réactions d'oxydation commencent à une température inférieure à 140 °C. L'évolution de la pression qui s'ensuit est la résultante de deux phénomènes antagonistes : la consommation du dioxygène et la production de gaz. Logiquement, le temps d'induction, défini comme la durée entre l'établissement de la pression maximale et l'obtention de la valeur de $\Delta P/P_{\max}$ visée, augmente avec le degré d'avancement. La superposition des courbes montre bien la répétabilité des résultats présentés sur le Tableau A.III.1. 1.

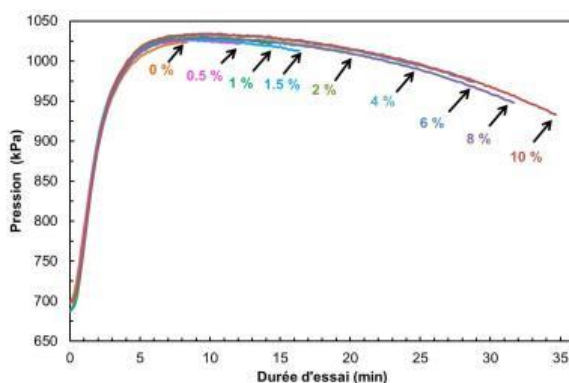


Figure III.1. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du n-dodécane avec le PetroOXY ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa).

L'évolution des temps d'induction, représentée sur la Figure III.1. 2.a. met en évidence trois régimes, de $\Delta P/P_{\max} = 0$ à 0,5 %, puis entre 0,5 et 2 % et enfin de 2 à 10 %. Pour chaque temps d'induction, les quantités de n-dodécane et de dioxygène consommées ont été mesurées. À $\Delta P/P_{\max} = 0$ %, atteint après 8 minutes, moins de 1 % de n-dodécane et de dioxygène est consommé (0,02 et 0,6 %, respectivement) comme l'illustre la Figure III.1. 2.b. La conversion du n-dodécane est doublée 5 minutes plus tard (0,05 % à $\Delta P/P_{\max} = 0,5$ %), puis la vitesse ralentit et la conversion atteint 1,5 % pour $\Delta P/P_{\max} = 10$ % ($t_{\text{ind}} = 34,4$ min). La conversion du dioxygène progresse de 5,0 % à 23,8 % lorsque $\Delta P/P_{\max}$ augmente de 0,5 à 10 %.

Le taux de gazéification reste, quant à lui, très faible : il atteint seulement 0,7 % à $\Delta P/P_{\max} = 10$ %. Cela implique que la production de produits gazeux (à température ambiante) est plutôt limitée.

En corrélant les résultats des Figure III.1. 2. a. et b, il a été possible de suivre l'évolution des consommations du dioxygène et du n-dodécane en fonction du temps d'induction. Les résultats, représentés sur la Figure III.1. 3, montrent une différence de comportement quant à la vitesse de consommation des deux réactifs. La conversion de ces deux réactifs est équivalente au départ ($\Delta P/P_{\max} = 0\%$) : 0,0049 mmoles de O_2 et 0,0047 mmoles de $n-C_{12}H_{26}$. Puis, la vitesse consommation du dioxygène augmente plus rapidement pour atteindre une valeur 4 à 5 fois plus élevée à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$. Il est possible de justifier ce résultat par le fait qu'au départ, pour $\Delta P/P_{\max} = 0\%$, le dioxygène n'a pu réagir qu'avec le $n-C_{12}$, le seul réactif présent, et que, par la suite, les produits d'oxydation du $n-C_{12}$ réagissent à leur tour avec le dioxygène, augmentant ainsi sa consommation.

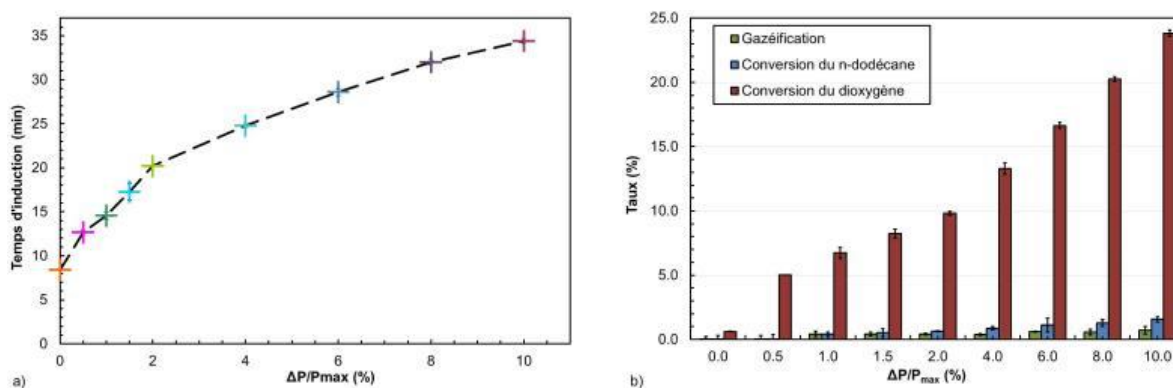


Figure III.1. 2 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du n-dodécane et du dioxygène en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du n-dodécane ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

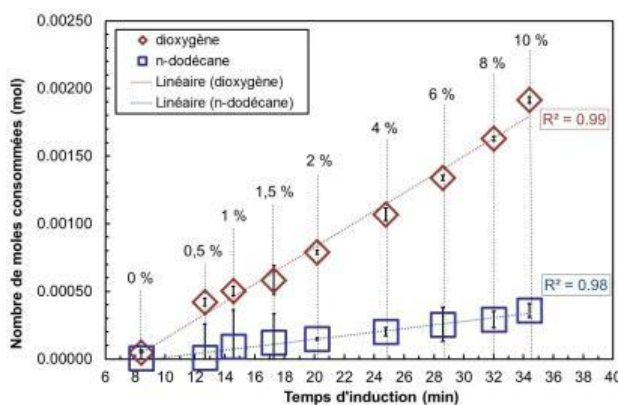


Figure III.1. 3 - Évolution des quantités de dioxygène et de n-dodécane consommées en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du n-dodécane ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

III. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Dans un premier temps, l'analyse de la phase gazeuse a été réalisée par spectroscopie IRTF. Le spectre présenté sur la Figure III.1. 4 montre l'apparition de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes. En effet, on identifie le massif compris entre 3447 et 3764 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques, la bande à 2737 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ caractéristique des aldéhydes, ainsi que la bande à 1740 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation

$\nu_{(C=O)}$ pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. De plus, la présence de la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ à 2112 et 2172 cm^{-1} révèle la formation de monoxyde de carbone.

Par ailleurs, la présence des bandes de vibration $\nu_{(C-H)}$ des groupes CH_2 et CH_3 à 2865, 2931, 2970 ainsi qu'à 1366 et 1453 cm^{-1} indiquent la présence de chaînes carbonées, pouvant également être attribuées à la molécule d'intérêt non oxydée et à ses produits d'oxydation. Une bande de faible intensité est également observable entre 2989 et 3000 cm^{-1} . Elle est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ du méthane.

La présence d'alcène est notamment révélée par la bande à 1637 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$.

L'intensité de toutes ces bandes augmente avec le degré d'avancement de la réaction.

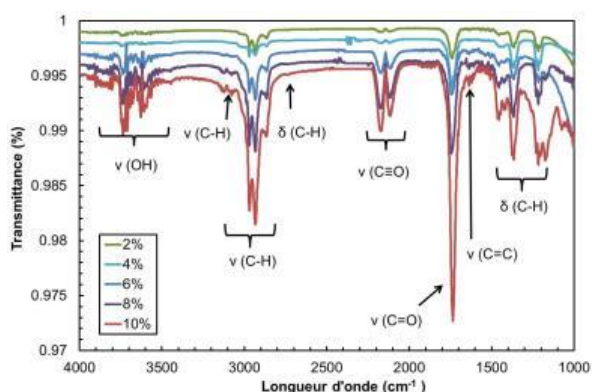


Figure III.1. 4 - Spectres obtenus par IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du n-dodécane ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%)

La phase gazeuse a ensuite été analysée par micro-CPG pour identifier plus spécifiquement les molécules formées. Les chromatogrammes montrant les produits de l'oxydation du n-dodécane aux différents avancements sont regroupés sur la Figure III.1. 5 a. à c. en fonction de la colonne utilisée. Ils indiquent la formation de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , d'alcane et d'alcènes, ainsi que des molécules polaires telles que l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus en IRTF.

Les alcanes et alcènes identifiés ont une longueur de chaîne allant de C_2 à C_5 .

Les molécules de CO , CO_2 , H_2O , H_2 méthanol, éthanol et acétone se forment dès le début de la réaction. Ce résultat indique que les mécanismes à l'origine de leurs formations sont mis en place très rapidement. Les autres composés hydrocarbonés sont détectés de manière significative plus tardivement ($\Delta P/P_{max} = 8$ et 10%).

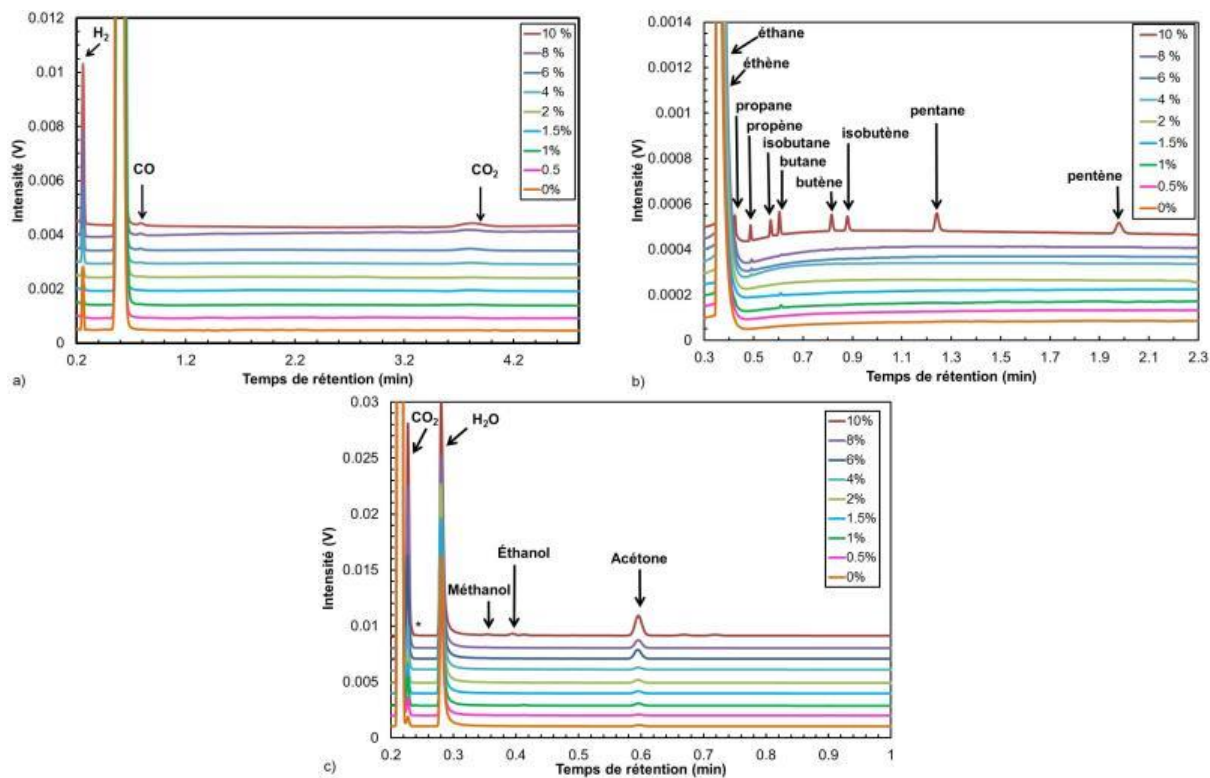


Figure III.1. 5 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec différentes colonnes d'analyse : a) CO_x , b) Al_2O_3 et c) 5CB avec (*) du formaldéhyde, à différents avancements de l'oxydation du n-dodécane ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 0$ à 10 %)

Il a été possible de quantifier le volume des espèces gazeuses détectées sur les colonnes CO_x et Al_2O_3 . Les résultats, donnés sur la Figure III.1. 6, montrent que la quantité d'espèces gazeuses formées augmente avec l'avancement de la réaction même si cette quantité reste faible.

Le CO_2 est le gaz formé en majorité. (Figure III.1. 6.a.). Sa quantité reste à peu près constante jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$ puis augmente rapidement jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$.

Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : H_2 , CO , CH_4 , les alcènes puis les alcanes. Le CO apparaît lorsque la réaction atteint la valeur de $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$. Les hydrocarbures apparaissent plus tard à $\Delta P/P_{\text{max}} = 4\%$ pour les alcènes et à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$ pour les alcanes et leur quantité reste inférieure à celle des alcènes.

Du méthane a également été observé sur la colonne CO_x , confirmant ainsi les résultats IRTF (Figure III.1. 4). On constate que le CH_4 est formé dès le départ à $\Delta P/P_{\text{max}} = 0\%$, puis augmente progressivement jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$ (Figure III.1. 6. b.).

Le comportement du dihydrogène est plus surprenant. En effet, ce dernier est formé dès le départ ($\Delta P/P_{\text{max}} = 0\%$), et en quantité plus importante que le CO_2 , puis sa quantité diminue pour ensuite augmenter progressivement jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$. Durant les 8 premières minutes de la réaction, avant $\Delta P/P_{\text{max}} = 0\%$, la quantité de H_2 formée a donc été importante. Sa chute à $\Delta P/P_{\text{max}} = 0,5\%$, avancement à partir duquel apparaît une première rupture de pente sur la Figure III.1. 2.a, pourrait être liée à un changement de régime réactionnel.

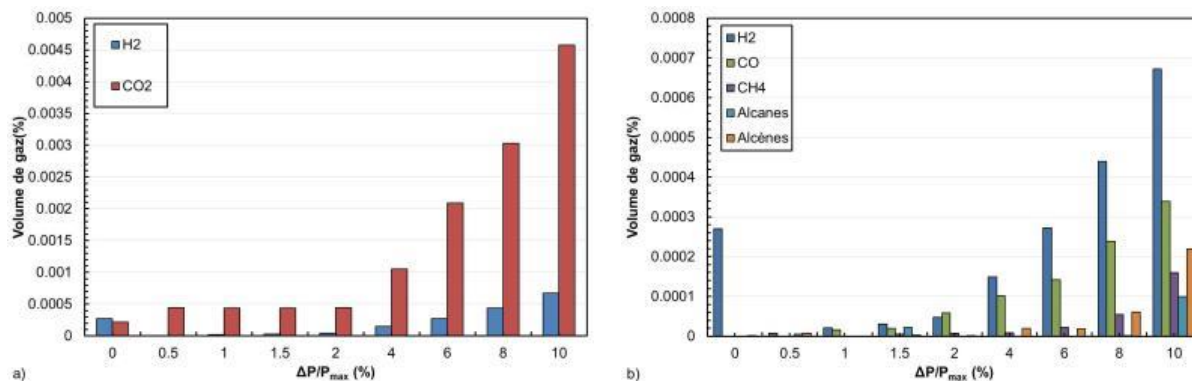


Figure III.1. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 et CO_2 et b) tous les composés sans le CO_2 , obtenus par micro-CPG au cours de l'oxydation du *n*-dodécane ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 0$ à 10 %)

III. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

Dans un premier temps, la phase liquide a été analysée par CES (Figure III.1. 7) et CLHP (Figure III.1. 8)

Les chromatogrammes CES de la Figure III.1. 7.a. obtenus avec un détecteur IR montrent un pic de forte intensité qui correspond au *n*-dodécane à 13,5 min. Un épaulement à 13 min apparaît à partir de $\Delta P/P_{max} = 0,5$ % puis croît avec l'avancement de la réaction, indiquant que des produits de tailles équivalentes à celle du *n*-dodécane sont formés.

Ce résultat est confirmé par l'analyse CES avec le détecteur UV, Figure III.1. 7.b., sur laquelle deux pics à 12,8 et 13,3 min apparaissent et augmentent en intensité entre $\Delta P/P_{max} = 0,5$ à 10 %. Cette figure montre également la présence d'un pic à 11,4 min dont l'intensité augmente à partir de $\Delta P/P_{max} = 1,5$ %, révélant ainsi la présence de molécules oxydées dont la taille est supérieure à celle du *n*-dodécane. Enfin, deux pics sont observés à 15,1 et 15,6 min indiquant la formation de molécules de tailles plus petites que celle du *n*-dodécane.

L'ensemble de ces résultats est par ailleurs confirmé par les chromatogrammes CLHP présentés sur la Figure III.1. 8 avec l'apparition et l'augmentation de l'intensité des pics à 11,7, 13,2, 15,1 et 19 min, révélant la nature polaire de ces molécules.

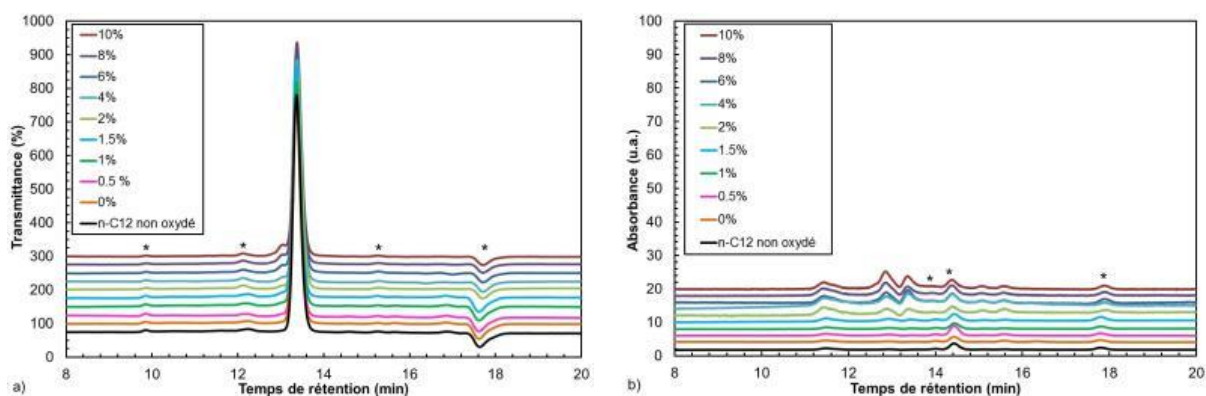


Figure III.1. 7- Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV de la phase liquide du *n*-dodécane initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 0$ à 10 %) avec (*) les impuretés du THF

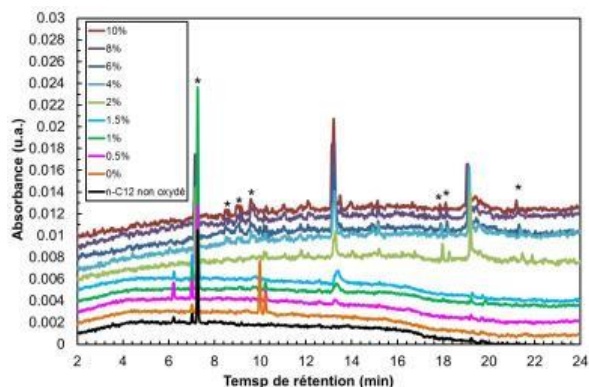


Figure III.1. 8 - Chromatogrammes CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du *n*-dodécane initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 0$ à 10%) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

La phase liquide a ensuite été analysée par spectroscopie IRTF. Sur la Figure III.1. 9 sont comparés les spectres du *n*-dodécane avant et après oxydation à différents avancements.

Les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ présentes à 2854 , 2922 et 2958 cm^{-1} et les bandes de déformation présentes à 892 , 959 , 1380 , 1461 cm^{-1} , caractéristiques des groupes CH_2 et CH_3 sont visibles sur tous les spectres avant et après oxydation. Elles sont liées aux chaînes carbonées du *n*-dodécane et des produits d'oxydation.

Il est intéressant de noter l'apparition d'une bande à 1717 cm^{-1} , qui n'est pas présente dans le *n*-dodécane et dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction. Elle peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ d'espèces de type cétones et acides carboxyliques.

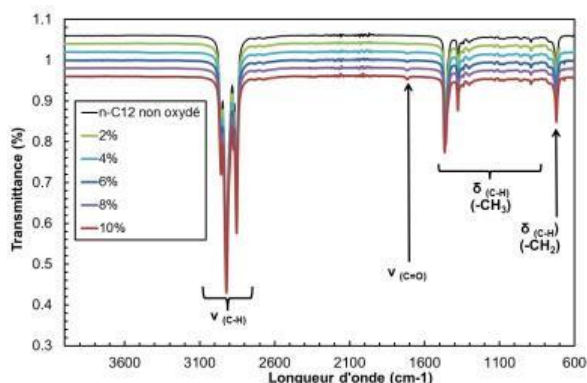


Figure III.1. 9 - Spectres de la phase liquide obtenus par IRTF du *n*-dodécane initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%)

L'analyse de la phase liquide a également été complétée par CPG afin de caractériser les produits d'oxydation du *n*-dodécane.

Les chromatogrammes de la Figure III.1. 10 montrent une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements et indiquent clairement que les pics de rétention sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et que leur intensités augmentent avec l'avancement. Cela indique que les mêmes produits sont formés pendant tout le processus d'oxydation et que leur quantité augmente avec la durée de la réaction. Il ne semble pas y avoir d'accumulation d'une molécule en particulier.

Cela implique que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction, dès $\Delta P/P_{max} = 0\%$, et que la quantité de molécules oxydées produites augmente avec la réaction d'oxydation.

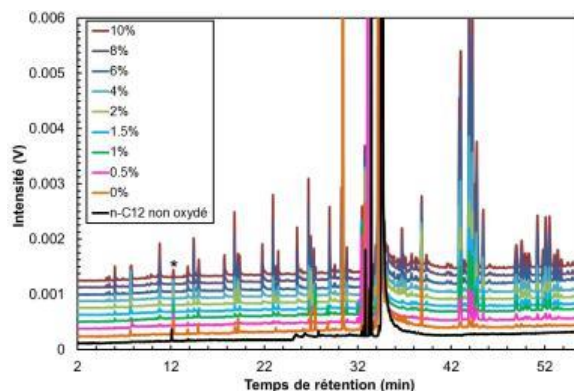


Figure III.1. 10 - Chromatogrammes de la phase liquide, obtenus par CPG, du n-dodécane initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 0\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés du THF

L'identification des différentes espèces présentes dans la phase liquide a été obtenue en couplant la CPG à un spectromètre de masse (Figure III.1. 11).

Pour chaque temps de rétention inférieur à 34 min, les molécules identifiées ont des chaînes carbonées plus courtes que le n-dodécane (Figure III.1. 11.a. et b.). Trois types de composés présentant le même nombre d'atome de carbone sont à chaque fois produits et identifiés, à savoir l'acide carboxylique, la 2-cétone et l'aldéhyde correspondants.

Sur la Figure III.1. 11.c. les molécules détectées à des temps de rétention de 42 à 46 min sont des molécules de même longueur de chaîne que le n-dodécane. Il s'agit des alcools et des cétones, le X-dodécanol et de la X-dodécanone avec les positions $X = 1\text{ à }6$, issus de l'oxydation du n-dodécane. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature.^{1,2}

De plus, le dodécanal a été identifié mais, à l'inverse des résultats obtenus par Boss et Hazlett,³ aucun acide dodécanoïque n'a été trouvé. Cela peut s'expliquer par sa température d'ébullition très élevée (298°C) qui peut l'empêcher d'être injecté lors de l'analyse par CPG.

Enfin, des pics avec un temps de rétention proches de 53 min ont été détectés (pics 1 à 6 sur la Figure III.1. 11.d. Ils correspondent à un $m/z = 169$. D'après les données de la littérature,⁴ ce rapport est caractéristique des espèces hydroperoxydes $[M - \text{'OOH}]^+$. Il s'agirait donc probablement d'isomères du dodécyl-hydroperoxyde.

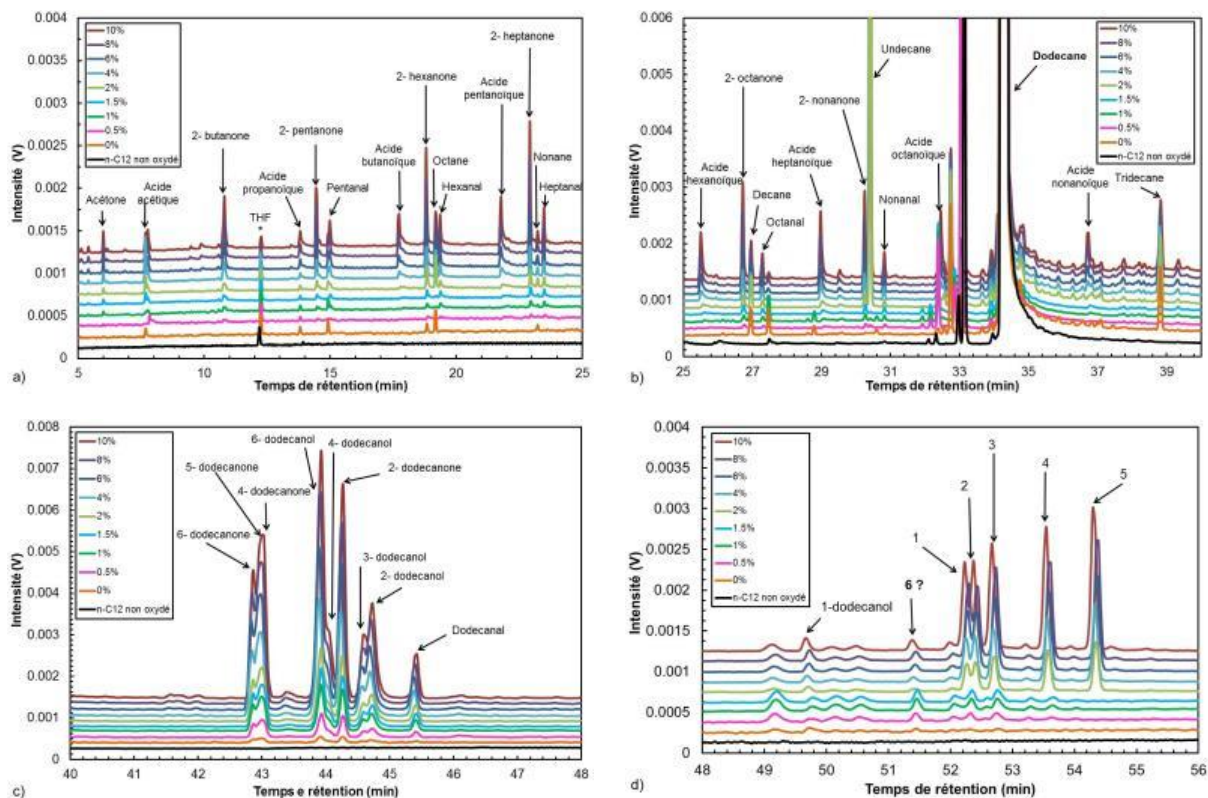


Figure III.1. 11 – Chromatogrammes, obtenus par CPG, de la phase liquide avant et après l’oxydation du n-dodécane à différents avancement ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$). Les 4 figures montrent différents domaines de temps de rétention des chromatogrammes. L’identification des produits a été réalisée par spectrométrie de masse.

Afin de confirmer l’identification des hydroperoxydes, un dosage indirect^{5, 6} basé sur leur réduction en alcools en présence de TriPhénylPhosphine (TPP) a été réalisé. Ainsi, si les pics présents sur la Figure III.1. 11.d. correspondent bien à des hydroperoxydes, l’intensité des alcools présents sur la Figure III.1. 11.c. devrait augmenter à mesure que la TPP est oxydée en Oxyde de TriPhénylPhosphine (TPPO). C’est en effet ce que l’on observe sur la Figure III.1. 12, confirmant ainsi l’attribution des pics de temps de rétention de 50 à 55 min aux X-dodécyl-hydroperoxydes.

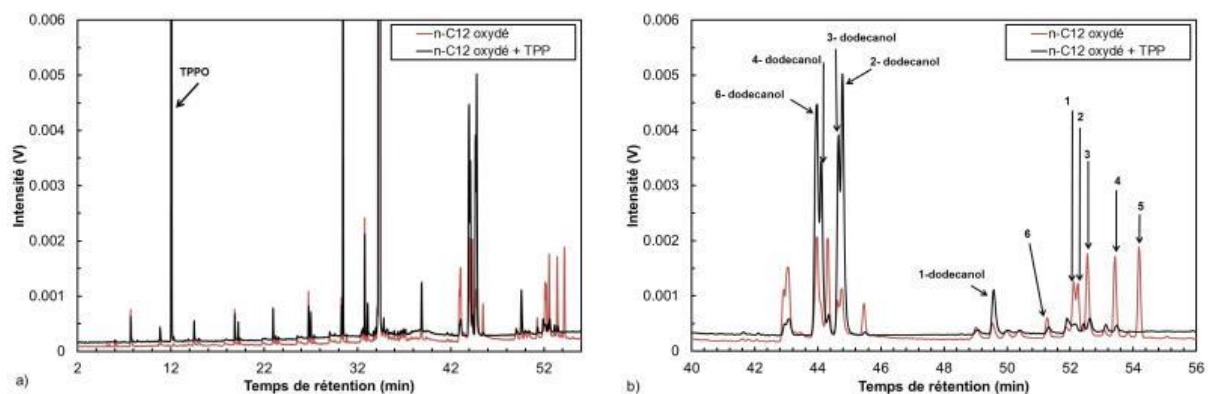


Figure III.1. 12 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide entre a) 2 et 56 min, et b) entre 40 et 60 min, obtenus par CPG après oxydation du n-dodécane à différents avancements sans ajout et après ajout de TPP ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

L'analyse quantitative par CPG nécessite une calibration. Lors de l'oxydation du n-dodécane, il se forme tellement de produits qu'il n'est pas possible de tous les étalonner. Cependant, une analyse semi-quantitative peut être réalisée en comparant la surface des pics. La surface cumulée de chaque famille de composé a été calculée en fonction des $\Delta P/P_{\max}$ et représentée sur la Figure III.1. 13. Elle montre que la quantité de produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) et secondaires (alcools, cétones, acides...) augmentent linéairement avec l'avancement de la réaction. Les principaux produits sont les cétones et les hydroperoxydes.

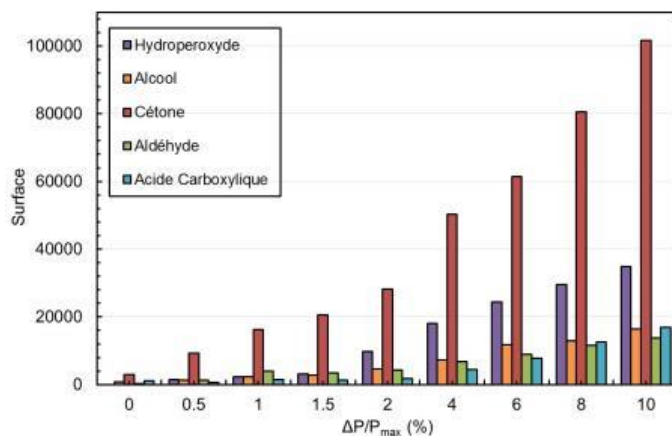


Figure III.1. 13 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du n-dodécane à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Pour confirmer les résultats de la CPG, différents dosages chimiques ont été effectués. L'indice d'hydroperoxyde (I_p), le nombre total d'acidité (TAN), lié à la quantité d'acides carboxyliques formés y compris l'acide dodécanoïque, et la teneur en eau sont représentés sur la Figure III.1. 14. Les évolutions d' I_p et de TAN sont cohérentes avec celles observées par CPG (Figure III.1. 13). De plus, la concentration en hydroperoxyde augmente rapidement entre $\Delta P/P_{\max} = 0$ et $0,5\%$ puis la vitesse de production est ralentie jusqu'à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, pour ensuite augmenter rapidement et de façon linéaire jusqu'à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$.

Le TAN et la teneur en eau sont faibles en-dessous de $\Delta P/P_{\max} = 2\%$ et augmentent significativement après ce point. La quantité d'eau présente à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ est de 600 ppm , sachant que le n-dodécane en contient initialement 48 ppm . Ces résultats suggèrent une différence de comportement entre $\Delta P/P_{\max} = 0$ à 2% , où la vitesse de formation des produits d'oxydation est lente, et $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10% , où leur formation est accélérée.

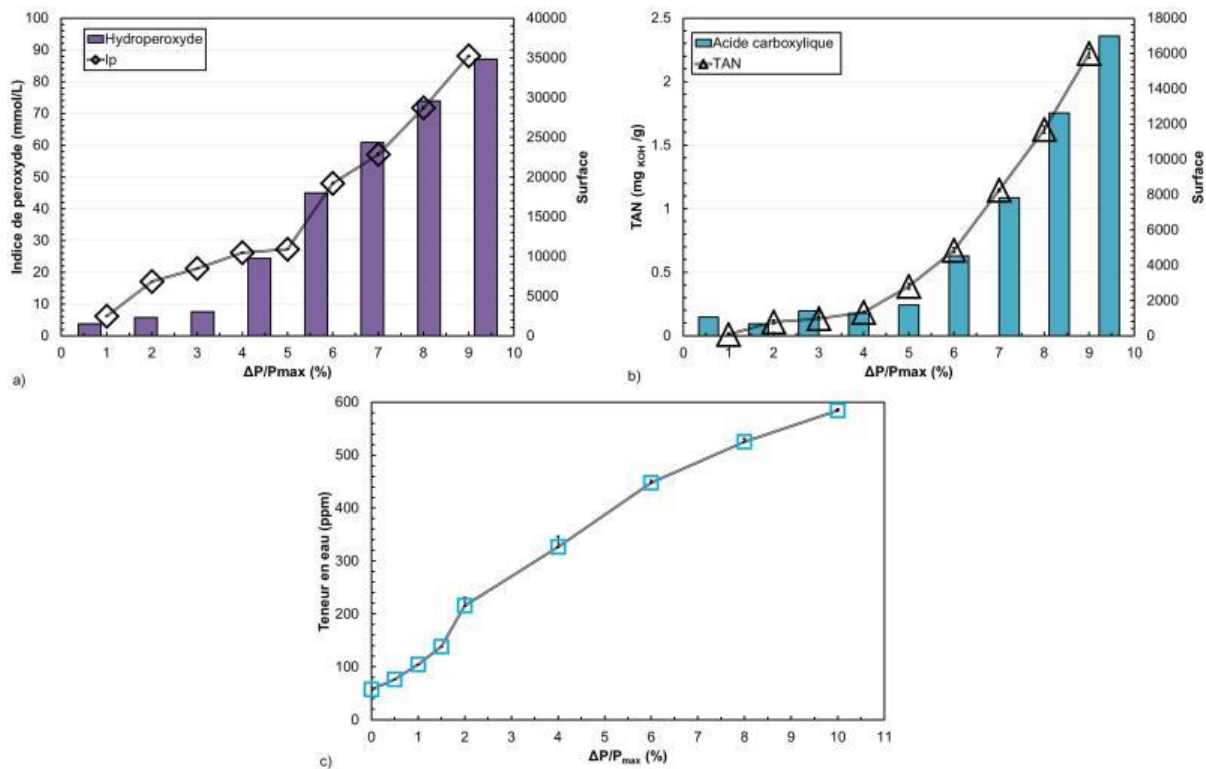


Figure III.1. 14 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde (I_p), b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du n-dodécane à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

III. 1.2. Influence de la température

III. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, $\Delta P/P_{max}$ a été fixé à 10 % avec la même pression initiale de dioxygène de 700 kPa que précédemment, mais trois températures initiales étaient visées : 140, 150 et 160 °C.

L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour les trois températures est représentée sur la Figure III.1. 15. Toutes les courbes ont des formes similaires mais la pression maximale atteinte augmente avec l'augmentation de la température tandis que le temps pour atteindre le $\Delta P/P_{max}$ visé diminue. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure III.1. 15.b. Les valeurs confirment que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation.

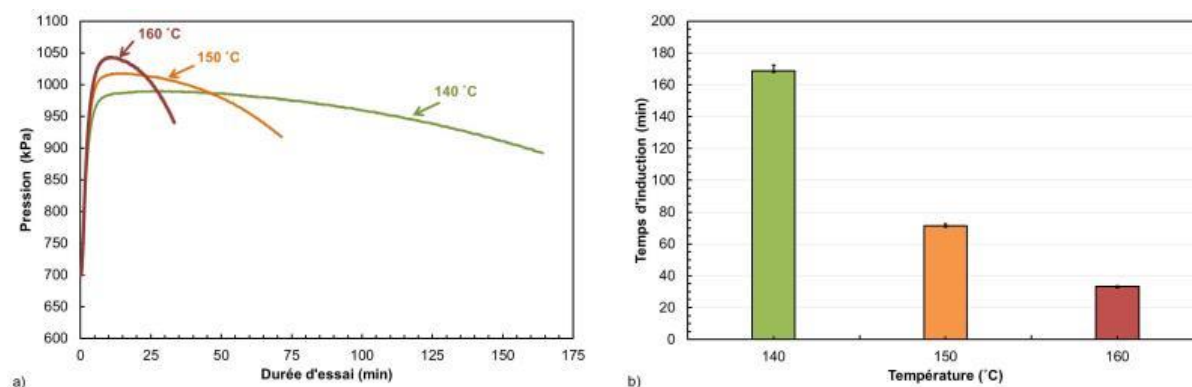


Figure III.1. 15 - Évolution a) de la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, des échantillons de n-dodécane oxydés avec le PetroOXY ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$).

Comme précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant les taux de gazéification et les conversions de dioxygène et de n-dodécane. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure III.1. 16.a. Les taux de gazéification sont très faibles et augmentent de 0,2 % tous les 10 °C entre 140 et 160 °C (passant de 0,3 à 0,5 puis 0,7 % à 140, 150 et 160 °C, respectivement).

La consommation de dioxygène augmente avec la température de 18 à 23 %, tandis que la conversion du n-dodécane reste faible en augmentant d'environ 0,3 % pour chacune des températures considérées (0,9, 1,3 et 1,5 %).

Ainsi le dioxygène est le réactif consommé en majorité. En effet, la quantité de molécules de dioxygène consommée est au moins le double de celle du n-dodécane, quelle que soit la température. (Figure III.1. 16)

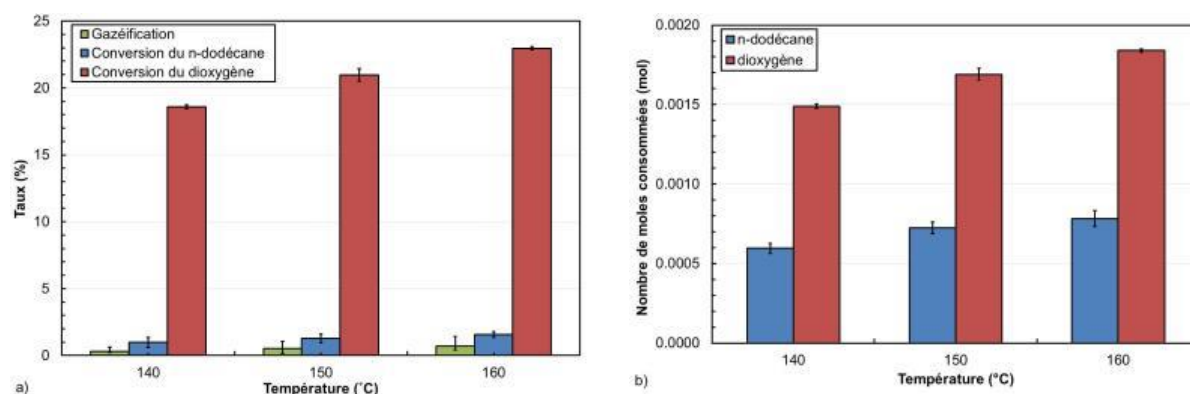


Figure III.1. 16 - Évolution du a) taux de gazéification et de conversion du n-dodécane et du dioxygène et b) nombre de moles de dioxygène et de n-dodécane consommé, obtenus lors de l'oxydation du n-dodécane ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Dans les conditions d'essais $\Delta P/P_{max}$ fixé à 10 % et une pression initiale en dioxygène de 700 kPa, les résultats indiquent que la température a un impact important sur le temps d'induction. En effet, plus la température est élevée, plus le temps d'induction est court. Pour rappel, le $\Delta P/P_{max}$ est directement lié à la consommation du dioxygène. Ainsi, la température accélère la consommation du dioxygène qui passe de $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/min}$ à 140 °C à $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/min}$ à 160 °C. Toutefois, il n'est pas possible de comparer directement le temps d'induction à un $\Delta P/P_{max}$ fixé à des températures et pressions initiales différentes.

En effet, l'analyse quantitative réalisée dans cette étude montre que pour une même valeur de $\Delta P/P_{max}$, les conversions du dioxygène ne sont pas identiques : elles sont de 0,015 et 0,018 mmol à 140 et 160 °C, respectivement. En raison de la différence de température, la valeur de P_{max} obtenue dans le dispositif clos n'est pas la même. Ceci a un impact sur le calcul du différentiel de pression ΔP et sur la consommation de dioxygène. Les conversions de n-dodécane mesurées confirment ce raisonnement (Figure III.1. 15).

Ainsi, pour mettre en évidence l'impact réel de la température, les tests auraient dû être faits à iso-conversion du dioxygène et pas au même $\Delta P/P_{max}$. Pour cela, le test réalisé à 140 °C, par exemple, aurait dû durer plus longtemps.

Il est assez facile d'estimer le temps supplémentaire nécessaire avec la consommation du dioxygène calculée précédemment. Dans ce cas, la durée du test aurait dû être de 208,5 minutes mais pas de 168,8 minutes. Le même calcul est effectué pour le test effectué à 150 °C. Les nouveaux t_{ind} présentés dans le Tableau III.1. 1 seront utilisés ultérieurement dans l'étude cinétique.

Tableau III.1. 1 - Temps d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement et après correction
($P_{O_2} = 7 \text{ bar}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Temperature (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimentaux (min)	169	71	33
t_{ind} corrigés (min)	208	78	33

III. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats d'analyse par spectroscopie IRTF et par micro-CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements (Figure A.III.1. 1 et Figure A.III.1. 2). Cependant, la quantité des différents produits d'oxydation varie avec la température (Figure III.1. 17) Le CO_2 est toujours le produit formé en majorité et sa quantité, en proportion par rapport aux autres molécules, augmente significativement lorsque la température passe de 140 à 160 °C. À 140 et 150 °C, les proportions de CH_4 , d'alcanes et d'alcènes formés sont équivalentes, mais celle des alcènes augmente significativement à 160 °C. Les quantités de H_2 , CO_2 et CO restent globalement constantes.

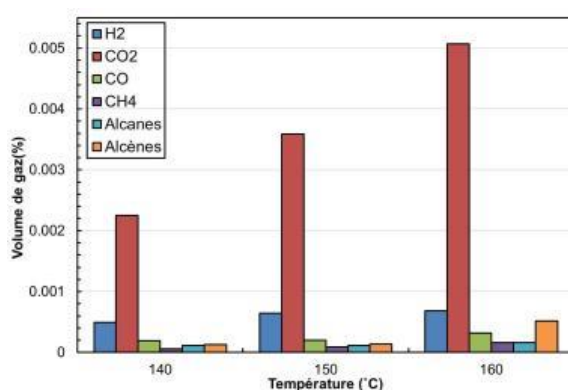


Figure III.1. 17 - Suivi de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse par micro-CPG au cours de l'oxydation du n-dodécane à différentes températures
($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

III. 1.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La caractérisation de la phase liquide a été effectuée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. Les produits d'oxydation sont identiques quelle que soit la température. (Figure A.III.1. 3 à Figure A.III.1. 7)

L'évolution quantitative des différentes espèces est présentée sur la Figure III.1. 18. Les proportions des espèces oxydées formées ne varient pas significativement avec la température. Les principaux produits sont les cétones, puis les hydroperoxydes. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par le suivi quantitatif présenté sur la Figure III.1. 19 .

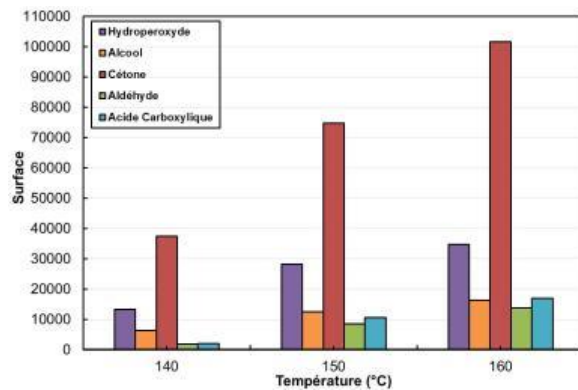


Figure III.1. 18 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide par CPG des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

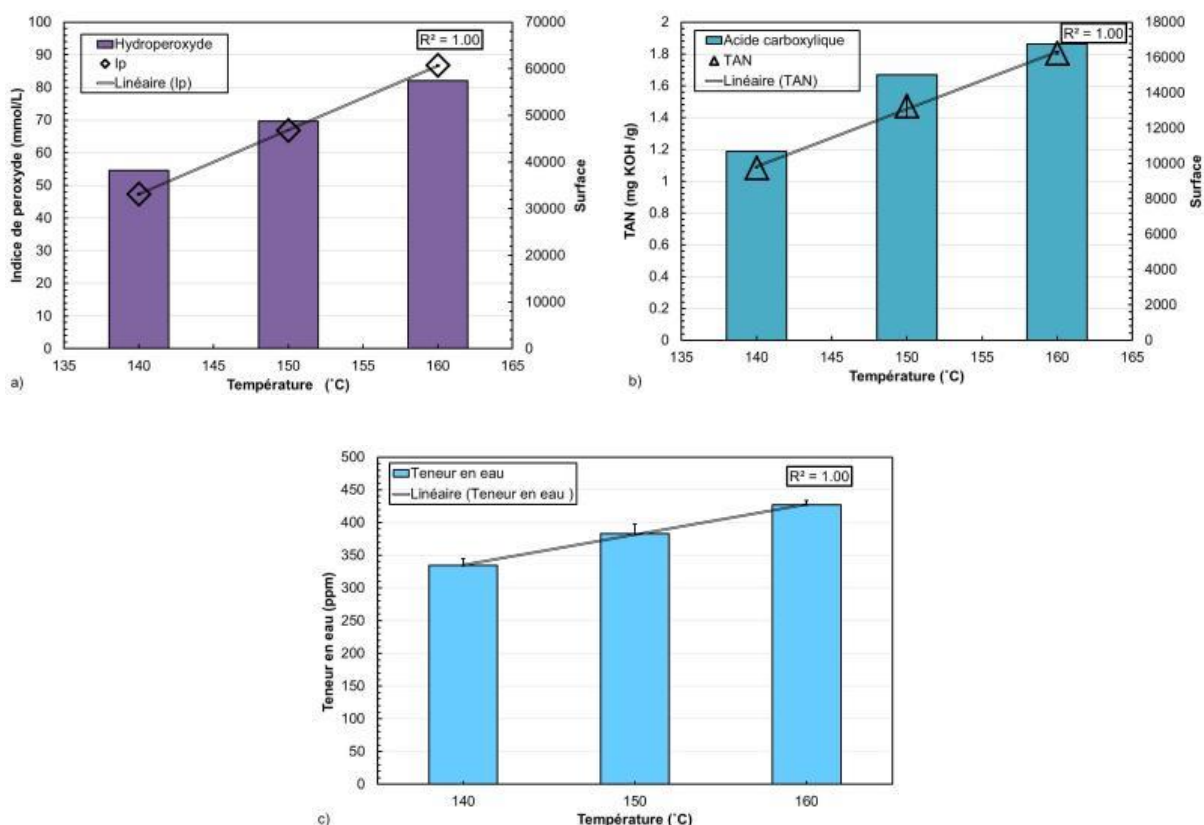


Figure III.1. 19 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde, b) du TAN, c) de la quantité d'eau formée au cours de l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

III. 1.4. Mécanisme d'autoxydation du *n*-dodécane

III.1.4.1. Espèces formées

Les résultats des caractérisations de l'oxydation du *n*-dodécane en phase liquide dans les conditions d'essais étudiées, à savoir $\Delta P/P_{max} = 0$ à 10 %, $T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa ont permis de mettre en évidence différents produits d'oxydation. La nature et les quantités de ces produits sont identiques quels que soient les paramètres considérés. Dans l'ensemble, les résultats ont montré que la quantité de produits d'oxydation formés augmentait avec l'avancement de la réaction.

En phase gazeuse, les produits identifiés sont H₂, CO₂, CO, CH₄ ainsi que les alcanes et alcènes courts. D'autres molécules polaires, telles que l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone ont également été observées. Cependant, le produit principalement formé est le CO₂. (Figure III.1. 6.a.). En ce qui concerne les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité, ce sont H₂, CO, les alcènes puis les alcanes (C₂ à C₅). Ces derniers sont présents en très faibles quantités, mais leur quantité augmente avec l'avancement de la réaction en fonction des paramètres considérés. (Figure III.1. 6.b. et Figure III.1. 17)

En phase liquide, les produits d'oxydation observés sont des hydroperoxydes, des alcools primaires et secondaires, des cétones, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des molécules d'eau. (Figure III.1. 11 et Figure III.1. 14)

Comme indiqué précédemment, la quantité de tous les produits oxydés augmente mais il est à noter que les quantités d'hydroperoxydes, de cétones et d'acides carboxyliques augmentent plus rapidement que les autres.

Cela pourrait mettre en évidence un effet d'accumulation de ces produits et pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse de transformation des alcools en cétones ou en acides carboxyliques est plus rapide que les réactions de transformation des hydroperoxydes en alcools. (Figure III.1. 20 et Figure A.III.1. 7)

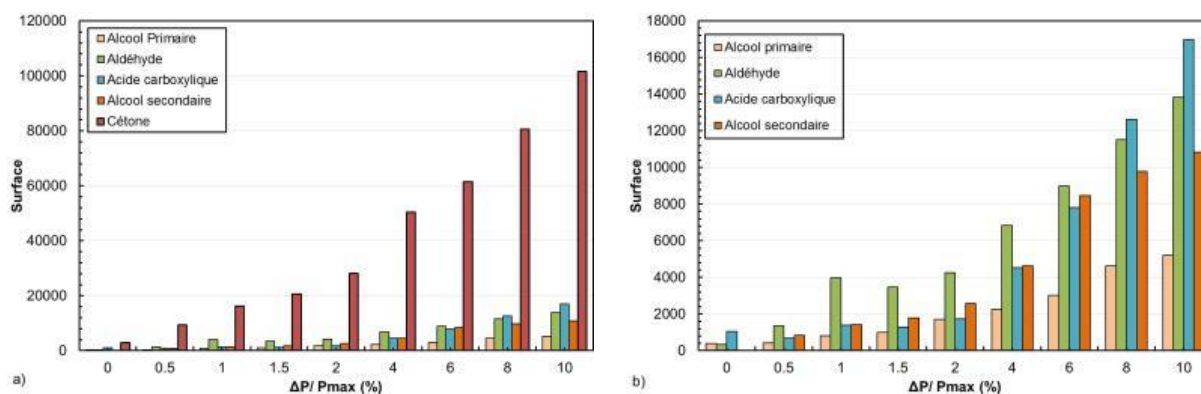


Figure III.1. 20 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation secondaire formés, a) sans considérer les hydroperoxydes et b) sans considérer les cétones, au cours de l'oxydation du n-dodécane à différents avancements ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Compte tenu des produits formés, il est possible de les diviser en trois classes :

- les hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 12 atomes comme le n-dodécane ;
- les autres produits avec une chaîne carbonée plus courte.

Dans cette étude, il a été possible de caractériser les hydroperoxydes. Les six isomères du dodécyl-hydroperoxyde ont été mis en évidence, indiquant que la formation du radical alkyle R^{*} est possible sur toute la chaîne hydrocarbonée du n-dodécane. La quantité d'hydroperoxyde augmente linéairement avec le temps de réaction et n'atteint jamais un plateau. Cela indique que leur taux de production est supérieur à leur taux de consommation, au moins jusqu'à $\Delta P / P_{max} = 10 \%$.

La deuxième catégorie de produits oxydés caractérisés est celle des molécules qui ont la même longueur de chaîne carbonée que le n-dodécane.

Les hydroperoxydes (ROOH) formés peuvent se décomposer en radicaux RO[•] et OH[•]. Ensuite, ces espèces réagiront à leur tour avec les autres molécules présentes pour former des alcools et de l'eau. Leur mécanisme de formation sera décrit plus loin. Du fait de la structure du n-dodécane, 6 isomères d'hydroperoxydes sont formés, dont 5 conduiront à la production d'un alcool secondaire puis d'une cétone. Ceci est confirmé sur les chromatogrammes puisque les 5 isomères de la dodécanone sont observés. (Figure III.1. 11.c.). Le sixième, formé par l'attaque de l'hydrogène en bout de chaîne, conduira à un alcool primaire, un aldéhyde puis à un acide carboxylique.

Il est à noter que le dodécanal a été observé par CPG à un temps de rétention de 45,4 min. (Figure III.1. 11.d.) L'acide dodécanoïque est absent même s'il est suspecté d'être en phase liquide. Mais avec un point d'ébullition à 298 ° C et une température d'injecteur CPG réglée à 250 ° C, il est normal qu'il ne soit pas observé sur le chromatogramme.

Les résultats d'analyse montrent que la quantité d'alcools secondaires est supérieure à celle des alcools primaires. Ceci est particulièrement mis en évidence par le rapport des surfaces des pics de l'alcool primaire sur les alcools secondaires, présenté dans le Tableau III.1. 2.

Il est intéressant de noter que ce rapport varie très peu avec la température de réaction. En outre, si une probabilité équivalente de formation des radicaux alkyles à partir du n-dodécane était observée, 1/6 et 5/6 des alcools devraient être respectivement des alcools primaires et secondaires. Ainsi, le rapport théorique attendu est de 0,16, les valeurs expérimentales obtenues sont très proches : elles sont comprises entre 0,15 et 0,17.

Tableau III.1. 2 - Rapport des aires des pics des alcools primaires sur les alcools secondaires obtenues par CPG pour les produits d'oxydation formés dans la phase liquide, au cours de l'oxydation du n-dodécane à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

Température (°C)	140	150	160
Ratio	0,15	0,16	0,17

En ce qui concerne les produits d'oxydation qui ont une chaîne carbonée plus courte que l'hydrocarbure initial, leur formation nécessite la rupture de la chaîne carbonée du n-dodécane. Dans les chromatogrammes de la phase liquide, on observe des alcanes, des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques avec toutes les longueurs de chaîne carbonées possibles (Figure III.1. 11).

Les produits gazeux ont les mêmes caractéristiques et les atomes de carbone qu'ils contiennent proviennent bien entendu du n-dodécane. Ainsi, tous ces produits proviennent du même mécanisme.

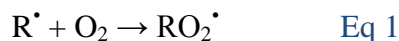
Il est à noter que les travaux de la littérature mettent en évidence d'autres produits secondaires résultant de l'autoxydation du n-dodécane, comme des esters, éthers, époxydes, lactones, diones et furanones.^{1, 3, 7, 8} Cependant dans ces études, le carburant a été oxydé pendant plus longtemps et parfois à des températures supérieures à 160 °C.

III.1.4.2. Propositions de mécanismes

Sur la base des schémas réactionnels décrits dans la littérature et de nos résultats expérimentaux, nous avons tenté de proposer le schéma réactionnel de l'oxydation du n-dodécane permettant d'expliquer les produits formés.

III.1.4.2.a. Formation des hydroperoxydes

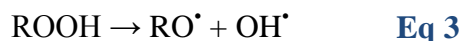
Si l'on se réfère au mécanisme proposé par Heneghan et Zabanick (1994),⁹ les hydroperoxydes sont les premiers produits d'oxydation formés. Ils se forment selon ces deux réactions :



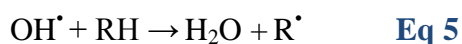
La première consiste à faire réagir rapidement le radical alkyle R^{\bullet} avec une molécule de dioxygène pour former un radical peroxyde d'alkyle RO_2^{\bullet} . Puis, ce dernier va réagir avec une autre molécule hydrocarbonée RH pour lui arracher un atome d'hydrogène pour ainsi former un hydroperoxyde $ROOH$ et régénérer un radical alkyle R^{\bullet} , propageant ainsi la réaction en chaîne. Le nouveau radical carboné formé peut alors réagir avec un dioxygène pour poursuivre le cycle de propagation.

III.1.4.2.b. Produits oxydés avec une chaîne carbonée de 12 atomes

Comme mentionné précédemment, la décomposition des hydroperoxydes peut se faire par une réaction de scission¹⁰ menant à la formation de deux radicaux, alcoxy et hydroxyle, selon la réaction suivante :



Quand les radicaux sont formés, ils peuvent réagir avec un atome d'hydrogène du n-dodécane et ainsi former une molécule alcool et une molécule d'eau comme suit :



Ce mécanisme est en accord avec les résultats obtenus, dans la mesure où il permet d'expliquer la transformation des hydroperoxydes en alcools primaires et secondaires (Figure III.1. 21).

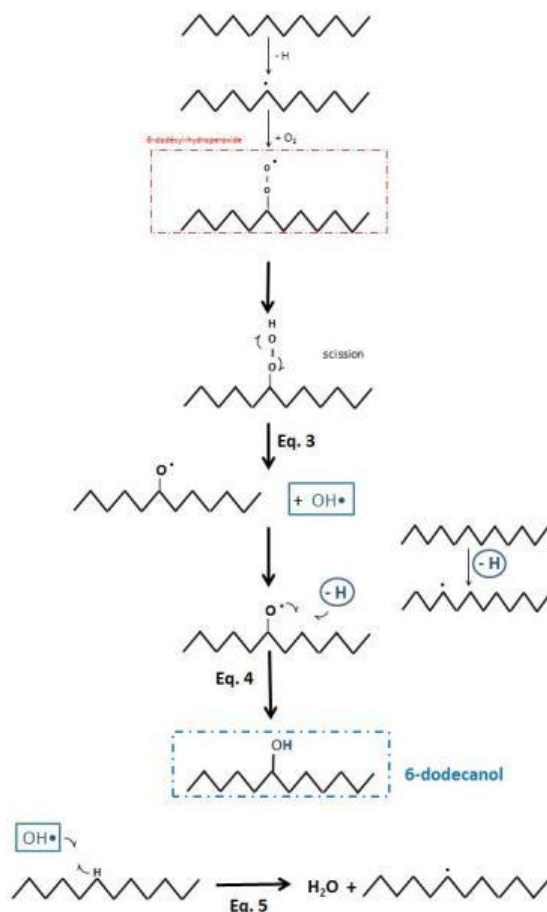


Figure III.1. 21 - Mécanisme de formation du 6- dodécanol

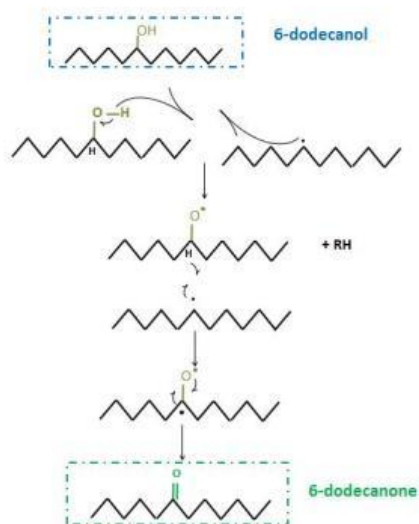
Ensuite, les dodécanols primaires et secondaires formés s'oxyderaient respectivement en dodécanone et en dodécanal. Il est possible de proposer deux mécanismes pour expliquer leur formation (Figure III.1. 22).

Dans ces deux mécanismes, la première étape consiste en une réaction intermoléculaire impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupe alcool du dodécanol par un autre radical alkyle R•. Ainsi, l'atome d'hydrogène stabilisera l'espèce R• et le dodécanol se transformera en radical RO•.

Pour le premier mécanisme, proposé sur la Figure III.1. 22.a., transformant le 6-dodécanol en 6-dodécanone, la deuxième étape consiste en une deuxième réaction intermoléculaire entre le radical RO• et une espèce R• où l'hydrogène du carbone de la liaison C-O• va réagir par une réaction d'élimination permettant de stabiliser le radical alkyle R• et de former ultérieurement, par réaction de réarrangement, l'espèce cétonique : 6-dodécanone.

Pour la deuxième proposition de formation de 6-dodécanone (Figure III.1. 22.b.), la deuxième étape consiste en une réaction de scission intermoléculaire entre un radical OH• qui va interagir avec l'hydrogène du carbone porteur de la liaison C-O•, pour former une molécule d'eau et par une réaction de réarrangement qui permettra à ce radical de se stabiliser en cétone.

a)



b)

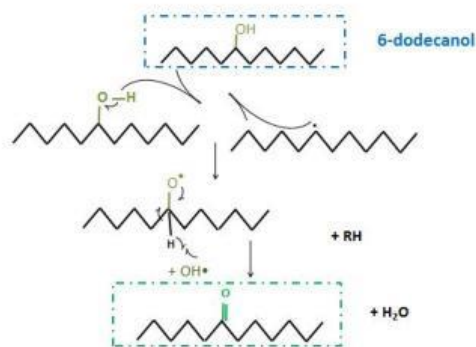


Figure III.1. 22 – Propositions de mécanisme de formation de la 6-dodécanone

L'acide dodécanoïque provient de l'oxydation du dodécanal³ selon le mécanisme d'oxydation proposé sur la Figure III.1. 23. Ainsi, l'aldéhyde subirait une réaction d'élimination d'hydrogène, formant ainsi un radical carbonyle $\cdot\text{R}=\text{O}$. Sur ce dernier est ajouté un atome de dioxygène, pour former un radical $\text{R}(\text{O})\text{OO}\cdot$. Il est stabilisé en arrachant un atome d'hydrogène d'une espèce RH pour former $\text{R}(\text{O})\text{OOH}$. Des réactions de scission et de réarrangement successives auront ensuite lieu, formant ainsi un acide carboxylique.

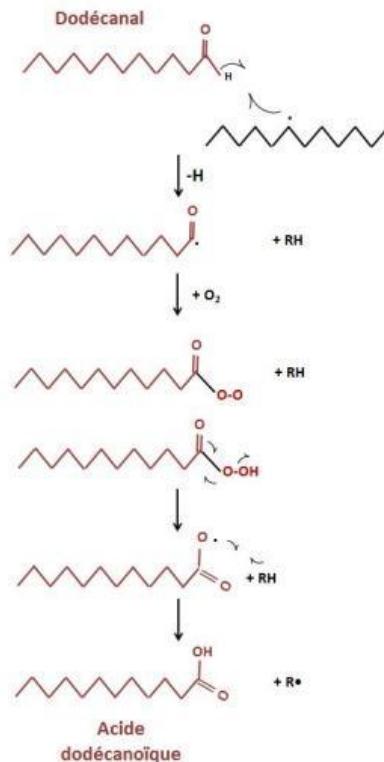


Figure III.1. 23 – Mécanisme de formation de l'acide dodécanoïque

III.1.4.2.c. Produits oxydés avec une chaîne courte < 12 atomes de carbone

Les résultats expérimentaux ont également démontré la présence de molécules de type 2-cétone, aldéhyde et acide carboxylique (Figure III.1. 11).

Leur formation se fait par rupture de la chaîne carbonée du *n*-dodécane. Pour expliquer leur formation, il faut prendre en compte la possibilité d'obtenir toutes les longueurs de chaînes carbonées possibles, sans la formation de molécule alcool. Il s'agit d'un mécanisme très différent de ceux proposés pour expliquer la formation des dodécanones, du dodécanal et de l'acide dodécanoïque.

Les mécanismes présentés sur la Figure III.1. 24 sont inspirés du mécanisme de combustion de l'octane proposé par Sarathy *et al.*¹¹ pour des températures inférieures à 750 K. Dans ce mécanisme, une molécule de dioxygène réagit avec un radical *n*-dodécane alkyle pour former un radical hydroperoxyde ROO[•]. Ce radical hydroperoxyde subit un réarrangement intramoléculaire permettant la formation d'un cycle à six centres pour aboutir à un radical QOOH[•]. Ce radical réagira ensuite avec une autre molécule de dioxygène, formant ainsi un radical [•]OOQOOH. Ce dernier subira un deuxième réarrangement intramoléculaire à six centres pour arracher l'atome d'hydrogène présent sur le carbone portant le groupement OOH puisque cette liaison C-H est plus faible. L'élimination de l'atome d'hydrogène induira la formation d'une molécule de radical libre HOO[•] QOOH.¹² Ce radical se décomposera par la suite par des réactions de β -scission,¹³ formant ainsi une espèce céto-hydroperoxyde et l'élimination d'un radical OH[•]. L'espèce céto-hydroperoxyde (KHP) formée se décomposera alors rapidement en molécules plus petites par des réactions de β -scission sur le groupe OOH, induisant l'élimination d'un autre radical OH[•] ainsi que la formation de deux molécules: une 2-cétone et un aldéhyde, les molécules identifiées dans les phases liquide et gazeuse.¹⁶⁻¹⁸

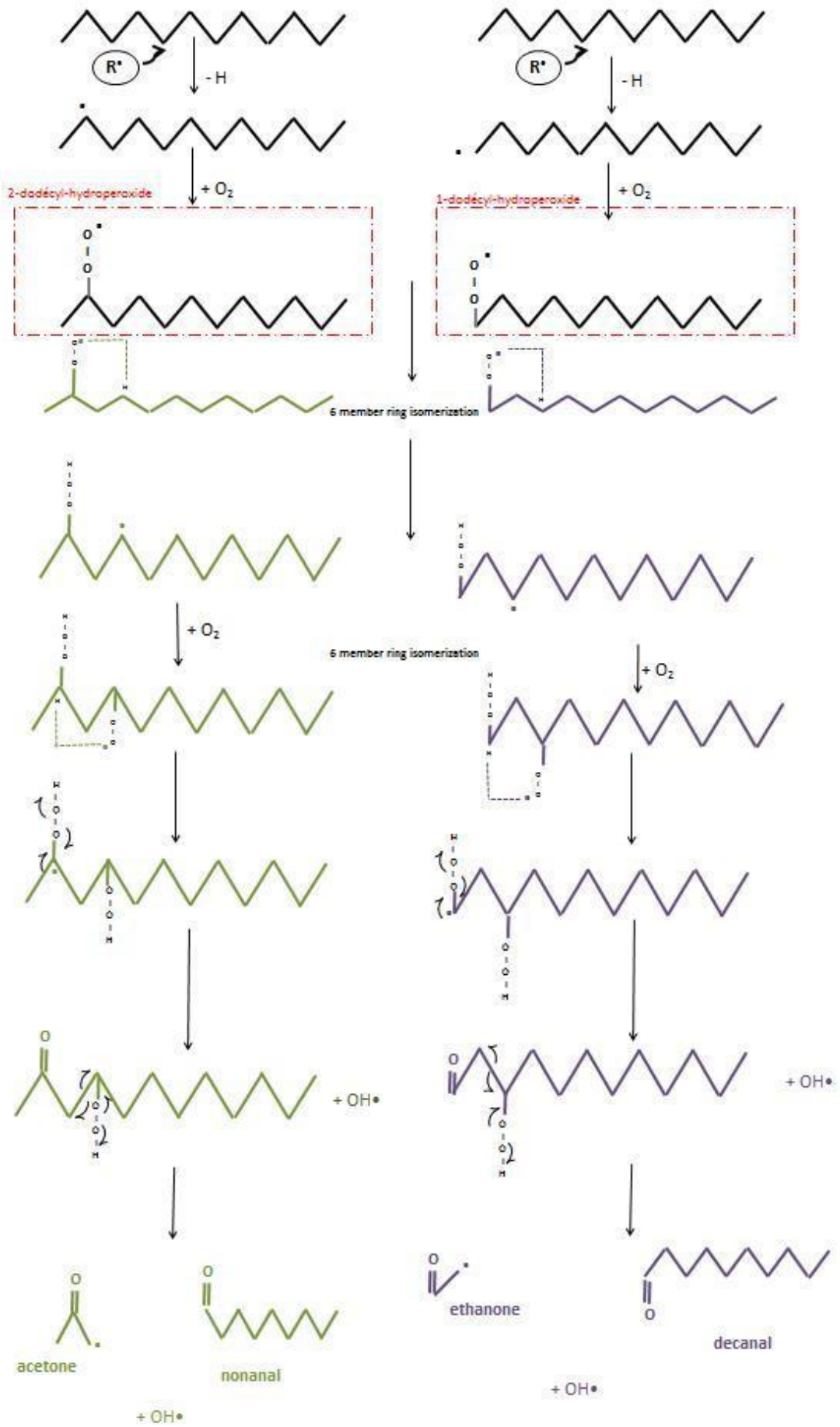


Figure III.1. 24 – Mécanisme de formation des cétones et des aldéhydes

Les acides carboxyliques courts peuvent être formés via le même mécanisme utilisé pour expliquer la formation de l'acide dodécanoïque (Figure III.1. 23).

Toutefois, la réaction de Korcek propose une autre voie intéressante.^{14, 15, 20} Celle-ci implique une réaction intramoléculaire de la molécule de 2-cétohydroperoxyde, formant un cycle à 5 centres conduisant à un acide carboxylique et un aldéhyde et/ou une cétone (Figure III.1. 25).

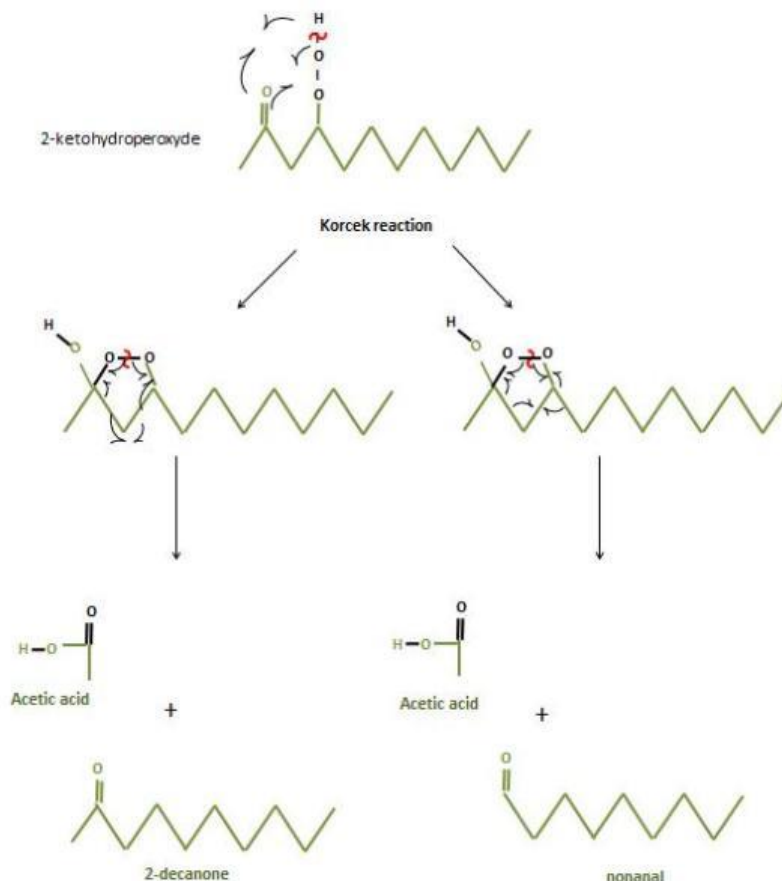


Figure III.1. 25 – Formation des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques à partir du mécanisme de Korcek

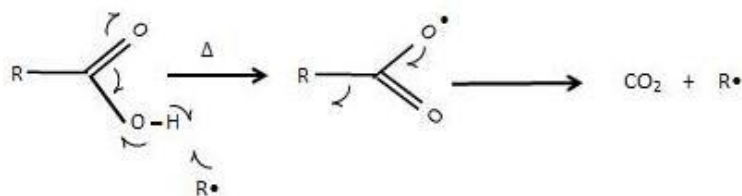
III.1.4.2.d. Formation du CO et du CO₂

Comme mentionné auparavant, quel que soit le paramètre considéré, le produit d'oxydation prédominant en phase gazeuse est le CO₂.

Une réaction de décarboxylation peut expliquer sa formation. Celle-ci pourrait avoir lieu lors de la formation de l'acide carboxylique. Les radicaux carboxyles peuvent conduire à l'élimination d'un dioxyde de carbone pour produire un radical alkyle (Figure III.1. 26.a.) .

De même, du CO peut se former pendant la production des aldéhydes courts. En effet, lorsque l'aldéhyde est formé, un radical OH[•] est également présent et pourrait facilement arracher l'hydrogène en position alpha et former un radical acyle. Ce dernier se décomposerait pour former un radical alkyle et une molécule de monoxyde de carbone (Figure III.1. 26.b.).

a)



b)

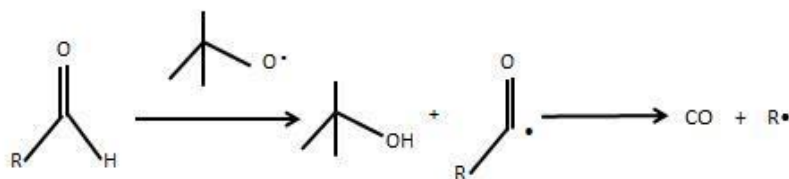
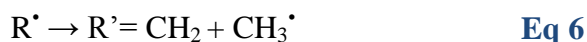


Figure III.1. 26 - Mécanisme de formation a) du CO₂ et b) du CO

III.1.4.2.e. Formation du CH₄, des alcanes et des alcènes

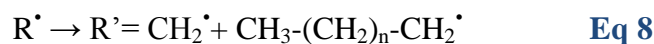
Un autre hydrocarbure a été détecté dans la phase gazeuse : le méthane.

Pour produire cette molécule, le radical CH₃[•] doit être une espèce intermédiaire. Selon la littérature,^{21, 22} il résulte de la rupture de liaisons C-C de la chaîne des radicaux alkyle de plus grande taille qui réagissent pour former un radical méthyle et un alcène comme suit :



Ensuite, le radical méthyle est stabilisé par un hydrogène extrait d'un alcane. Cette réaction est intéressante car elle explique aussi la formation des alcènes.

De même, des alcanes et alcènes courts peuvent se former de la manière suivante :



III.1.4.2.f. Formation du H₂

Sur la Figure III.1. 6, à ΔP/P_{max} = 0 %, il est intéressant de noter que la quantité de H₂ formée est légèrement supérieure à celle de CO₂. Si l'on se réfère aux résultats de la littérature, on peut supposer que ce gaz provient de la première étape d'initiation du mécanisme d'autoxydation, proposée par Zabarnick¹⁰ et illustrée par les réactions suivantes:



Ces réactions sont très importantes car elles génèrent les premiers radicaux alkyles qui initient le cycle d'autoxydation. Mais, de manière surprenante, la quantité de H₂ diminue pour un ΔP/P_{max} plus élevé. Il est à nouveau présent plus tard pour ΔP/P_{max} supérieur à 4 %. On suppose qu'il est produit par une réaction différente.

Une hypothèse possible serait la décomposition d'un radical alkyle qui conduirait à la formation d'un alcène et d'un atome d'hydrogène. Ce dernier arracherait alors un atome d'hydrogène à une molécule de n-dodécane.²³



Une autre hypothèse pourrait être la décomposition d'un hydroperoxyde conduisant à la formation d'un radical peroxyde et d'un atome d'hydrogène. Ensuite, une molécule de dihydrogène et un radical alkyle se forment.



Bien qu'il ne soit pas possible de prouver l'existence de ces réactions, des molécules de dihydrogène sont produites. Il est toutefois important de retenir que leur quantité est très faible.

III.1.4.2.g. Formation de H₂O

Le radical OH[•] est souvent produit lors des mécanismes proposés précédemment :

- la décomposition des hydroperoxydes ;
- les oxydations du dodécanol en dodécanone (Figure III.1. 22) ;
- les oxydations du dodécanal en acide dodécanoïque (Figure III.1. 23) ;
- la formation des produits oxydés plus courts (Figure III.1. 24) ;

On suppose que l'eau est formée par l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un n-dodécane. (Eq 5)

III.1.5. Cinétique de dégradation du n-dodécane

En se basant sur le mécanisme proposé par Heneghan et Zabanick (1994)⁹, Bacha *et al.*²⁴ ont établi des équations cinétiques adaptées aux conditions de test du PetroOxy. Elles permettent de déterminer la constante de vitesse cinétique globale k de la réaction d'oxydation et, supposant que cette constante suit le formalisme d'Arrhenius, de calculer l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A.

Pour calculer la constante k, les auteurs ont été obligés de faire certaines approximations. Ainsi, ils ont supposé que les conversions de dioxygène et des hydrocarbures étaient équivalentes pour les réactions avec ΔP/P_{max} = 10 % quelle que soit la température.

Ils ont fait l'hypothèse que la conversion des molécules étudiées, des esters méthyliques d'acide gras, était de 5 %. Ils ont calculé le nombre initial et final de molécules de dioxygène à partir de la loi du gaz idéal.

Dans notre travail, toutes ces données ont été déterminées expérimentalement. Ainsi, leur équation a été modifiée pour prendre en compte ces nouveaux éléments :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(C_{12}H_{26})t_{ind}}\right] = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \quad \text{Eq 16}$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(C_{12}H_{26})$: les nombre de moles de dioxygène et de n-dodécane consommées ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

À partir des temps d'induction et des consommations des réactifs obtenus expérimentalement (Tableau III.1. 1), il a été possible de calculer les valeurs de k pour chaque température (Tableau III.1. 3) et de dessiner une courbe en fonction de la température (Figure III.1. 27). Le fait d'obtenir une droite valide une loi cinétique d'ordre 1 et d'en extraire les valeurs d'énergie d'activation ($Ea=128,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et du facteur pré-exponentiel ($A = 2,86.10^{+12} \text{ s}^{-1}$).

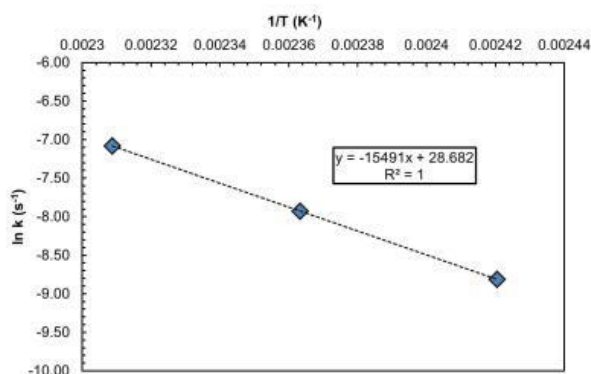
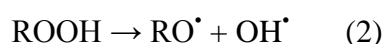


Figure III.1. 27 - Évolution des valeurs de k en fonction de la température calculées lors de l'oxydation du n-dodécane

Tableau III.1. 3 - Constantes cinétiques de l'oxydation du n-dodécane déterminées à l'aide des données expérimentales avec $Ea = 128,79 \text{ s}^{-1}$ et $A = 2,86.10^{+12} \text{ kJ.mol}^{-1}$

Température (°C)	140	150	160
k (s ⁻¹)	1,49.10 ⁻⁴	3,61.10 ⁻⁴	8,39.10 ⁻⁴

Les données de la littérature et les résultats expérimentaux de la présente étude suggèrent que les produits d'oxydation résultent de la formation et de la décomposition des produits hydroperoxydes, comme l'illustrent les réactions suivantes :



À partir des deux réactions précédentes, il est possible d'établir l'évolution de la concentration de l'hydroperoxyde en fonction du temps, comme le montre la relation suivante :

$$d [ROOH]/dt = k_1 [ROO\dot{}] [RH] - k_2 [ROOH] \quad (1) \quad \text{Eq 17}$$

En outre, selon la littérature,²⁵ la consommation de dioxygène peut être exprimée selon la relation :

$$-d[O_2]/dt = k [ROO^\bullet][RH]$$

où la constante cinétique k , préalablement déterminée (Tableau III.1. 3) peut être associée à :

$$k = k_1 [ROO^\bullet]$$

En injectant la constante cinétique k dans la relation (1), et en l'intégrant entre $t = 0$ et $t = t_{ind}$, il est possible d'écrire :

$$d[ROOH]/dt = k \int_0^{t_{ind}} [RH] - k_2 \int_0^{t_{ind}} [ROOH]$$

La concentration de ROOH a été déterminée pour calculer l'indice de peroxyde I_p , pour chacune des différentes températures. (Tableau III.1. 4)

Tableau III.1. 4 – Indices de peroxyde (I_p) mesurés et corrigés en fonction des t_{ind} pour des échantillons de *n*-dodécane oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
I_p (mEq/dm ³)	58,53	72,75	86,76

En utilisant ces données expérimentales, il est possible de déterminer la constante de dissociation de l'hydroperoxyde à partir de la relation (2) :

$$k_2 = k ([RH]_{t_{ind}} - [RH]_0) / [ROOH]_{t_{ind}} - (1 / t_{ind}) \quad (2)$$

La constante cinétique de dissociation de l'hydroperoxyde est ainsi obtenue pour chaque température testée et indiquée dans le Tableau III.1. 5.

Tableau III.1. 5 – Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde dans le cas de l'oxydation du *n*-dodécane ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
k_2 (s ⁻¹)	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-4}$

III.1.6. Conclusion

L'objectif de cette étude était de déterminer les mécanismes d'autoxydation du *n*-dodécane avec le dispositif PetroOXY pour de faibles valeurs d'avancement ($\Delta P/P_{max} = 0$ à 10%) et à différentes températures et pressions fixées ($T = 140$ à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$).

La consommation des réactifs a pu être suivie en fonction des différents paramètres considérés. Il s'avère qu'au tout début de la réaction ($\Delta P/P_{max} = 0 \%$), les vitesses de consommation du *n*-dodécane et du dioxygène sont équivalentes. Ces deux molécules réagissent entre elles pour former un hydroperoxyde. Mais très rapidement, d'autres réaction concurrentes apparaissent et consomment, elles aussi, du dioxygène d'où une consommation supérieure de cette molécule par rapport à l'hydrocarbure. Ainsi, pour la valeur de $\Delta P/P_{max} = 10 \%$, le rapport moles $O_2/n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ consommées est d'environ 5/1.

Tous les produits d'oxydation formés en phase liquide, et pour la première fois en phase gazeuse, ont été identifiés et quantifiés grâce à plusieurs techniques (analytiques et chimiques). Il est apparu que ces produits formés sont similaires quelles que soient les conditions expérimentales. Logiquement, leur quantité augmente avec l'avancement de la réaction sans observer à ces taux d'avancement qui restent, il est vrai, assez faibles, de phénomène d'accumulation d'une espèce par rapport aux autres. Il est aussi important de noter que toutes les molécules apparaissent dès le début et quasiment en même temps. Il semble donc difficile de découper l'avancement de la réaction en périodes d'induction, de propagation et de terminaison. La quantification des réactifs a montré, pour la première fois, que pour une même valeur de $\Delta P/P_{\max}$, l'avancement de la réaction n'est pas le même. Ceci empêche de comparer directement les valeurs des temps d'induction (t_{ind}). Grâce aux vitesses de consommation des réactifs, il a été possible de proposer des valeurs corrigées de t_{ind} qui ont été utilisées pour les calculs de cinétique. Il resterait à refaire ces essais avec ces nouvelles durées pour confirmer ce résultat.

En phase gazeuse, les produits identifiés sont H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ainsi que les alcanes et alcènes courts (C_2 à C_5). D'autres molécules polaires, telles que l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone ont également été observées. Cependant, le produit principalement formé est le CO_2 . En phase liquide, les produits d'oxydation observés sont les hydroperoxydes, les alcools primaires et secondaires, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les molécules d'eau. Les conditions d'analyse de la CPG n'ont pas permis de mettre en évidence l'acide dodécanoïque même si sa présence est quasi certaine. Un travail complémentaire serait à réaliser pour ce dernier point.

Les produits oxydés formés ont été répartis en 3 classes :

- les hydroperoxydes, résultant de la première étape de l'oxydation ;
- les produits oxydés ayant une chaîne de carbone de 12 atomes comme le n-dodécane ;
- d'autres produits avec une chaîne de carbone plus courte, provenant de la rupture de la chaîne de carbone du n-dodécane.

Les produits gazeux et ceux ayant une chaîne carbonée plus courte que celle du n-dodécane sont issus du même mécanisme. Tous ces produits sont formés en moindre quantité par à ceux résultants de la « seule » oxydation du n-dodécane (dodécanols, dodécanones, dodécanal et acides dodécanoïque).

Il n'a pas été observé de formation de dépôt pour cette réaction.

Grâce à l'identification des molécules formées et aux mécanismes disponibles dans la littérature, il a été possible de proposer une explication pour la formation de toutes les espèces.

Enfin, à partir du travail réalisé par Bacha et *al.*, la constante cinétique globale de la réaction d'oxydation a été calculée en fonction de la température. Il a aussi été proposé un calcul pour la constante de vitesse de dissociation des hydroperoxydes.

III.2. Les alcanes ramifiés : mélange d'isomères du n-dodécane

L'oxydation des alcanes ramifiés a été étudiée à travers un mélange technique de *n*-dodécane. Il s'agit d'un mélange d'isomères, de formule brute $C_{12}H_{26}$, principalement composé d'heptane,2,2,4,6,6 - pentaméthyl (Figure III.2. 1), présentant un point d'ébullition élevé, compris entre 170 et 195 °C.

Étant l'homologue ramifié du *n*-dodécane, cette molécule a été choisie afin d'une part d'en déterminer le mécanisme de dégradation et d'autre part de comparer l'influence de la structure des molécules sur leur oxydation. Cette molécule et son mélange d'isomères seront nommés sous l'abréviation MTK C_{12} tout au long de cette étude.

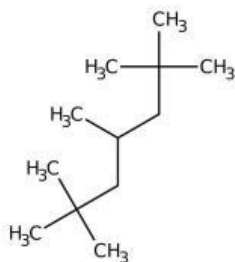


Figure III.2. 1 – Structure semi-développée de l'heptane,2,2,4,6,6-pentaméthyl

III.2.1. Avancement de la réaction

III. 2.1.1. Consommation des réactifs

Comme pour l'étude du *n*-dodécane, les essais ont été réalisés avec une température et une pression initiale fixées (160 °C et 700 kPa, respectivement) et pour différentes valeurs d'avancement, soit $\Delta P/P_{\max} = 2, 4, 6, 8$ et 10 %.

La Figure III.2. 2 présente les courbes montrant l'évolution de la pression en fonction du temps. On rappelle que l'évolution de la pression résulte d'une part de la consommation de dioxygène et d'autre part de la production de gaz. La superposition des courbes à différents $\Delta P/P_{\max}$ montre bien la répétabilité des résultats.

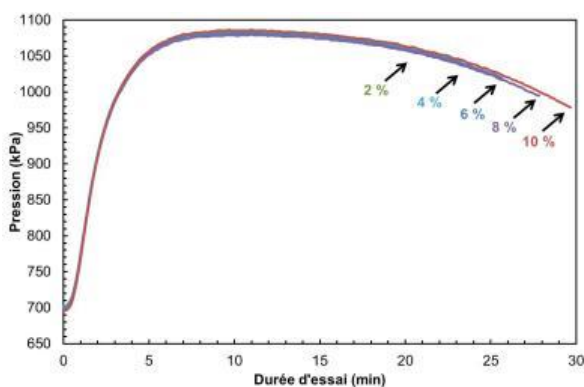


Figure III.2. 2 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du MTK C_{12} avec le PetroOXY ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa).

L'évolution des temps d'induction, ainsi que des taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du MTK C₁₂ sont tracés sur la **Figure III.2. 3**.

De la même manière que pour l'oxydation du n-dodécane, le temps d'induction de l'oxydation du MTK C₁₂ augmente de façon linéaire, allant jusqu'à 29,7 min à $\Delta P/P_{\max} = 10$ % (**Figure III.2. 3.a.**) avec des écarts de temps toujours inférieurs à 1 % (**Tableau A.III.2. 1**).

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu'à $\Delta P/P_{\max} = 2$ %, soit après 20 min de réaction, 12,1 % de dioxygène et 0,5 % de MTK C₁₂ ont été consommés (**Figure III.2. 3.b.**). À $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, les conversions du dioxygène et du MTK n-C₁₂ ont triplé (pour atteindre 36,3 % et 1,5 %, respectivement). On remarque que le dioxygène est le réactif consommé en majorité.

En ce qui concerne le taux de gazéification (**Figure III.2. 3.b.**), celui-ci reste très faible entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10 % (0,47 à 1,26 %, respectivement) : la formation de produits gazeux est très limitée.

L'évolution des consommations des molécules de dioxygène et de MTK C₁₂ en fonction du temps d'induction est donnée sur la **Figure III.2. 4**. Il est clair que la vitesse de consommation du dioxygène est très supérieure à celle du MTK C₁₂. En effet, à $\Delta P/P_{\max} = 2$ %, le MTK n-C₁₂ est quasiment 9 fois moins consommé que le dioxygène (0,11 et 0,97 mmoles, respectivement). La consommation du MTK n-C₁₂ augmente cependant linéairement et a triplé à $\Delta P/P_{\max} = 10$ % (0,33 mmoles). La consommation du dioxygène augmente également de façon linéaire avec le degré d'avancement. À $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, la consommation du dioxygène est 9 fois plus élevée que celle du MTK C₁₂. En se basant sur l'étude effectuée dans le cadre de l'oxydation du n-dodécane, il est possible de justifier ce résultat par le fait que dès les valeurs de $\Delta P/P_{\max} = 2$ %, le dioxygène a réagi avec d'autres composés que le MTK C₁₂, les produits d'oxydation du MTK C₁₂ réagissant à leur tour avec le dioxygène, augmentant ainsi sa consommation.

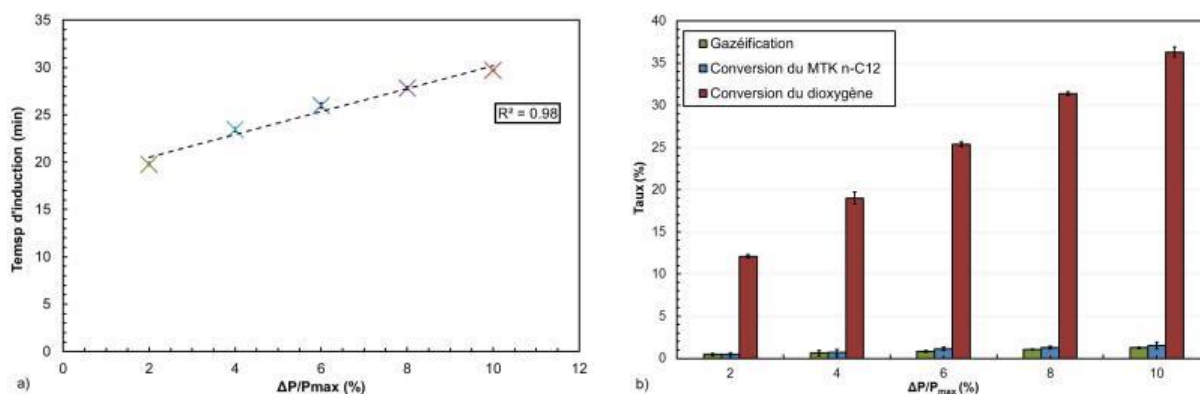


Figure III.2. 3 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du MTK C₁₂ et du dioxygène, en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du MTK C₁₂ (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa)

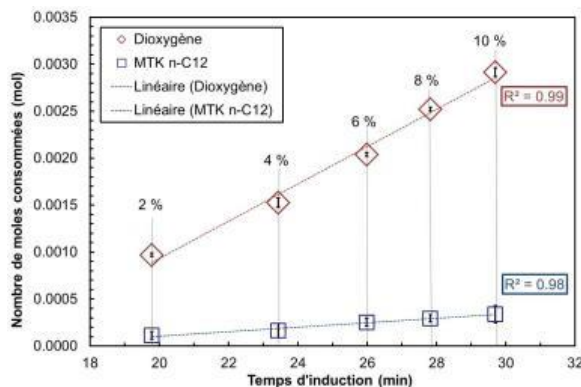


Figure III.2. 4 - Évolution de la quantité de matière de dioxygène et de MTK C_{12} consommée en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du MTK C_{12} ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

III. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

La caractérisation de la phase gazeuse a été réalisée de la même manière que pour l'oxydation du n-dodécane.

Les résultats d'analyse des produits gazeux, obtenus par spectroscopie IRTF (Figure III.2. 5), indiquent la présence de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes. En effet, on identifie le massif compris entre 3444 et 3773 cm^{-1} à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques, la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ caractéristique des aldéhydes à 2739 cm^{-1} ainsi que la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes à 1736 cm^{-1} . La formation de monoxyde de carbone est mise en évidence par la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ présente à 2116 et 2173 cm^{-1} . La présence de méthane est également révélée par la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ à 3086 cm^{-1} . De plus, une bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$ est observable à 1663 cm^{-1} . Elle peut être attribuée aux alcènes. Par ailleurs, des vibrations $\nu_{(C-H)}$ des groupes CH_2 et CH_3 émergent à 2877 , 2917 , 2964 cm^{-1} ainsi qu'à 1477 , 1370 et 1216 cm^{-1} . Celles-ci peuvent également être attribuées aux alcanes et aux molécules oxydées.

L'intensité de toutes ces bandes augmente progressivement avec le degré d'avancement. Le maximum d'émission est observé aux alentours de 30 min d'oxydation, soit $\Delta P/P_{\max} = 10\%$.

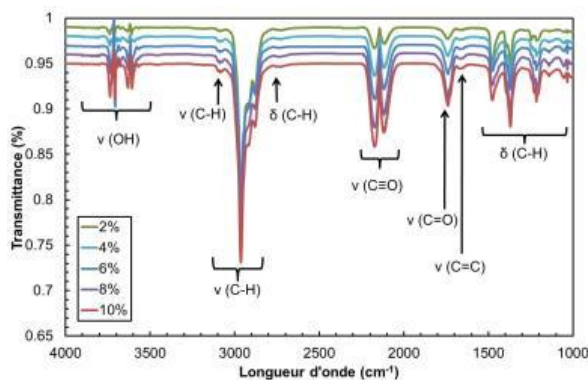


Figure III.2. 5 - Spectres obtenus par IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du MTK C_{12} ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10%)

Les résultats obtenus par micro-CPG ont permis d'identifier les produits d'oxydation du MTK C_{12} aux différents avancements. Ils sont regroupés sur la [Figure III.2. 6](#).

Les chromatogrammes obtenus selon les différentes colonnes utilisées confirment les résultats de spectroscopie IRTF et indiquent la formation de H_2 , CO et CO_2 (colonne CO_x), d'alcane et alcènes à chaînes courtes allant de C_3 à C_4 (colonne Al_2O_3), des molécules polaires telles que H_2O , du formaldéhyde, des alcools (méthanol, éthanol, propanol) et de l'acétone (colonne 5CB).

L'ensemble de ces molécules est formé dès $\Delta P/P_{max} = 2\%$, à l'exception du formaldéhyde qui est détecté à partir de $\Delta P/P_{max} = 8\%$.

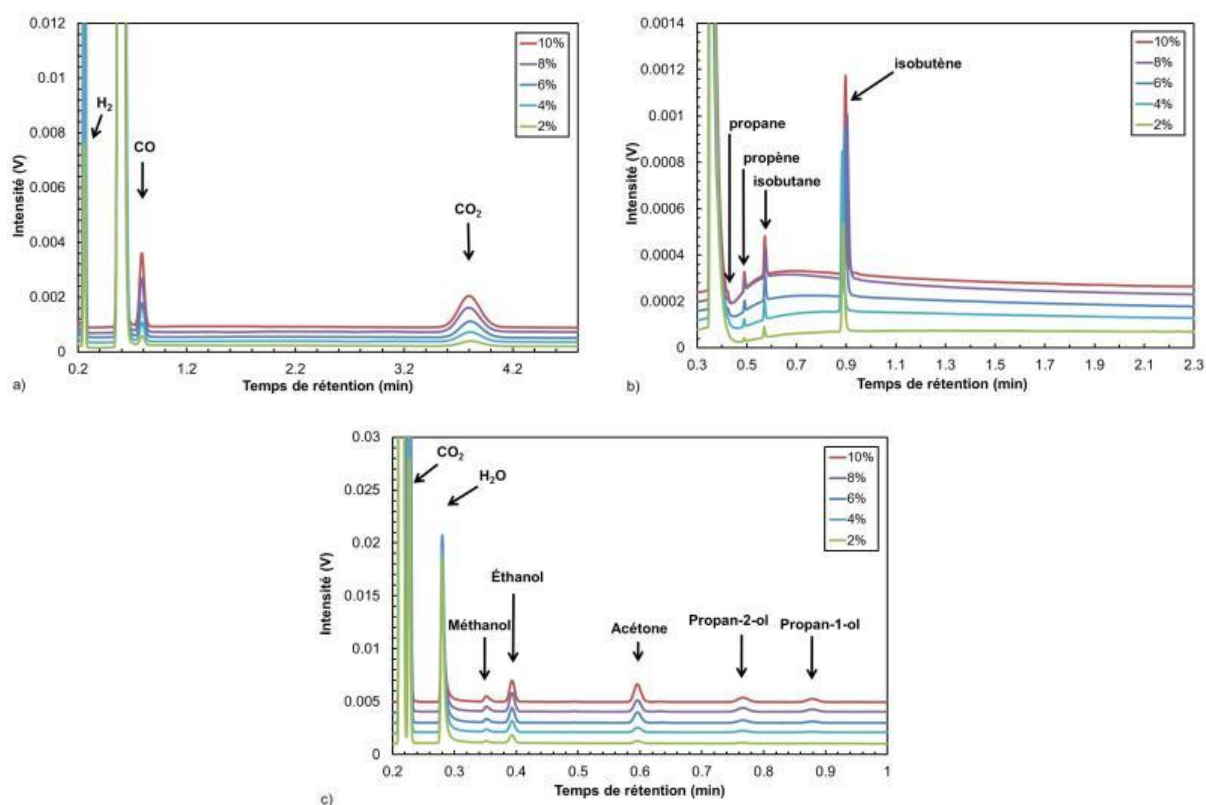


Figure III.2. 6 - Chromatogrammes obtenus par micro-CPG de la phase gazeuse avec différentes colonnes d'analyse a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, à différents avancements de l'oxydation du MTK C_{12} ($T = 160\text{ }^\circ C$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%)

La quantification des volumes d'espèces gazeuses détectées sur les colonnes CO_x et Al_2O_3 est représentée sur la [Figure III.2. 7](#). Celle-ci met en évidence que la quantité de l'ensemble des espèces gazeuses identifiées augmente avec l'avancement de la réaction, même si les quantités restent faibles.

Le CO_2 est le gaz formé en majorité et son volume augmente de façon linéaire entre $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10% ([Figure III.2. 7.a](#)). Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : le CO , le H_2 , les alcènes et les alcanes.

Il est à noter que le CO est formé en quantité plus importante que le H_2 jusqu'à à $\Delta P/P_{max} = 10\%$. À l'inverse le H_2 augmente de façon linéaire sur toute la gamme d'avancement étudiée et son volume devient supérieur à celui de CO à $\Delta P/P_{max} = 10\%$.

Les hydrocarbures gazeux sont formés en très faibles quantités ([Figure III.2. 7.b](#)). La quantité d'alcènes formée est significativement plus importante que celle des alcanes. De plus, elle augmente régulièrement avec l'avancement de la réaction alors que celle des alcanes progresse très lentement.

Le CH₄ est présent en très faible quantité par rapport aux autres gaz (Figure III.2. 7.b.), confirmant ainsi les résultats IRTF (Figure III.2. 5) . La quantité progresse peu jusqu'à $\Delta P/P_{max} = 10 \%$.

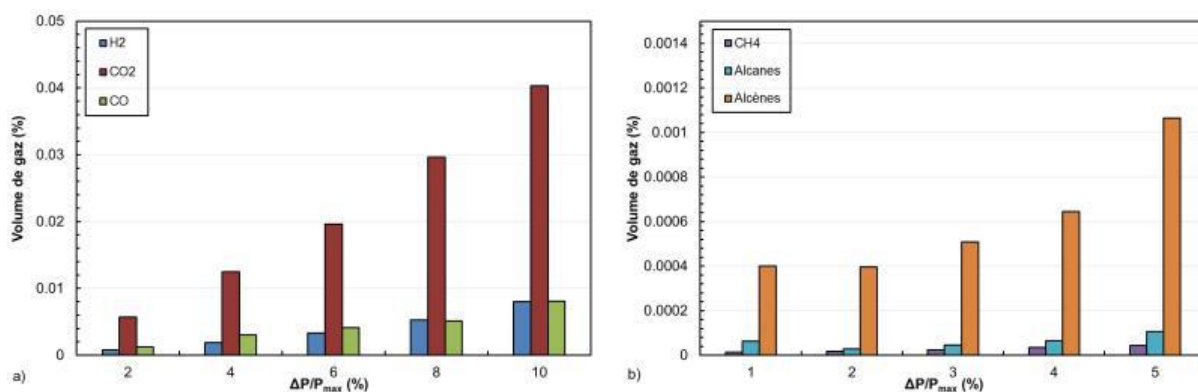


Figure III.2. 7 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H₂, CO₂ et CO et b) CH₄, alcanes et alcènes, obtenus par micro-CPG au cours de l'oxydation du MTK C₁₂ (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, $\Delta P/P_{max}$ = 0 à 10 %)

III. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

L'analyse de la phase liquide a également été effectuée par CES (Figure III.2. 8) et CLHP (Figure III.2. 9) .

Le chromatogramme CES de la phase liquide présenté sur la Figure III.2. 8.a. (détecteur IR), montre un pic de forte intensité à 13,53 min correspondant au MTK C₁₂ et à ses isomères. Trois autres pics de faible intensité sont observables à 14,73, 15,26 et 15,76 min, révélant la présence de molécules de tailles plus petites que celle des isomères de n-dodécane. Ces molécules sont formées au cours de la réaction d'oxydation.

Ces résultats sont confirmés avec le détecteur UV (Figure III.2. 8.b.). Les pics à 14,34, 15,07 et 15,48 min indiquent la présence de molécules insaturées.

Les chromatogrammes CLHP (Figure III.2. 9) présentent plusieurs pics entre 1 et 12 min, dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction, avec notamment la présence d'un pic de forte intensité à 10,24 min. Au-delà de 12 min, aucun pic n'est détecté.

Ainsi, en corrélant les données de la Figure III.2. 8 et de la Figure III.2. 9, il est possible de conclure à la formation de molécules polaires insaturées dont la longueur de chaîne est inférieure à celles des isomères du MTK C₁₂.

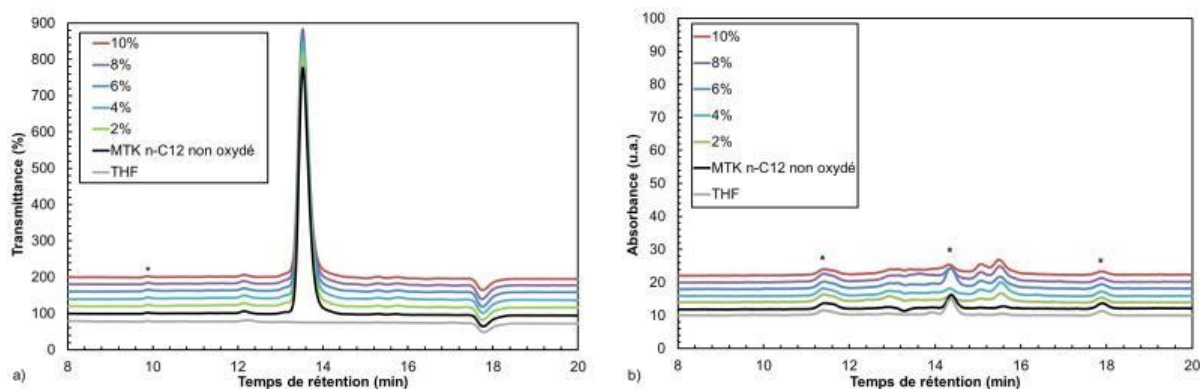


Figure III.2. 8 - Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV de la phase liquide du MTK C₁₂ initial et au cours de son oxydation à différents avancements (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, $\Delta P/P_{max}$ = 2 à 10 %) avec (*) les impuretés du THF

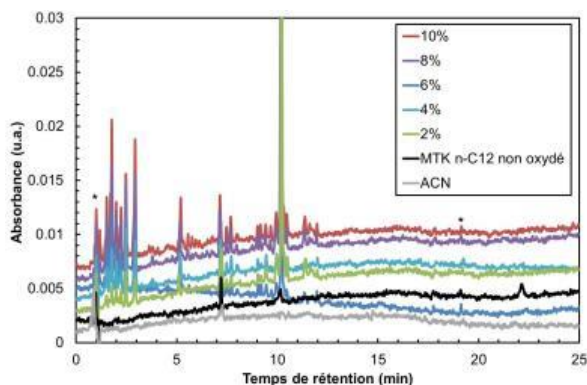


Figure III.2. 9 - Chromatogrammes CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du MTK C₁₂ initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

L'analyse, par spectroscopie IRTF, de la phase liquide du MTK C₁₂ avant oxydation et oxydé à différents avancements est présentée sur la Figure III.2. 10

Les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ présentes à 2867, 2905 et 2955 cm^{-1} et les bandes de déformation à 927, 969, 1209, 1245, 1365, 1469 cm^{-1} , caractéristiques des groupes CH₂ et CH₃, sont visibles sur tous les spectres avant et après oxydation. Elles sont dues aux chaînes carbonées du MTK C₁₂ et des produits d'oxydation.

Il est intéressant de noter l'apparition d'un pic à 1709 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ dont l'intensité augmente avec l'avancement. Elle peut être attribuée aux espèces de type cétones et acides carboxyliques.

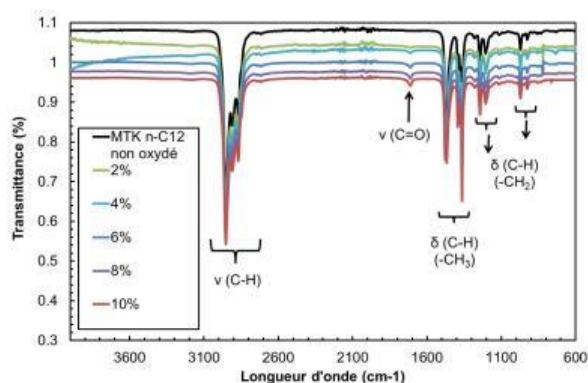


Figure III.2. 10 - Spectres IRTF de la phase liquide initiale et issue de l'oxydation du MTK C₁₂ à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$)

Afin de mieux caractériser les produits d'oxydation du MTK C₁₂ oxydé, l'analyse de la phase liquide a été complétée par CPG. Le chromatogramme de la Figure III.2. 11 présente une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements. Elle indique que les pics de rétention sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et que leur intensité augmente. Par conséquent, les mêmes produits sont formés pendant tout le processus d'oxydation et leur quantité augmente avec la durée de la réaction. De plus, il ne semble pas y à avoir d'accumulation d'une molécule en particulier.

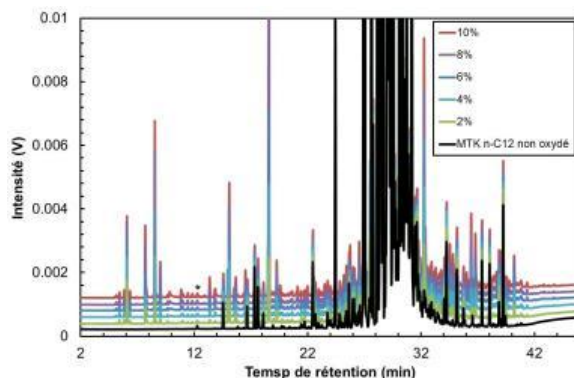


Figure III.2. 11 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et au cours de l'oxydation du MTK C₁₂ à différents avancements (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, ΔP/P_{max} = 2 à 10 %) avec (*) les impuretés du THF

Les espèces présentes dans la phase liquide ont été déterminées par CPG/SM (Figure III.2. 12).

Pour les temps de rétention inférieur à 27 minutes, les composés ont des longueurs de chaîne plus courtes que le MTK C₁₂ (C₁ à C₈). (Figure III.2. 12.a. et b.). Les composés identifiés sont majoritairement des cétones, des alcools, des hydroperoxydes et des acides carboxyliques. Ces derniers sont présents en très faibles quantités. Les cétones identifiées présentent en majorité le fragment m/z = 58 caractéristique des 2-cétones. Quant aux alcools, la majorité présentaient le fragment m/z = 45, caractéristique des alcools secondaires. Des alcools tertiaires ont également pu être identifiés (fragments m/z = 59 et 87). Aucune molécule de type aldéhyde n'a été détectée.

Un large massif de pics compris entre 22 et 33 min de rétention est observé sur la Figure III.2. 12.c.. Il regroupe une quarantaine d'espèces (Figure A.III.2. 1) constituant les molécules isomères présentes dans le MTK C₁₂ non oxydé.

Néanmoins, il est très important de noter que dans le domaine de temps de rétention compris entre 27 et 33 min, correspondant au massif de pics auparavant attribué aux molécules non oxydées du MTK C₁₂, de très nombreux fragments, absents auparavant dans le MTK C₁₂ non oxydé et caractéristiques de produits oxydés, tels que les alcools primaires (m/z = 31) et secondaires (m/z=45, 59 et 73), cétones (m/z =43 et 58) aldéhydes (m/z=44, 75 et 31)²⁶ et acides carboxyliques (m/z= 60) ont été observés. (Figure III.2. 12.c.) En effet, plusieurs de ces pics présentent des masses molaires de 186 et de 202 g/mol. Cela impliquerait que des molécules d'alcools, d'aldéhydes et d'acide carboxyliques sont présentes mais seraient co-éluée avec les molécules du MTK C₁₂.

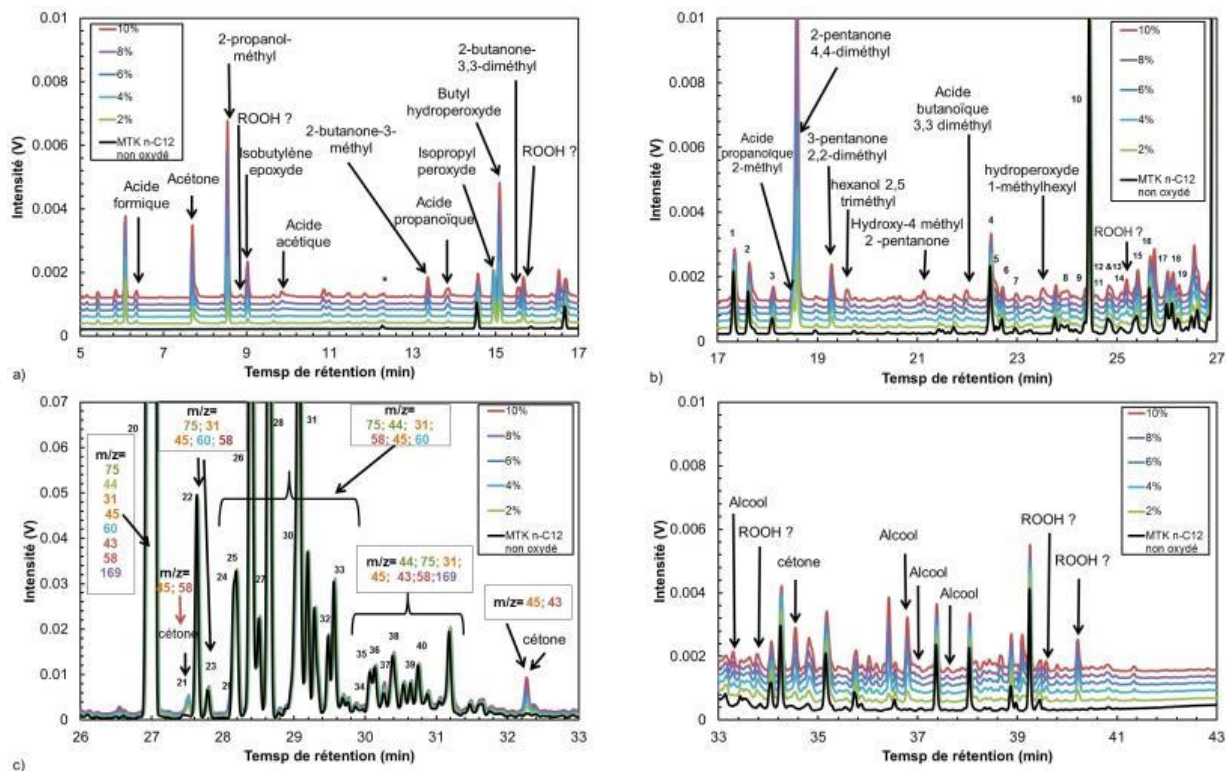


Figure III.2. 12 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide après l'oxydation du MTK n-C₁₂ à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 0$ à 10 %).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectrométrie de masse.

D'autres molécules formées sont observables entre 33 et 43min de rétention (Figure III.2. 12.d.). Bien qu'elles n'aient pas pu être spécifiquement identifiées, il a été possible d'attribuer la catégorie d'espèces à laquelle elles appartenait. Il s'agit en majorité d'espèces du type alcools primaires ($m/z = 31$) et hydroperoxydes. En effet le fragment à $m/z = 169$ constaté précédemment dans le cas de l'oxydation du n-dodécane, caractéristique des espèces hydroperoxydes $[M\cdot\text{OOH}]^+$, a également pu être observé dans la phase liquide du MTK C₁₂ oxydé. De la même manière que pour le n-dodécane, leur présence a été confirmée en réalisant un dosage indirect basé sur leur réduction en alcools en présence de TPP.^{5,6} Ainsi, il a été possible de mettre en évidence les alcools et les hydroperoxydes présents dans cette région. En effet, avec l'ajout de la TPP, l'intensité des pics des molécules alcools a été exacerbée tandis que celle des pics des molécules hydroperoxydes a été fortement réduite. (Figure III.2. 13)

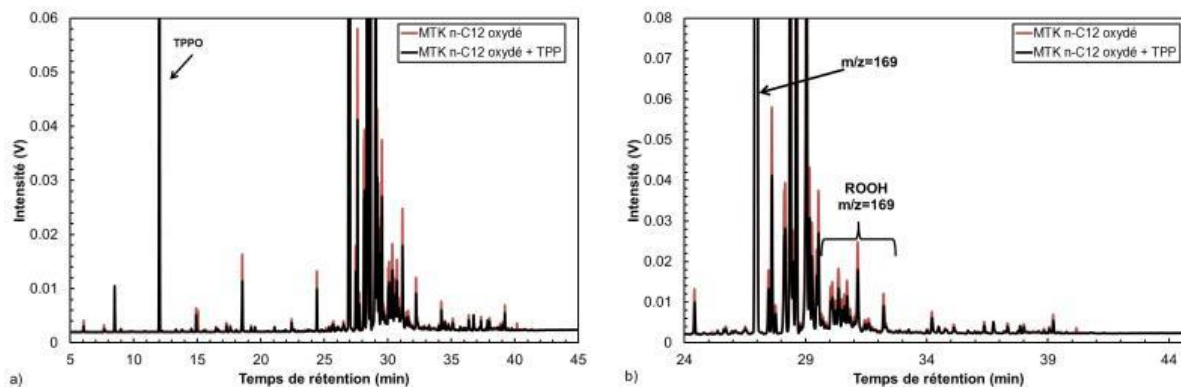


Figure III.2. 13 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG entre a) 2 et 45 min, et b) entre 24 et 42 min, après oxydation du MTK C₁₂ sans ajout et après ajout de TPP (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, ΔP/P_{max} = 10 %)

Compte tenu de la quantité importante de molécules co-éluées avec les molécules constitutives du MTK C₁₂ non oxydé (Figure III.2. 12.c.), il a été difficile de faire une analyse quantitative voire semi-quantitative, comme pour l'hydrocarbure linéaire.

Une tentative a toutefois été réalisée pour les molécules à chaînes carbonées courtes identifiées sur les Figure III.2. 12.a. et b., ainsi que les hydroperoxydes (Figure III.2. 12.d.), en comparant la surface cumulée des pics de chaque famille de composés. Les résultats sont présentés sur la Figure III.2. 14.

Les produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) ainsi que secondaires (alcools, cétones, acides carboxyliques...) augmentent avec ΔP/P_{max}. Les produits d'oxydation majoritaires sont les cétones, suivi des alcools et des hydroperoxydes.

Il est intéressant de noter que comportement des alcools et des cétones varie en fonction de ΔP/P_{max}. En effet entre ΔP/P_{max} = 2 et 4 %, la quantité d'alcools est supérieure à celle des cétones. Puis la quantité de ces dernières devient supérieure à celle des alcools jusqu'à ΔP/P_{max} = 10 %.

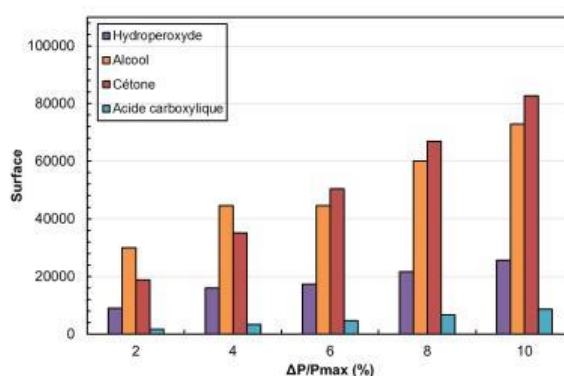


Figure III.2. 14 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés, au cours de l'oxydation du MTK C₁₂ à différents avancements (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, ΔP/P_{max} = 2 à 10 %)

Pour confirmer la présence des hydroperoxydes et des acides, les dosages permettant de mesurer l'indice de peroxyde (Ip), le nombre total d'acidité (TAN), ainsi que la teneur en eau ont été effectués. Les résultats sont représentés sur la Figure III.2. 15

Les évolutions d'Ip et de TAN sont cohérentes avec celles observées par CPG (Figure III.2. 14): ces valeurs augmentent progressivement avec ΔP/P_{max}. Cependant, il est important de noter ici que les résultats de l'analyse semi-quantitative par CPG montrent une très faible

quantité d'acides carboxyliques (Figure III.2. 14). Or, les valeurs de TAN sont élevées, indiquant une quantité très importante d'espèces acides (5,9 mg KOH/g à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$). Cette différence peut en partie provenir du fait que les acides carboxyliques intégrés dans l'analyse semi quantitative de la Figure III.2. 14 proviennent uniquement de la région comprise entre 5 et 27 min (Figure III.2. 12.a et b.) et non de l'ensemble des acides carboxyliques formés.

En ce qui concerne la quantité d'eau produite, celle-ci augmente rapidement entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 % (63,35 à 148,43 ppm, respectivement) sachant que MTK C₁₂ en contient initialement 21,66 ppm. (Figure III.2. 15).

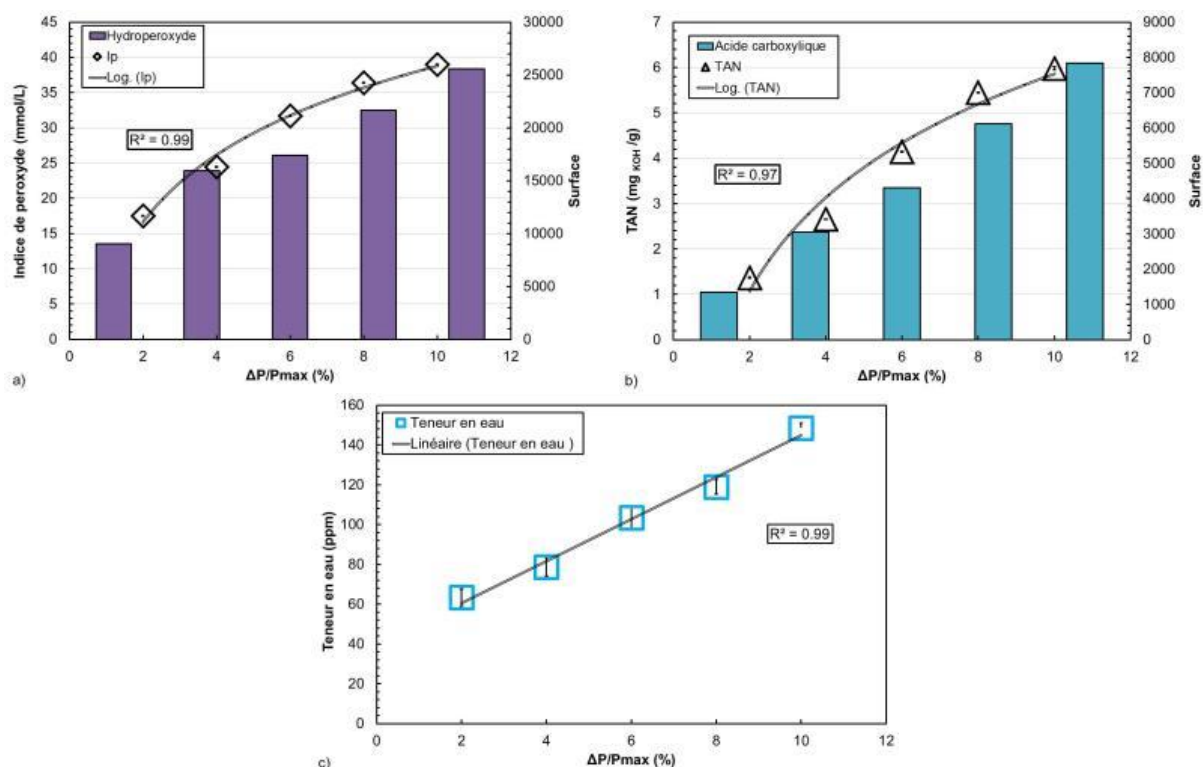


Figure III.2. 15 - Suivi par CPG de l'évolution dans la phase liquide a) de l'Ip, b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du MTK C₁₂ à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %.)

III. 2.1.4. Caractérisation des résidus formés

Un gel a été récupéré au fond du creuset et analysé par spectroscopie IRTF après avoir été dissous avec de l'ACN. La Figure III.2. 16 compare les spectres du MTKC₁₂ oxydé et du gel issu de son oxydation. Trois bandes supplémentaires apparaissent :

- la bande à 1636 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$;
- la bande supplémentaire observable à 1153 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$ caractéristique des acides carboxyliques ;
- le massif large entre 3200 et 3700 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des fonctions alcools et acides carboxyliques.

Ces résultats indiquent que le gel issu de l'oxydation du MTK C₁₂ est composé d'une quantité importante d'espèces acides.

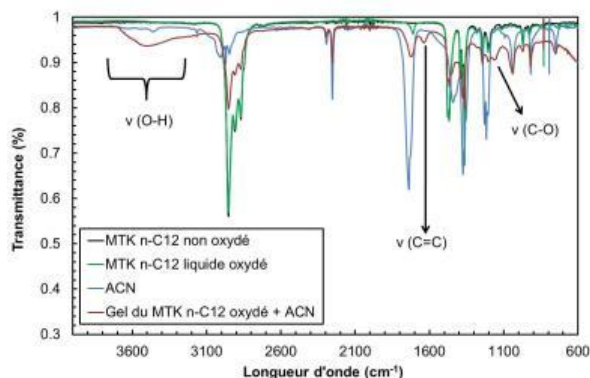


Figure III.2. 16 – Spectres IRTF du MTK C₁₂ initial et après oxydation ainsi que du gel (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa, ΔP/P_{max} = 10 %)

III. 2.2. Influence de la température

III. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, le ΔP/P_{max} a été fixé à 10 % avec la même pression initiale de dioxygène de 700 kPa que précédemment et à trois températures différentes : 140, 150 et 160 °C. L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour ces températures est représentée sur la Figure III.2. 17. Toutes les courbes ont des formes similaires mais le temps pour atteindre le ΔP/P_{max} visé diminue avec l'augmentation de la température. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure III.2. 17.b. Encore une fois, les valeurs confirment que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation.

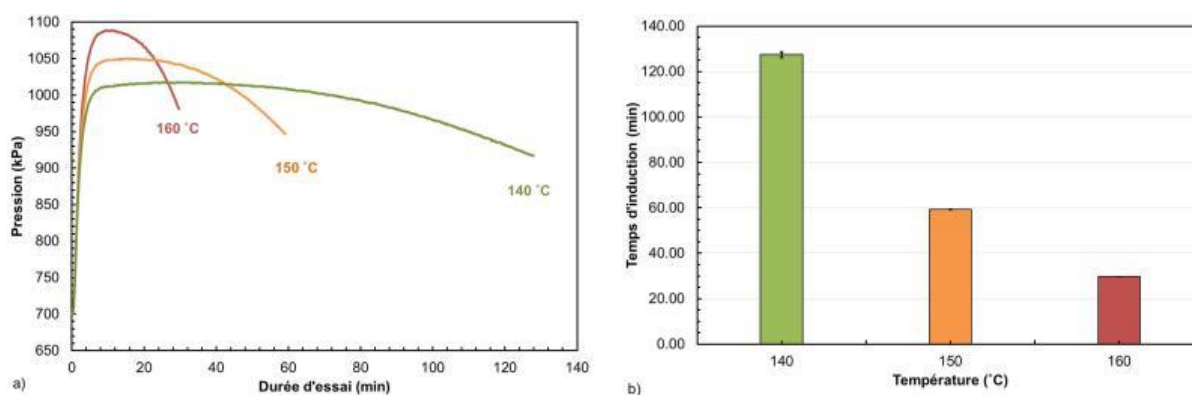


Figure III.2. 17 - Évolution de a) la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, des échantillons de MTK C₁₂ oxydés avec le PetroOXY (P_{O₂} = 700 kPa, ΔP/P_{max} = 10 %).

L'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant le taux de gazéification et les conversions de dioxygène et MTK C₁₂. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure III.2. 18.

Les taux de gazéification sont très faibles et augmentent de 0,57 à 1,26 % entre 140 et 160 °C. La consommation de dioxygène augmente avec la température 26 à 36 % tandis que la conversion du MTK C₁₂ reste faible en augmentant de 0,3 % à chaque intervalle de températures considéré, passant de 0,9 à 1,2 puis 1,5 %.

Ainsi le dioxygène est le réactif consommé en majorité. : la quantité de molécules de dioxygène consommées est 10 fois supérieur à celle du MTK C₁₂, quelle que soit la température (Figure III.2. 18.b.).

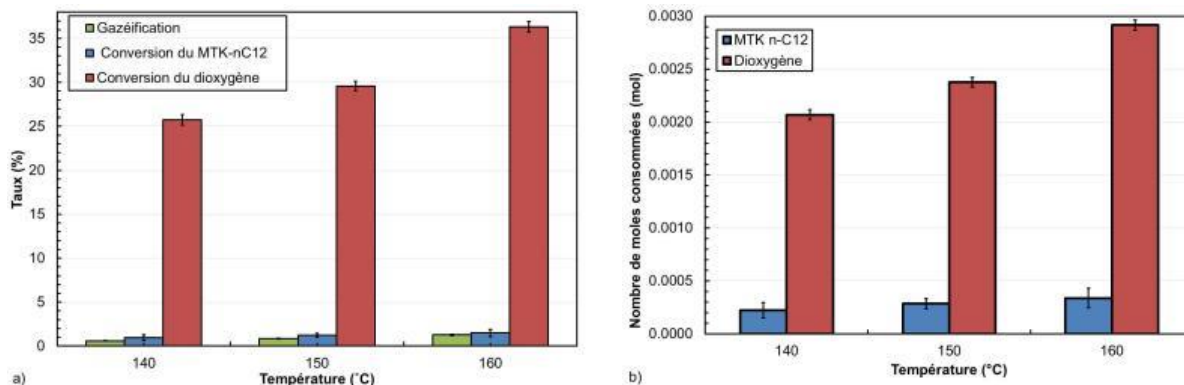


Figure III.2. 18 - Évolution a) du taux de gazéification et de conversion du MTK C_{12} et du dioxygène et b) du nombre de moles de dioxygène et de MTK C_{12} consommé, obtenus lors de l'oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Comme pour le n-dodécane, la température a un impact direct sur le temps d'induction. Ainsi, la température accélère la consommation du dioxygène qui passe de $1,62 \cdot 10^{-2}$ mmol/min à 140 °C à $9,81 \cdot 10^{-2}$ mmol/min à 160 °C. Cependant, il est à noter là encore qu'il n'est pas tout à fait correct de comparer directement le temps d'induction à un $\Delta P/P_{max}$ fixé à différentes températures. En effet, pour un $\Delta P/P_{max}$ fixé, les conversions du dioxygène ne sont pas identiques : on obtient 0,02 et 0,03 mmoles respectivement à 140 et 160 °C. Ainsi, pour mettre en évidence l'impact réel de la température, les tests auraient dû être faits à iso-conversion du dioxygène et pas au même $\Delta P/P_{max}$. Pour cela, les tests réalisés à 140 et 150 °C auraient dû durer un peu plus longtemps.

Il est assez facile d'estimer le temps supplémentaire nécessaire avec la vitesse de consommation du dioxygène calculée précédemment. Dans ce cas, la durée du test à 140 °C aurait dû être de 179,7 minutes mais pas de 127,4 minutes. Le même calcul est effectué pour le test à 150 °C. Les nouveaux t_{ind} présentés dans le [Tableau III.2. 1](#) seront utilisés ultérieurement dans l'étude cinétique.

Tableau III.2. 1 - Résultats des périodes d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement et après correction ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Température (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimentaux (min)	127	59	30
t_{ind} corrigés (min)	180	73	30

III. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats de la spectroscopie IRTF et de micro-CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements ([Figure A.III.2. 2](#) et [Figure A.III.2. 3](#)).

Il a également été possible de quantifier les différents produits d'oxydation comme le montre la [Figure III.2. 19](#). Les proportions des molécules entre elles restent équivalentes pour les différentes températures. Cela démontre que la température, au moins dans le domaine étudié, n'a pas d'impact sur la répartition des espèces produites.

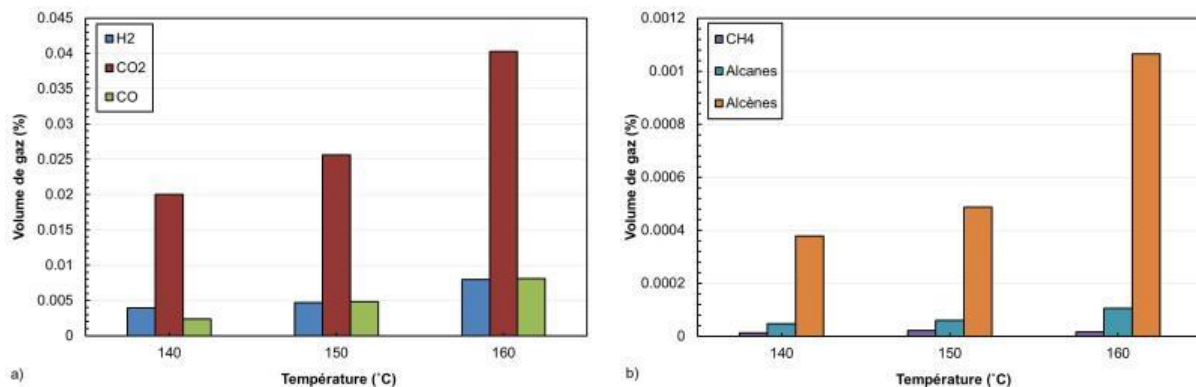


Figure III.2. 19 - Suivi par micro-CPG de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 et CO et b) CH_4 , alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

III. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La phase liquide a été caractérisée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. Ces techniques mettent en évidence les mêmes produits d'oxydation quelle que soit la température (Figure A.III.2. 4 à Figure A.III.2. 7). De plus, les produits d'oxydation identifiés sont identiques à ceux observés précédemment. Les proportions entre les différentes molécules sont équivalentes, la température, dans le domaine étudié, n'a pas d'impact.

Compte tenu du fait que la grande majorité des molécules sont co-éluées avec le produit de départ, aucune analyse quantitative n'a été réalisée par CPG. Toutefois, il a été possible de quantifier les hydroperoxydes, les acides et les molécules d'eau en mesurant les indices d'hydroperoxydes, d'acidité ainsi que la teneur en eau (Figure III.2. 20). Les évolutions des Ip et TAN sont cohérentes avec celles observés avec la CPG.

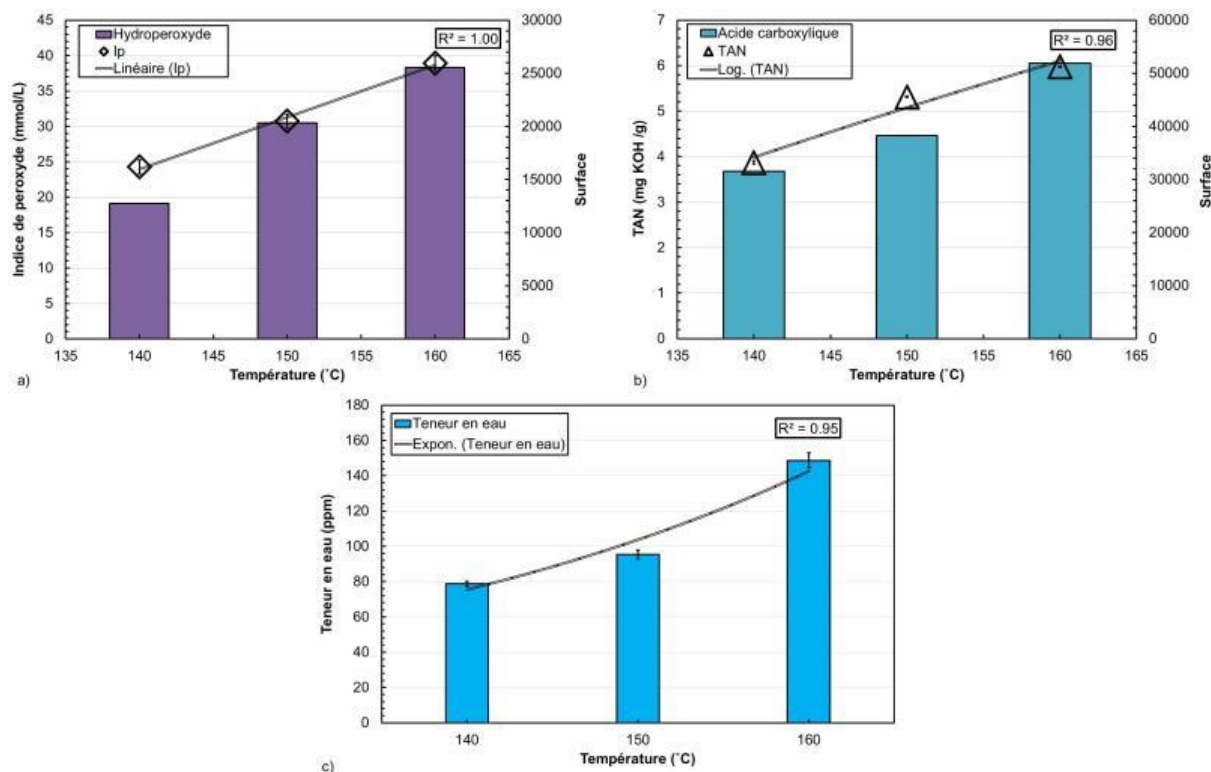


Figure III.2. 20 - Suivi par CPG dans la phase liquide de l'évolution a) de l'Ip, b) du TAN, (Ip et TAN), et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

III. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du mélange technique de MTK C₁₂

III.2.3.1. Espèces formées

Les résultats des caractérisations de l'oxydation du MTK C₁₂ dans les conditions de test étudiées, à savoir $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 % et $T = 140$ à 160 °C avec $P_{O_2} = 700$ kPa, ont permis de mettre en évidence différents produits d'oxydation. Dans l'ensemble, les résultats ont montré que la quantité de produits d'oxydation formés augmentait avec l'avancement de la réaction. De plus, la nature des produits est identique quel que soit le paramètre considéré.

En phase gazeuse, les produits identifiés sont H₂, CO₂, CO, CH₄ ainsi que les alcanes et alcènes C₃ et C₄. D'autres molécules polaires, telles que l'eau, des alcools (méthanol, éthanol, propanol) et de l'acétone ont également été observées. Cependant, le produit principalement formé est le CO₂ (Figure III.2. 7.a. et Figure III.2. 19.a.).

Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : H₂, CO, les alcènes puis les alcanes (C₃ à C₄). La quantité de l'ensemble de ces molécules augmente en fonction de l'avancement de la réaction (Figure III.2. 7.b. et Figure III.2. 19.b.). Dans l'ensemble, les molécules formées sont similaires à celles obtenues dans le cas de l'oxydation du n-dodécane. Toutefois, les proportions sont différentes. En effet, les pourcentages de gaz volumiques formés dans le cas du MTK C₁₂ sont 10 fois plus élevés que dans le cas du n-dodécane. Cela est par ailleurs confirmé par le taux de gazéification du n-dodécane qui présente un écart à la baisse de près de 0,5 % par rapport à celui du MTK C₁₂. (0,72 et 1,26 %, respectivement)

En phase liquide, de nombreux produits d'oxydation ont été détectés. Il s'agit d'hydroperoxydes, d'alcools, de cétones, d'acides carboxyliques et de molécules d'eau (Figure III.2. 14 et Figure III.2. 15). Malheureusement, plusieurs produits d'oxydation suspectés n'ont pu être mis en évidence. Il s'agit tout particulièrement des alcools primaires, des aldéhydes et des acides carboxyliques.

Les résultats d'analyse semi quantitative par CPG n'ont permis de mettre en évidence qu'une très faible quantité d'acides carboxyliques (Figure III.2. 14). Toutefois, les résultats de CPG/SM ont révélé des fragments caractéristiques des acides carboxyliques dans les pics du large massif (Figure III.2. 12.c.).

De plus, il est très important de remarquer que les résultats d'indice d'acidité (TAN) montrent une quantité très importante d'espèces acides (5,9 mg KOH /g à $\Delta P/P_{\max} = 10$ %) (Figure III.2. 15). Si l'on compare cette valeur avec celle obtenue lors de l'oxydation du n-dodécane (2,2 mg KOH/g), on s'aperçoit que la quantité d'acides formés est quasiment 3 fois plus importante.

Enfin, les résultats de caractérisation du gel obtenu dans le creuset à l'issue des essais (Figure III.2. 16) indiquent la présence d'acides carboxyliques dans cette phase. Le défaut d'observation des acides carboxyliques pourrait s'expliquer comme suit :

- soit leur température d'ébullition est égale à celle du MTK C₁₂, ce qui impliquerait que les molécules acides sont co-éluées avec les alcanes ;
- soit comme dans le cas du n-dodécane avec l'acide dodécanoïque, ces acides ne seraient pas observés parce qu'ils auraient une température d'ébullition supérieure à la température à laquelle est réglé l'injecteur de la CPG (250 °C). Ils n'apparaîtraient pas alors sur les chromatogrammes (Figure III.2. 12).

À ce stade, il est difficile d'avoir une idée précise de la longueur de la chaîne des acides formés. Toutefois, par analogie avec les résultats obtenus avec le n-dodécane, il est possible d'imaginer des acides carboxyliques avec des longueurs de chaînes très variables, équivalentes aux produits initiaux mais aussi plus courtes.

Les aldéhydes n'ont pas pu être directement identifiés, cependant les résultats d'analyse suggèrent leur présence. Tout d'abord, il a été discuté ci-avant le fait que les acides carboxyliques sont sûrement produits en quantité importante. Or, les aldéhydes sont leurs intermédiaires réactionnels. De plus, les résultats de CPG/SM indiquent la présence de fragments ($m/z = 44, 75$ et 31)²⁶ caractéristiques dans la région où se situe le massif correspondant au mélange de départ (Figure III.2. 12.c.). Enfin, le dernier élément est l'observation de CO dans la phase gazeuse (Figure III.2. 7.a. et Figure III.2. 19.a.). Or, nous avons établi auparavant que la réduction des aldéhydes entraîne la formation de CO (Figure III.1. 26.b.). L'ensemble des éléments exposés ci-dessus incite à penser que les aldéhydes sont bien formés dans la phase liquide. Le fait qu'ils n'ont pas pu être isolés en CPG/SM est probablement dû à une co-élution avec le mélange de départ. Ceci impliquerait que ces aldéhydes ont probablement la même longueur de chaîne que le MTK C₁₂ ou bien une température d'ébullition équivalente. Enfin, il est à noter que dans la littérature²⁷ on retrouve d'autres études qui suspectent la présence des molécules aldéhydes dans le cas de l'oxydation d'alcanes ramifiés.

Il a été possible de mettre en évidence la présence des alcools primaires, dans un premier temps, à partir des résultats de CPG/SM. En effet, plusieurs fragments caractéristiques ($m/z = 31$) ont été observés entre 27 et 42 min de rétention (Figure III.2. 12.c.). De plus, l'oxydation des hydroperoxydes par la TPP, ont permis d'exacerber des pics présents dans cette région (Figure III.2. 13) qui peuvent donc être attribués à des alcools.

L'ensemble de ces éléments soutient la présence de plusieurs molécules oxydées, dont la détection n'a pu être effectuée en raison d'un phénomène de co-élution. Afin de s'assurer de leur existence, quatre alternatives sont envisageables :

- changer le programme de température du four de la CPG afin de faciliter la séparation des pics pour mieux les exploiter ;
- augmenter la température de l'injecteur de la CPG pour injecter les produits ayant une température d'ébullition élevée ;
- utiliser une colonne polaire sur la CPG/SM, afin de distinguer les produits oxydés co-élués avec les molécules alcanes constitutives du MTK C₁₂ ;
- les identifier par une analyse par GCxGC (ou chromatographie gazeuse bidimensionnelle intégrale) dont la séparation s'effectue sur deux colonnes de sélectivités différentes, permettant ainsi de mieux observer les pics potentiellement co-élués.

Ces alternatives permettraient par ailleurs d'identifier les autres catégories de molécules oxydées aussi suspectées d'être présentes dans cette région (cétones, alcools secondaires).

Il est important de souligner que, si des molécules oxydées sont co-éluées avec l'hydrocarbure initial, alors les taux de conversion déterminés précédemment pour toutes ces molécules sont probablement sous-estimés.

Au regard des résultats, les produits formés dans la phase liquide sont identiques aux classes de molécules obtenues dans le cadre de l'oxydation du *n*-dodécane, à savoir :

- des hydroperoxydes ;
- des produits oxydés à chaîne carbonée à 12 atomes comme le MTK C₁₂ ;
- des produits avec une chaîne carbonée plus courte.

La caractérisation des hydroperoxydes par CPG et par dosage des Ip a montré que leur quantité augmente de façon linéaire avec l'avancement de la réaction sans atteindre de plateau. Cela indique que leur taux de production est supérieur à leur taux de consommation au moins jusqu'à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$.

D'autre part, il a été remarqué que la quantité d'hydroperoxyde formée est plus faible que celle obtenue avec le *n*-dodécane à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, 88 et 40 mmol de ROOH/L respectivement. (Figure III.1. 14. a. et Figure III.2. 15.a.).

La deuxième catégorie de produits oxydés caractérisés est ceux qui ont la même longueur de chaîne carbonée que le MTK C₁₂. Cela fut notamment mis en évidence par les analyses CES et CLHP (Figure III.2. 8 et Figure III.2. 9). Il s'agit essentiellement des molécules présentes dans la région comprise entre 27 et 43 min des chromatogrammes de la Figure III.2. 12.

Avec ce raisonnement et en considérant la structure symétrique du MTK C₁₂, telle qu'elle est présentée sur la Figure III.2. 21, il est possible de former 6 isomères d'hydroperoxydes, dont :

- 4 conduiront à la formation d'un alcool primaire, puis d'un aldéhyde et d'un acide carboxylique ;
- 1 conduira à un alcool secondaire puis à une cétone ;
- 1 conduira à un alcool tertiaire.

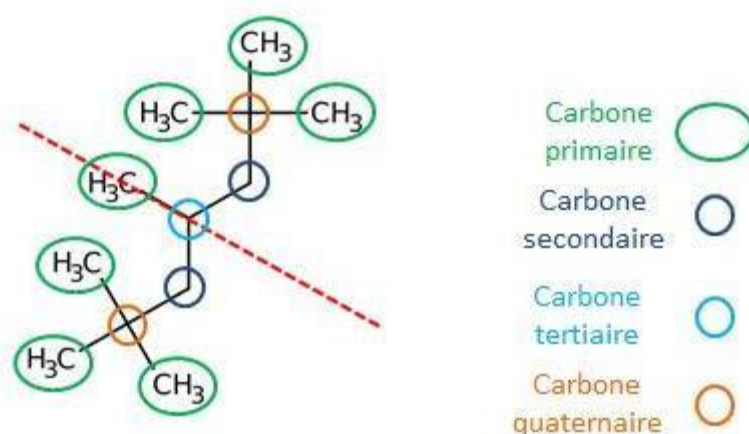


Figure III.2. 21 – Structure de molécule et possibilités d'attaque du dioxygène sur le MTK *n*-C₁₂, avec les possibilités d'attaques du dioxygène

Aussi, si il avait été possible de quantifier la totalité des pics obtenus par CPG (Figure III.2. 12) et que la probabilité de former les différents radicaux alkyles était équivalente, alors 4/6, 1/6 et 1/6 des alcools obtenus devraient être primaires, secondaires et tertiaires, respectivement.

Les résultats d'analyse ont montré l'apparition d'alcool tertiaire, et ces derniers ont pu être quantifiés (Tableau III.2. 2). Le rapport théorique d'alcool tertiaire par rapport aux autres alcools obtenus devrait être de 0,20. Bien que tous les alcools présents n'aient pu être convenablement intégrés et quantifiés à cause du phénomène de co-élution, les valeurs expérimentales obtenues sont relativement proches pour les températures de 150 et 160 °C mais plutôt éloignée pour celle de 140 °C (Tableau III.2. 2)

Tableau III.2. 2 - Rapport de la surface des aires des alcools tertiaires sur les autres alcools obtenus par CPG dans la phase liquide après oxydation du MTK C₁₂ à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ratio	0,18	0,20	0,22

Les résultats d'analyse ont également montré des produits dont la chaîne carbonée est plus courte que l'hydrocarbure initial. Leur formation nécessite la rupture de la chaîne carbonée du MTK C₁₂. Sur les chromatogrammes liquides, on observe des alcanes, des alcools, des cétones et des acides carboxyliques avec des longueurs de chaîne inférieures à 12 atomes de carbone (Figure III.2. 12). Les produits gazeux ont les mêmes caractéristiques et sont donc issus du même mécanisme de formation.

Enfin, il a été possible de caractériser par spectroscopie IRTF le gel résiduel déposé au fond de la phase liquide oxydée (Figure III.2. 16). Les résultats ont montré la présence d'acides carboxyliques. Ces espèces polaires pourraient avoir précipité à cause de la différence de polarité²⁹ avec les alcanes ramifiés.

III.2.3.2. Propositions de mécanismes

En appliquant les mêmes mécanismes que ceux établis précédemment dans le cas de l'oxydation du n-dodécane, il a été possible de proposer un schéma réactionnel de l'oxydation du MTK C₁₂.

III.2.3.2.a. Formation des hydroperoxydes

Comme mentionné précédemment, la structure du MTK C₁₂ (Figure III.2. 21) présente la possibilité de former 6 isomères hydroperoxydes. Il est possible de supposer que les hydroperoxydes se sont formés selon les Eq 1 et Eq 2 (cf. §III.1.4.2.a.) établies précédemment et comme schématisé, pour 4 isomères sur la Figure III.2. 22. Il est à noter que la régénération d'un radical alkyl R[•] permet la propagation de la chaîne.

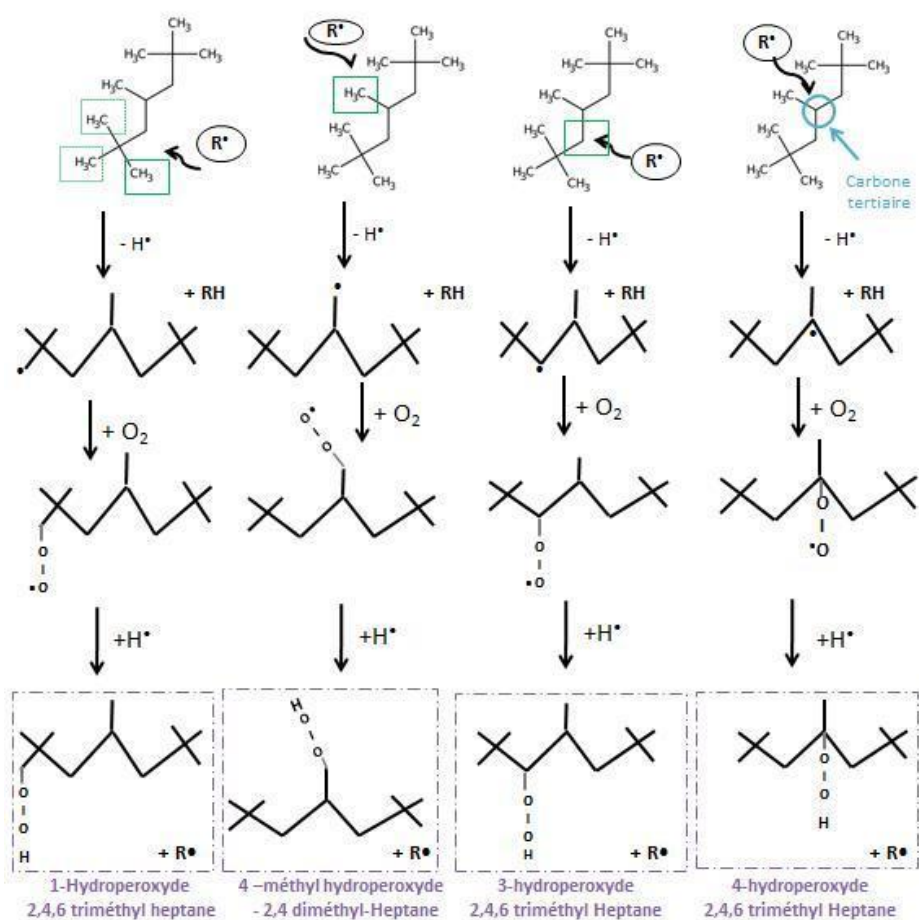


Figure III.2. 22 - Propositions de mécanismes de formation des isomères hydroperoxydes du MTK C₁₂

III.2.3.2.b. Produits oxydés avec une chaîne carbonée de 12 atomes

D'après les Eq 3 à Eq 5 (cf. §III.1.4.2.b.), la décomposition des hydroperoxydes engendre la formation de radicaux, alcoxy et hydroxyle, par une réaction de scission, qui pourront par la suite aboutir à la formation de molécules d'alcools et d'eau.

Compte tenu des résultats expérimentaux et de la structure du MTK C₁₂, trois classes d'alcools, primaires, secondaires et tertiaires, pourront être formées. Les mécanismes sont présentés sur la Figure III.2. 23 . Il est intéressant de noter sur cette figure que la grande majorité des alcools, et en particulier les alcools primaires, présentent une température d'ébullition autour de 182 à 190 °C. Or la température d'ébullition des molécules isomères constitutives du MTK est comprise entre 170 et 195 °C. Autrement dit, une grande partie des alcools pourrait présenter des temps de rétention similaires à celui du mélange initial sur les chromatogrammes de l'analyse CPG. Cela est cohérent avec les observations faites précédemment et serait ainsi la raison principale qui expliquerait le phénomène de co-élution.

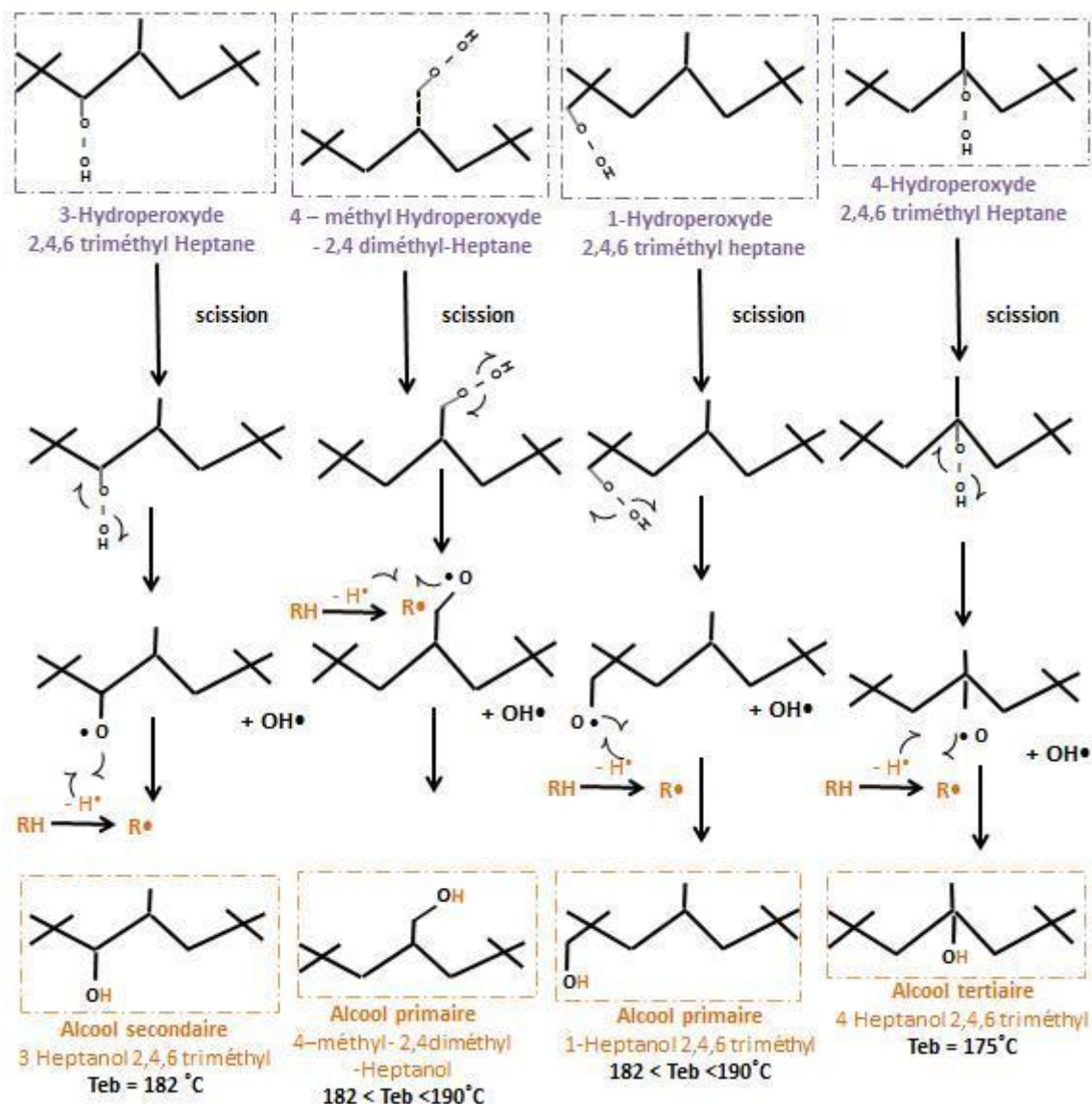


Figure III.2. 23 - Propositions de mécanismes de formation des alcools primaires, secondaires et tertiaires du MTK C₁₂

Ensuite, les alcools primaires et secondaires formés s'oxyderaient respectivement en aldéhydes et cétones.

La formation des cétones peut provenir des deux mécanismes proposés sur la Figure III.1. 24. Il s'agit des mêmes mécanismes que ceux présentés auparavant pour expliquer la formation des dodécanones (Figure III.1. 22).

Encore une fois, les données de la littérature indiquent que la température d'ébullition de ces espèces est autour de 182 °C, soit dans l'intervalle des températures d'ébullition des molécules isomères du n-dodécane et des alcools évoqués précédemment (Figure III.2. 23). Cela renforce la thèse de la co-élution.

Les acides carboxyliques proviennent de l'oxydation des aldéhydes selon le mécanisme proposé sur la Figure III.2. 25. Il est intéressant de noter que les espèces oxydées issues de ce mécanisme présentent une température d'ébullition élevée. C'est notamment le cas des acides carboxyliques dont la température serait comprise entre 222 et 284 °C. Il en est de même pour les aldéhydes (> 240 °C). Cela permettrait d'expliquer le fait qu'on ne puisse les voir sur les chromatogrammes. Leur température étant proche de celle à laquelle est réglé l'injecteur (250°C), ces molécules ne seront pas vaporisées.

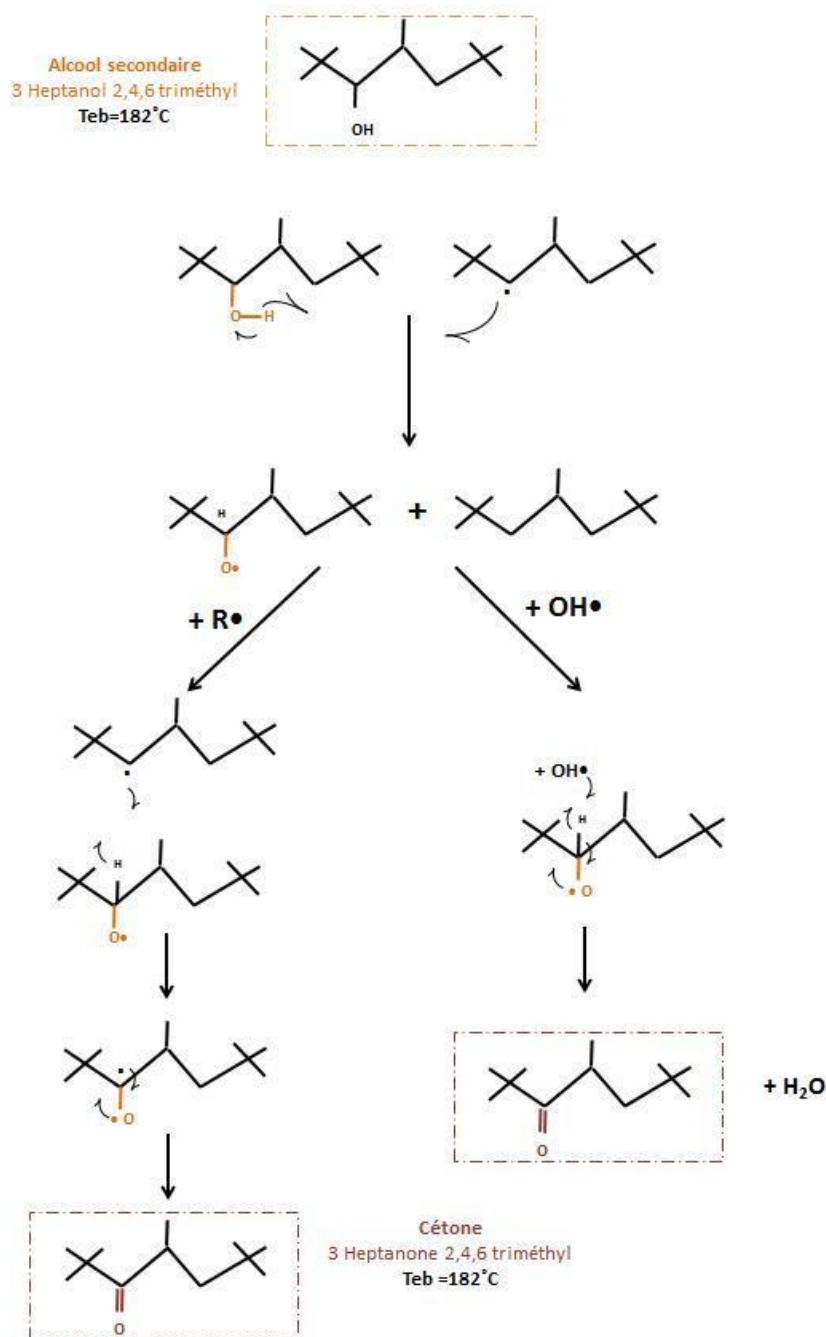


Figure III.2. 24 - Propositions de mécanismes de formation des cétones au cours de l'oxydation du MTK C₁₂

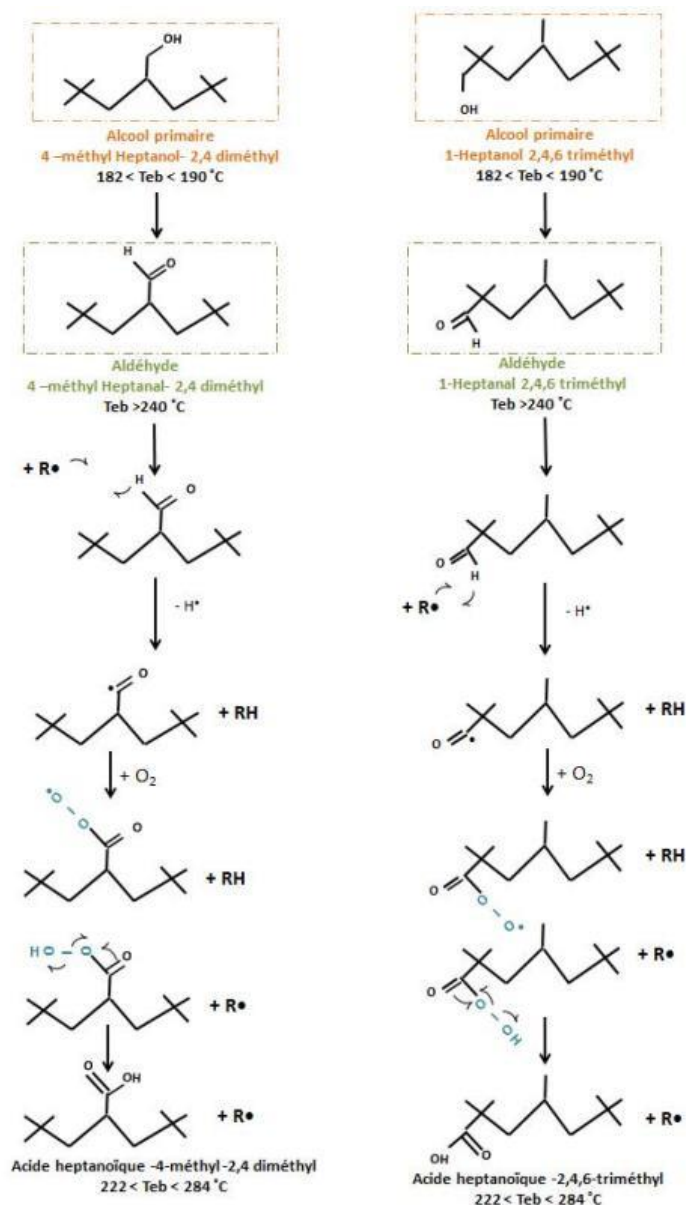


Figure III.2. 25 - Propositions de mécanismes de formation des acides carboxyliques au cours de l'oxydation du MTK C₁₂

III.2.3.2.c. Produits oxydés avec une chaîne courte < 12 atomes de carbone

Les résultats expérimentaux ont montré la présence de molécules avec des longueurs de chaîne courtes du type 2-cétones et acides carboxyliques. De plus, il est également possible de supposer la présence d'aldéhydes (Figure III.2. 12).

En utilisant les mêmes mécanismes présentés sur la Figure III.1. 24, inspirés du mécanisme de combustion du 2-méthylheptane proposé par Sarathy *et al.*,¹¹ toujours pour des températures inférieures à 750 K, il a été possible d'établir les mécanismes à l'origine des cétones et aldéhydes à chaîne courte.^{17, 19, 28} Ils sont présentés sur la Figure III.2. 26 On constate par ailleurs que la plupart de ces molécules ont été identifiées expérimentalement au cours de l'analyse CPG (Figure III.2. 12)

Les acides carboxyliques courts peuvent être formés à partir du même mécanisme (Figure III.2. 27).

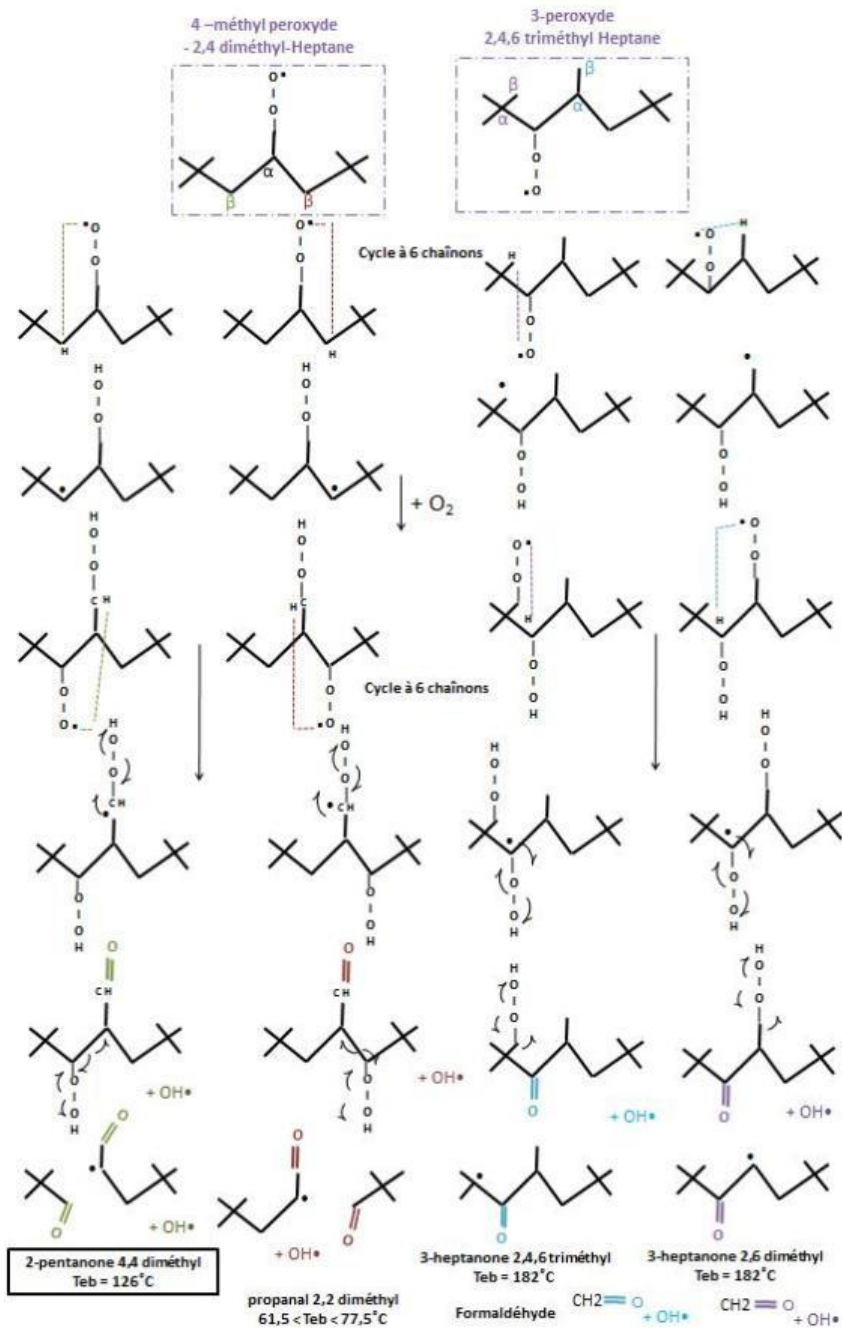


Figure III.2. 26 - Propositions de mécanismes de formation des cétones et des aldéhydes au cours de l'oxydation du MTK C₁₂

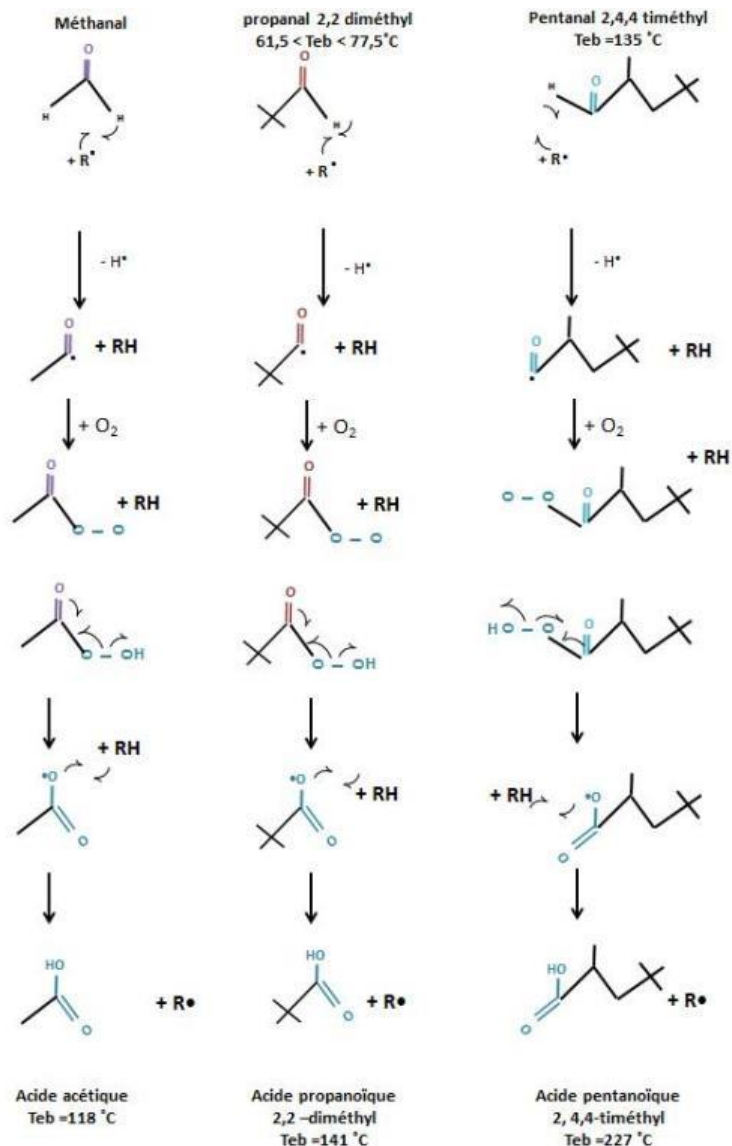


Figure III.2. 27- Propositions de mécanismes de formation des acides carboxyliques au cours de l'oxydation du MTK C_{12}

La réaction de Korcek^{14, 15, 20} peut également intervenir, conduisant ainsi à la formation d'un acide carboxylique et d'un aldéhyde et/ou une cétone comme représenté sur la Figure III.2. 28. Cette réaction correspond à l'oxydation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la formation de cétones (Figure III.1. 24).

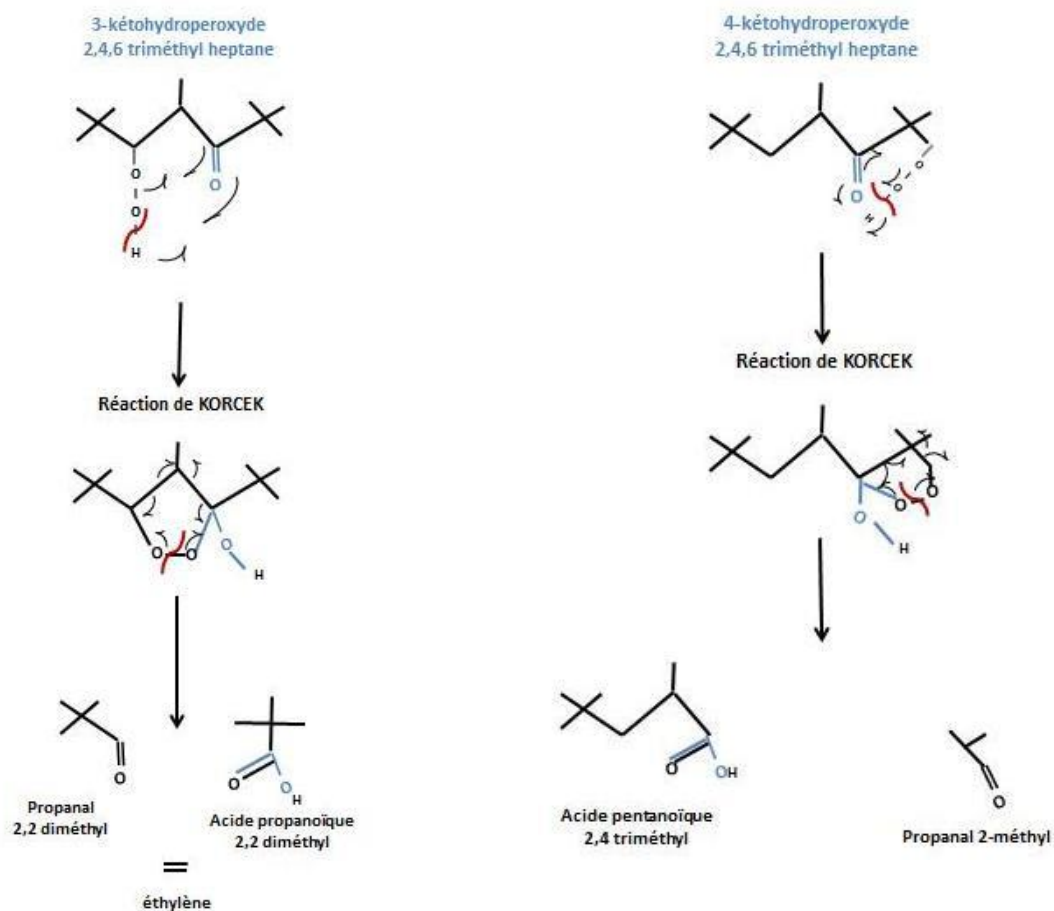


Figure III.2. 28 - Formation des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques à partir du mécanisme de Korcek

III.2.3.2.d. Formation des produits gazeux

L'ensemble des produits gazeux obtenus sont identiques à ceux observés précédemment au cours de l'oxydation du n-dodécane. Aussi, on peut supposer que les mêmes mécanismes ont été mis en jeu (cf. §III.1.4.2.d à f.).

III.2.3.e. Formation de H₂O

Bien que la quantité d'eau soit plus faible que dans le cas du n-dodécane, on constate que le radical OH[•] est souvent produit par les mécanismes proposés précédemment :

- la décomposition des hydroperoxydes, (Figure III.2. 23) ;
- les oxydations des alcools et cétones du MTK n-C₁₂ (Figure III.1. 24) ;
- les oxydations des aldéhydes en acide carboxylique (Figure III.2. 25) ;
- la formation des produits oxydés plus courts (Figure III.2. 26).

On suppose que l'eau est formée par l'arrachement d'hydrogène de la molécule initiale. (Eq 5)

III.2.4. Cinétique de dégradation du MTK C₁₂

Comme pour le n-dodécane, la constante k a été calculée à partir des conversions des réactifs (O₂ et MTKn-C₁₂) déterminées expérimentalement (Tableau III.2. 1) et des valeurs de période d'induction corrigées. Il a été possible d'obtenir une droite en traçant les valeurs des constantes k en fonction de la température (Figure III.2. 29) validant ainsi une loi cinétique d'ordre 1. Les constantes cinétiques de la réaction d'oxydation du MTK C₁₂ sont présentées sur le Tableau III.2. 3 pour chaque température d'essai avec $E_a = 128,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,42.10^{+13} \text{ s}^{-1}$.

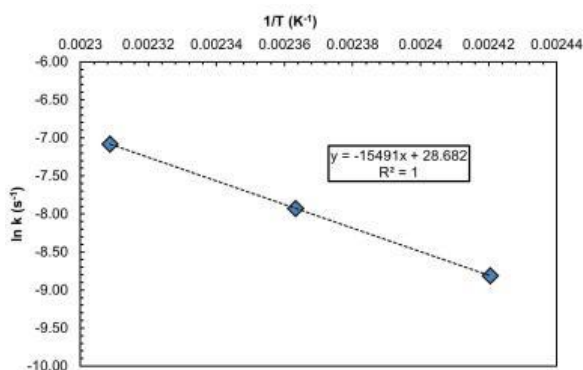


Figure III.2. 29 – Évolution des valeurs de k en fonction de la température, mesurées lors de l'oxydation du MTK C₁₂

Tableau III.2. 3- Constantes cinétiques de l'oxydation du MTK C₁₂ déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 128,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,42.10^{+13} \text{ s}^{-1}$.

Température (°C)	140	150	160
k (s ⁻¹)	8,63.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻³	4,85.10 ⁻³

Aussi, comme pour le n-dodécane, à partir des I_p obtenus expérimentalement, Tableau A.III.2. 2, il a été possible de déterminer la constante cinétique de-propagation k₂ issues de la dissociation des hydroperoxydes k₂, en utilisant le même raisonnement que dans la partie cinétique établie précédemment. (cf. §III.1.5.)

Les valeurs obtenues pour chaque température testée sont présentées dans le Tableau III.2. 4

Tableau III.2. 4 - Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde dans le cas de l'oxydation du MTK C₁₂ ($\Delta P/P_{\max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
k ₂ (s ⁻¹)	3,79.10 ⁻³	7,48.10 ⁻³	1,81.10 ⁻²

III.2.5. Conclusion

La famille des alcanes ramifiés représente environ 20 % des hydrocarbures présents dans le kérosène Jet A-1. L'étude de leur comportement en milieu oxydatif a été menée avec la molécule modèle d'heptane,2,2,4,6,6pentaméthyl. À la différence du n-dodécane, l'alcan ramifié n'a pas été testé seul mais en présence d'isomères.

Les essais ont été réalisés à différents avancements ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %) et à différentes températures ($T = 140$ à 160 °C) avec une pression initiale $P_{O_2} = 700$ kPa.

L'oxydation du MTK C_{12} présente les caractéristiques suivantes :

- consommation largement supérieure du dioxygène par rapport à l'alcan initial : le dioxygène réagissant avec les espèces formées, le rapport du nombre de moles d' O_2 consommées sur celui de MTK C_{12} est d'environ 8,8 pour 1 ;
- un faible taux de gazéification ;
- les produits gazeux identifiés sont H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , des alcanes et alcènes courts (C_3 et C_4), ainsi que des molécules polaires (eau, alcool et acétone). Le produit principalement formé est le CO_2 ;
- les produits d'oxydation observés dans la phase liquide sont de même nature : hydroperoxydes, alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques... Ils ont été classés en 3 catégories : hydroperoxydes, produits avec le même nombre d'atomes de carbone que l'alcan initial et produits avec un nombre d'atomes de carbone inférieur.

Le choix d'un mélange d'hydrocarbures a rendu la caractérisation des produits d'oxydation beaucoup plus compliquée. En effet, il a été difficile de quantifier toutes les molécules présentes, notamment à cause d'un phénomène de co-élution. La présence de certains alcools (primaires, secondaires et tertiaires) ainsi que d'aldéhydes a été mise en évidence indirectement.

La différence la plus importante par rapport au n-dodécane est la mise en évidence d'une « phase solide » sous la forme d'un gel. Son analyse a montré qu'il était constitué notamment de molécules acides. Malheureusement, la quantité était insuffisante pour le caractériser précisément. Toutefois, il est possible de faire l'hypothèse que ce gel est constitué de molécules fortement oxydées qui ont précipité en raison de la différence de polarité. Ce gel pourrait être un précurseur de dépôt.

Comme les produits formés avec le MTK C_{12} étaient de même nature que ceux obtenus avec le n-dodécane, les mécanismes ont été adaptés pour expliquer leur formation.

La même démarche a été utilisée pour le calcul des constantes cinétiques.

III.3. Les alcanes cycliques : le butylcyclohexane

La dernière molécule de la famille des alcanes étudiée est le n-butylcyclohexane. Il s'agit d'un cycloalcanes de formule brute $C_{10}H_{20}$. Cette molécule présente également un point d'ébullition élevé (180,9 °C). Elle sera notée sous l'abréviation BC tout au long de cette étude.

III.3.1. Avancement de la réaction

III. 3.1.1. Consommation des réactifs

Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'auparavant, avec une température et une pression initiales fixées à 160 °C et 700 kPa, respectivement, pour différentes valeurs d'avancements ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %).

La Figure III.3. 1 présente les courbes montrant l'évolution de la pression en fonction du temps. Encore une fois, la superposition des courbes montre bien la répétabilité des résultats.

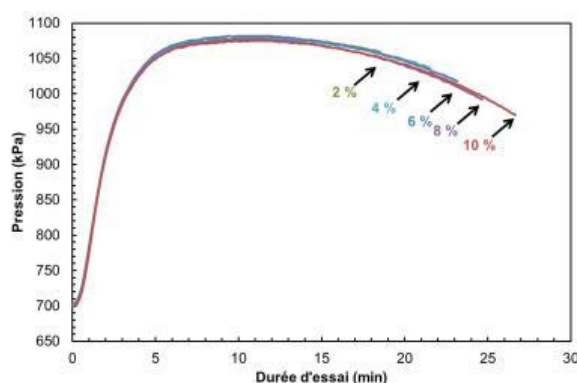


Figure III.3. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du BC avec le PetroOXY ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa).

L'évolution des temps d'induction, ainsi que les taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du BC sont tracés sur la Figure III.3. 2.

De la même manière que pour les autres alcanes modèles, le temps d'induction de l'oxydation du BC augmente de façon linéaire entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10 %, allant jusqu'à 26 min avec des écarts types toujours inférieurs à 1 %.

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu'à $\Delta P/P_{\max} = 2$ %, soit après 18 min de réaction, 6,9 % de dioxygène et 0,5 % de BC ont été consommés (Figure III.3. 2.a).

À $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, la conversion du dioxygène et du BC ont triplé (22,7 et 1,5 %, respectivement). Comme pour les autres molécules, le dioxygène est le réactif consommé en majorité.

En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure III.3. 2.b.), celui-ci reste très faible entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10% (0,07 à 0,50 %, respectivement). Cela indique que la formation de produits gazeux est très limitée.

Pour comparer la consommation de dioxygène et de BC, les nombres de moles consommées pour chacun de ces réactifs ont été calculés et tracés en fonction du temps d'induction sur la Figure III.3. 3. Celle-ci montre clairement que la vitesse de consommation du dioxygène est plus rapide que celle du BC. En effet, à $\Delta P/P_{\max} = 2$ %, le dioxygène est quasiment 4 fois plus consommé que le BC (0,1 et 0,5 mmoles, respectivement) et à $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, un facteur 5 est observé.

Comme pour les molécules précédentes, il est possible d'expliquer la consommation importante du dioxygène par le fait qu'il réagit avec le BC et les produits d'oxydation issus de ce dernier.

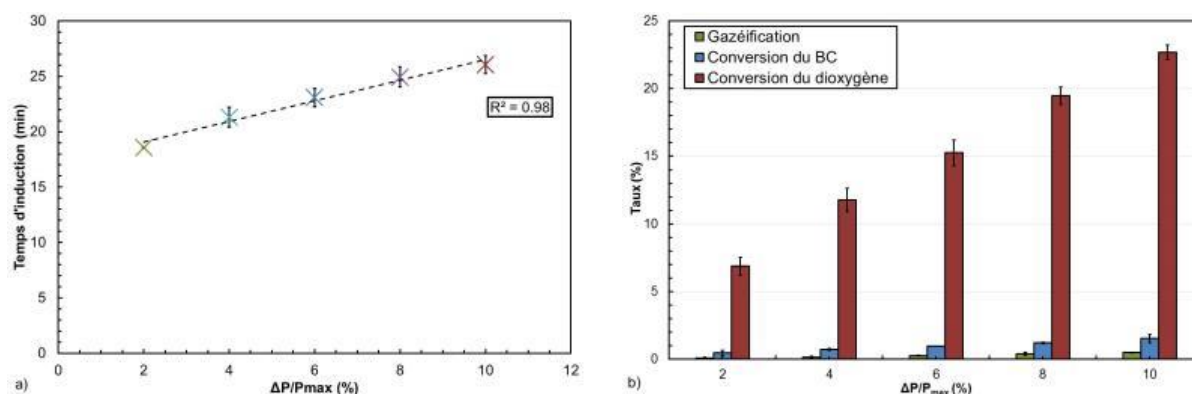


Figure III.3. 2 - Évolution a) des temps d'induction, et b) des taux de gazéification et de conversion du BC et du dioxygène, en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du BC ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

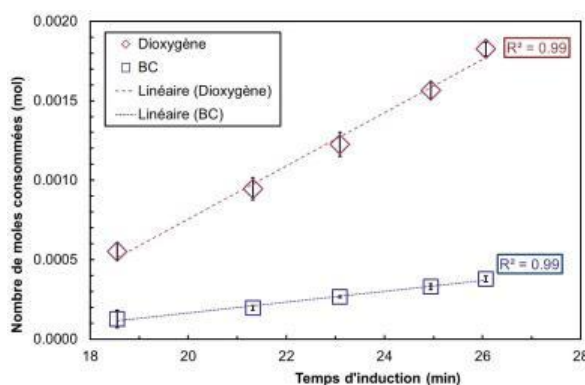


Figure III.3. 3 - Évolution du nombre de moles consommées du dioxygène et du BC en fonction des différents avancements obtenus lors de l'oxydation du BC ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

III. 3.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Les résultats d'analyse des produits gazeux obtenus par spectroscopie IRTF, comme dans le cas des autres molécules alcanes-modèles, indiquent l'apparition de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes. (Figure III.3. 4)

On retrouve :

- le massif compris entre 3560 et 3823 cm^{-1} , attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques ;
- la bande à 2668 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ caractéristique des aldéhydes ;
- la bande à 1738 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ dans les espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes ;
- les bandes de vibration $\nu_{(C-H)}$ des groupes CH_2 et CH_3 à 2860 , 2937 , 2971 cm^{-1} ainsi qu'à 1228 , 1335 et 1456 cm^{-1} pouvant être attribuées à la molécule de départ et aux produits oxydés ;
- la double bande à 2105 et 2158 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ indiquant la formation de monoxyde de carbone ;

- une bande de faible intensité à 3000cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ du méthane.

L'intensité de toutes ces bandes augmente avec l'avancement de la réaction.

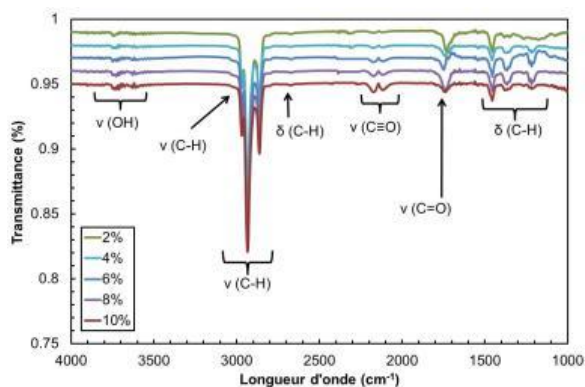


Figure III.3. 4 - Spectres obtenus par IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du BC ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ à 10%)

La phase gazeuse a ensuite été analysée par micro-CPG pour identifier les molécules formées. Les produits de l'oxydation du BC aux différents avancements sont regroupés sur la Figure III.3. 5. Les chromatogrammes obtenus selon les différentes colonnes utilisés confirment les résultats de spectroscopie IRTF et indiquent la formation de H_2 , CO et CO_2 (colonne CO_x), d'alcane et d'alcènes de chaînes courtes allant de C_3 à C_5 (colonne Al_2O_3), des molécules polaires telles que H_2O , du méthanol et de l'acétone (colonne 5CB). L'ensemble de ces molécules semble être formé dès $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$.

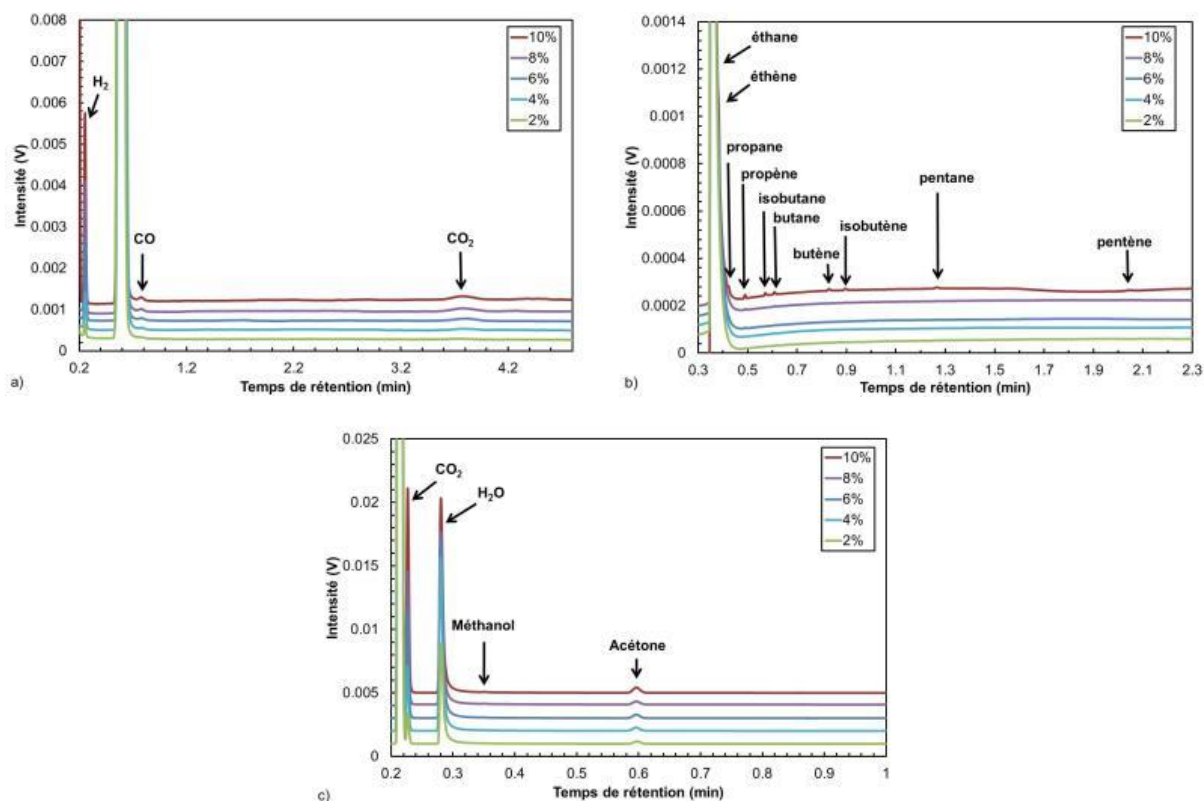


Figure III.3. 5- Chromatogrammes obtenus par micro-CPG de la phase gazeuse avec différentes voies d'analyse a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du BC ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ à 10%)

Les volumes d'espèces gazeuses détectées sur les colonnes CO_x et Al_2O_3 ont été quantifiées. La Figure III.3. 6 montre que la quantité d'espèces gazeuses formées augmente avec l'avancement de la réaction même si elle reste faible.

Comme pour les autres molécules alcanes modèles, le CO_2 est le gaz formé en majorité et sa quantité augmente de façon linéaire avec l'accroissement de $\Delta P/P_{\text{max}}$ entre 2 et 10 %. Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : le H_2 , le CO , le CH_4 , les alcènes puis les alcanes. Ils sont présents en très faibles quantités mais leur quantité augmente avec l'avancement de la réaction. Du méthane est également formé dès $\Delta P/P_{\text{max}} = 2 \%$. Sa quantité augmente progressivement jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10 \%$. Il est à noter que la quantité de CH_4 est plus importante que celle des autres hydrocarbures.

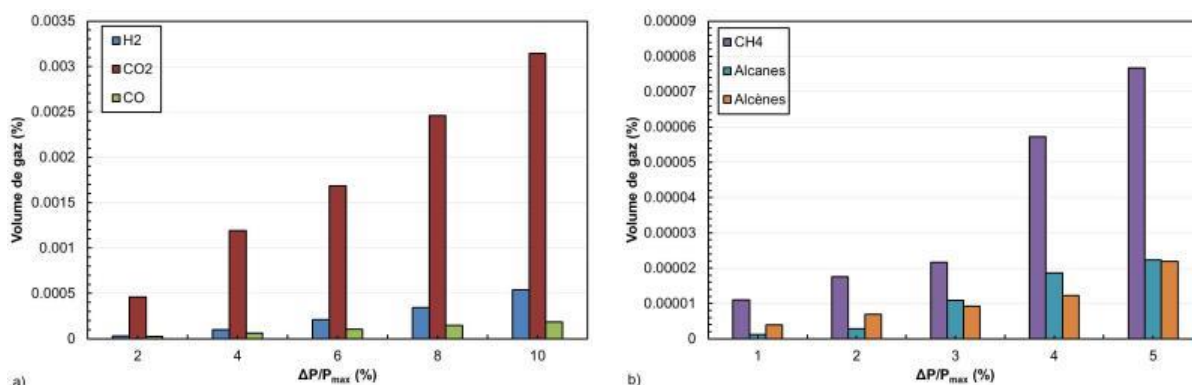


Figure III.3. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) CO_2 , H_2 et CO et b) le CH_4 , les alcanes et les alcènes courts, obtenus par micro-CPG au cours de l'oxydation du BC ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 2 \text{ à } 10 \%$)

III. 3.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

L'analyse de la phase liquide a été effectuée par chromatographie. Le chromatogramme CES présenté sur la Figure III.3. 7.a. (détecteur IR) montre un pic de forte intensité à 14,5 min correspondant au BC mais aussi aux molécules oxydées de tailles identiques. On observe également l'apparition de pics à 13,8 et 15,7 min indiquant la présence de molécules de dimensions, respectivement plus élevées et plus faibles que le BC. Ces résultats sont confirmés avec le détecteur UV (Figure III.3. 7.b.).

Les chromatogrammes CLHP (Figure III.3. 8) montrent la présence de plusieurs pics entre 1 et 12 min de temps de rétention dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction, avec notamment la présence d'un pic de forte intensité à 10,27 min. Au-delà de 12 min, aucun pic n'est détecté.

Ainsi, en corrélant les données de la Figure III.3. 7 et de la Figure III.3. 8, il est possible de déduire la formation de molécules polaires dont les dimensions sont inférieures et supérieures à celles de la molécule de BC.

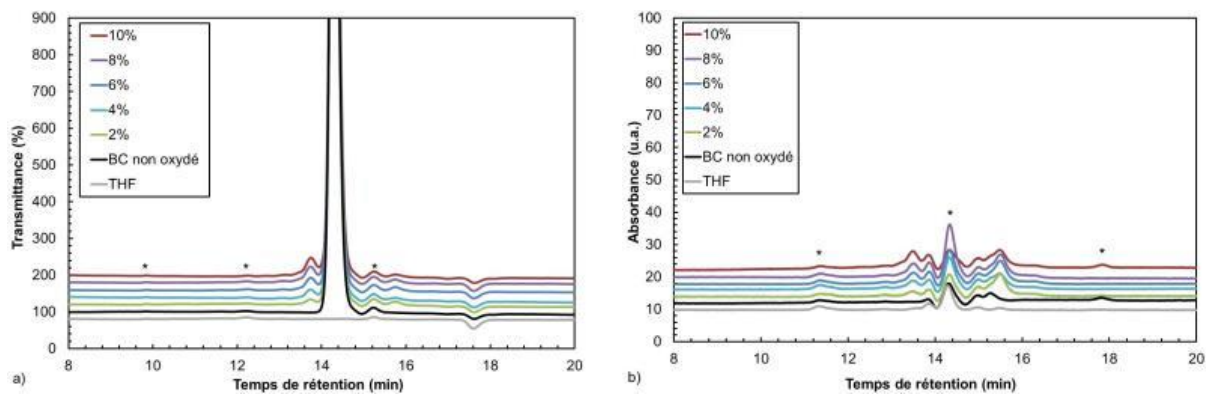


Figure III.3. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV de la phase liquide du BC initial et au cours de son oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

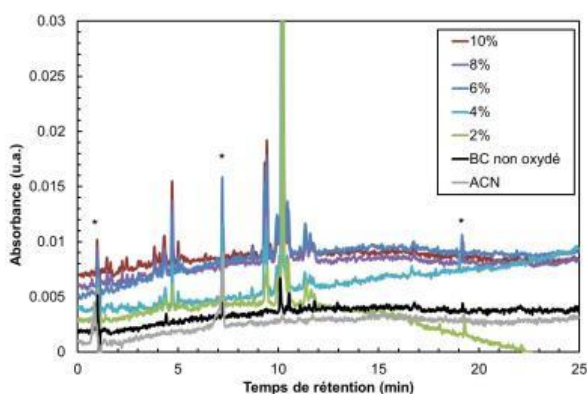


Figure III.3. 8 - Chromatogrammes CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du BC initial et au cours de son oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

Les spectres IRTF de la phase liquide sont présentés sur la Figure III.3. 9 . Ils indiquent la présence de bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ à 2845 , 2920 et 2957 cm^{-1} et des bandes de déformation entre 728 et 960 ainsi qu' à 1264 , 1377 , 1447 cm^{-1} , caractéristiques des groupes CH_2 et CH_3 sur tous les spectres avant et après oxydation. Elles sont ainsi représentatives des chaînes carbonées du BC et des produits d'oxydation.

On note également l'apparition d'une bande à 1711 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction, pouvant être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ d'espèces de type cétones et/ou acides carboxyliques.

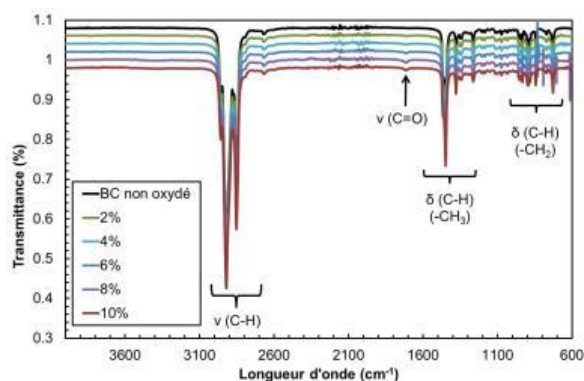


Figure III.3. 9 – Spectres IRTF de la phase liquide du BC initial avant et au cours de son oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

L'analyse par CPG a également permis de caractériser les produits d'oxydation du BC oxydé. Le chromatogramme de la [Figure III.3. 10](#) présente une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements. Le pic principal représentatif du BC se situe à 28,7 minutes de rétention et on note par ailleurs la présence de quelques impuretés.

Comme pour les autres molécules étudiées précédemment (*n*-dodécane et MTK C₁₂), les pics de rétention sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et voient leurs intensités augmenter. Ainsi, il est facile d'en déduire que les mêmes produits sont formés pendant tout le processus d'oxydation. De plus, il ne semble pas y avoir d'accumulation d'une molécule en particulier. Cela implique que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction.

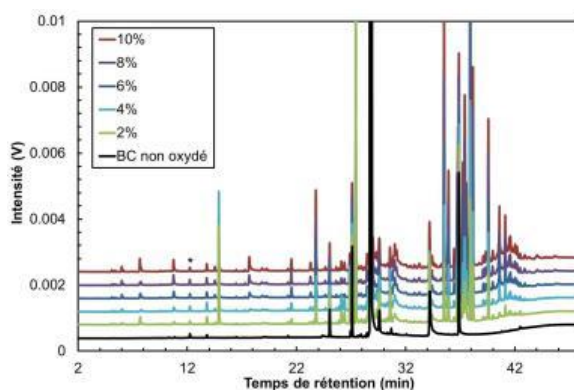


Figure III.3. 10 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG du BC non oxydé et au cours de son oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$) avec () les impuretés du THF*

Pour chaque temps de rétention inférieur à 28 min, les molécules identifiées ont un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui du BC ([Figure III.3. 11.a. et b.](#)). La majorité des molécules sont des cyclo-alcanes dont la ramification butyle a été réduite. Pour une longueur de chaîne donnée, trois types de composés, à savoir une cétone, un aldéhyde et un acide carboxylique sont identifiés.

Les cétones identifiées présentent, en majorité, le fragment $m/z = 58$ caractéristique des 2-cétones. Quant aux alcools, la majorité présentent les fragments $m/z = 45$ et 59 , caractéristiques des alcools secondaires. Des alcools primaires et tertiaires ont également pu être identifiés (fragments $m/z = 31$ et 87 , respectivement) mais en moindre quantité. ([Figure III.3. 11.a. et b.](#))

Sur la [Figure III.3. 11](#), les molécules détectées à des temps de rétention de 34 à 38 min sont des molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone que le BC. Il s'agit essentiellement des alcools et des cétones, X butyl-cyclohexanol et X-butyl cyclohexanone. Il est à noter qu'aucun X-butyl-cyclohexanal ou acide X-butyl-cyclohexanoïque n'a été détecté. Cela ne veut pas nécessairement dire qu'ils n'ont pas été produits : la température d'ébullition de ces espèces est très élevée (230 et 288°C , respectivement) et ils peuvent donc ne pas être vaporisés au cours de l'injection par CPG.

Enfin, une dizaine de pics avec un temps de rétention compris entre 30 et 45 min ([Figure III.3. 11.d.](#)), correspondent à un $m/z = 139$. Compte tenu de la présence majoritaire de ce fragment dans cette région, de la structure et de la masse du BC, il a été attribué aux espèces hydroperoxydes. Il s'agirait donc des hydroperoxydes de X - butyl cyclohexane.

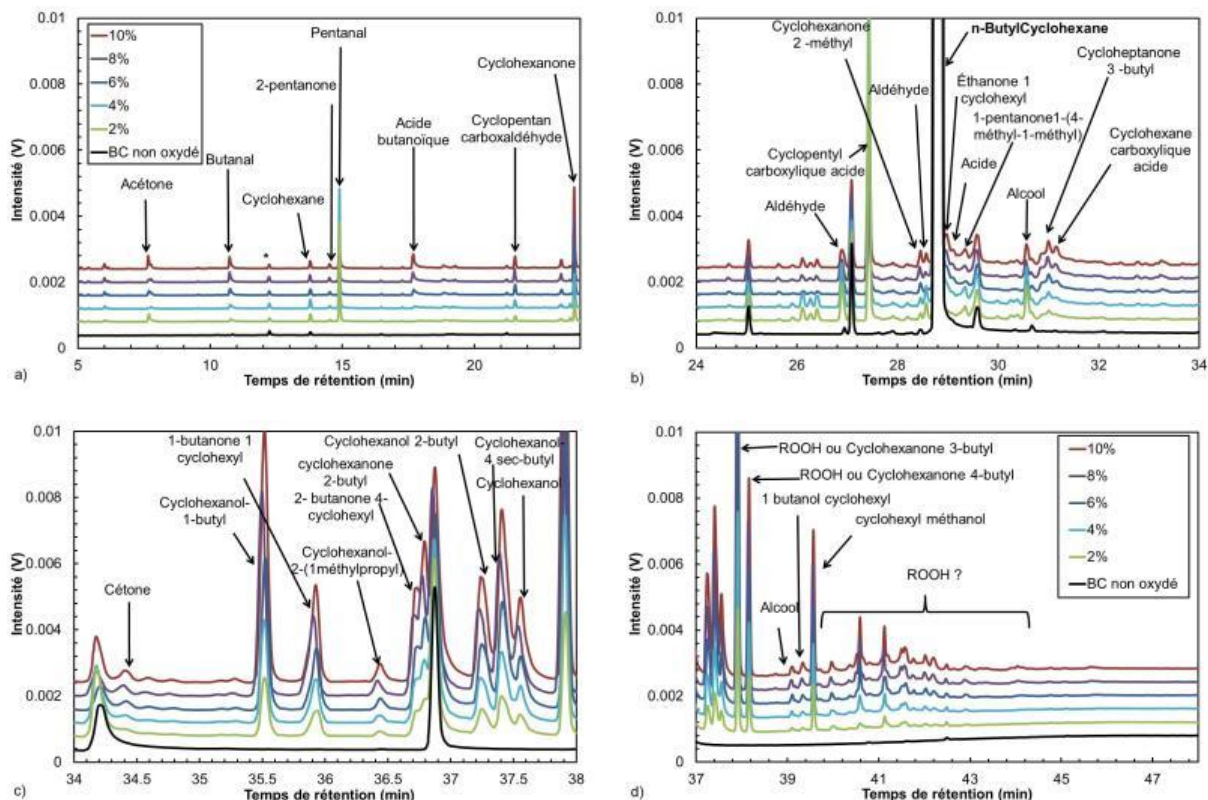


Figure III.3. 11 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide avant et après l'oxydation du BC ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$). Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention. L'identification des produits a été réalisée par spectrométrie de masse.

Afin de confirmer l'identification des hydroperoxydes, un dosage indirect^{5, 6} basé sur leur réduction en alcools en présence de TPP a été réalisé. L'oxydation de la TPP en TPPO résulte en une diminution des pics attribués aux hydroperoxydes de 39 à 43 min de façon concomitante à une augmentation de ceux préalablement attribués aux alcools (Figure III.3. 11.d.).

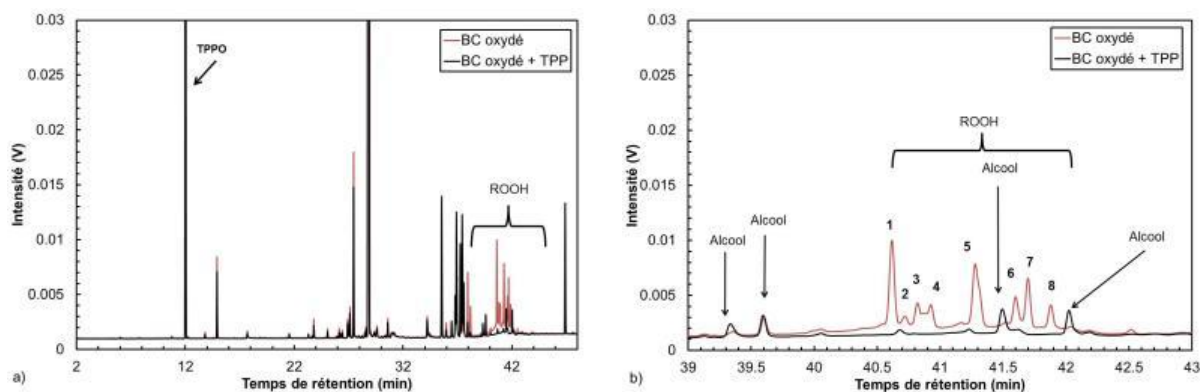


Figure III.3. 12 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide entre a) 2 et 48 min et b) entre 39 et 43 min, obtenus par CPG après oxydation du BC sans ajout et après ajout de TPP ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

De la même manière que pour le n-dodécane, il a été possible de réaliser une analyse semi-quantitative en comparant la surface des pics. La surface cumulée de chaque famille de composés a été calculée en fonction des $\Delta P/P_{max}$ et représentée sur la Figure III.3. 13.

Elle montre que les produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) ainsi que les secondaires (alcools, cétones, acides...) augmentent linéairement avec l'avancement de la réaction. Les principaux produits sont les cétones et les alcools. La quantité des aldéhydes identifiés augmente plus lentement que les autres espèces entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10 %. Les acides carboxyliques sont, quant à eux, formés en quantité plus faible par rapport aux autres espèces. Ils apparaissent aussi plus tard, à $\Delta P/P_{\max} = 4$ %, et leur quantité augmente de manière linéaire jusqu'à $\Delta P/P_{\max} = 10$ %.

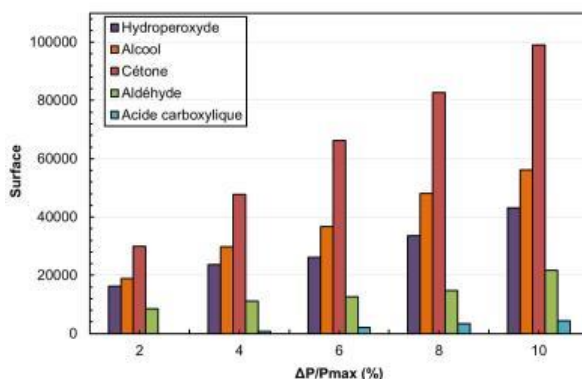


Figure III.3. 13 - Suivi par CPG de l'évolution dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du BC ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

L'évolution de l'indice d'hydroperoxyde (I_p), du nombre total d'acidité (TAN) et de la teneur en eau sont représentés sur la Figure III.3. 14 en fonction de l'avancement.

La teneur en eau présente une évolution logarithmique équivalente à celle des hydroperoxydes. Leurs vitesses de production sont élevées au début de la réaction (entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 4 %) puis ralentissent avec l'avancement. Pour information, la quantité d'eau initiale dans le BC est de 29,30 ppm. L'acidité, quant à elle, suit une évolution linéaire.

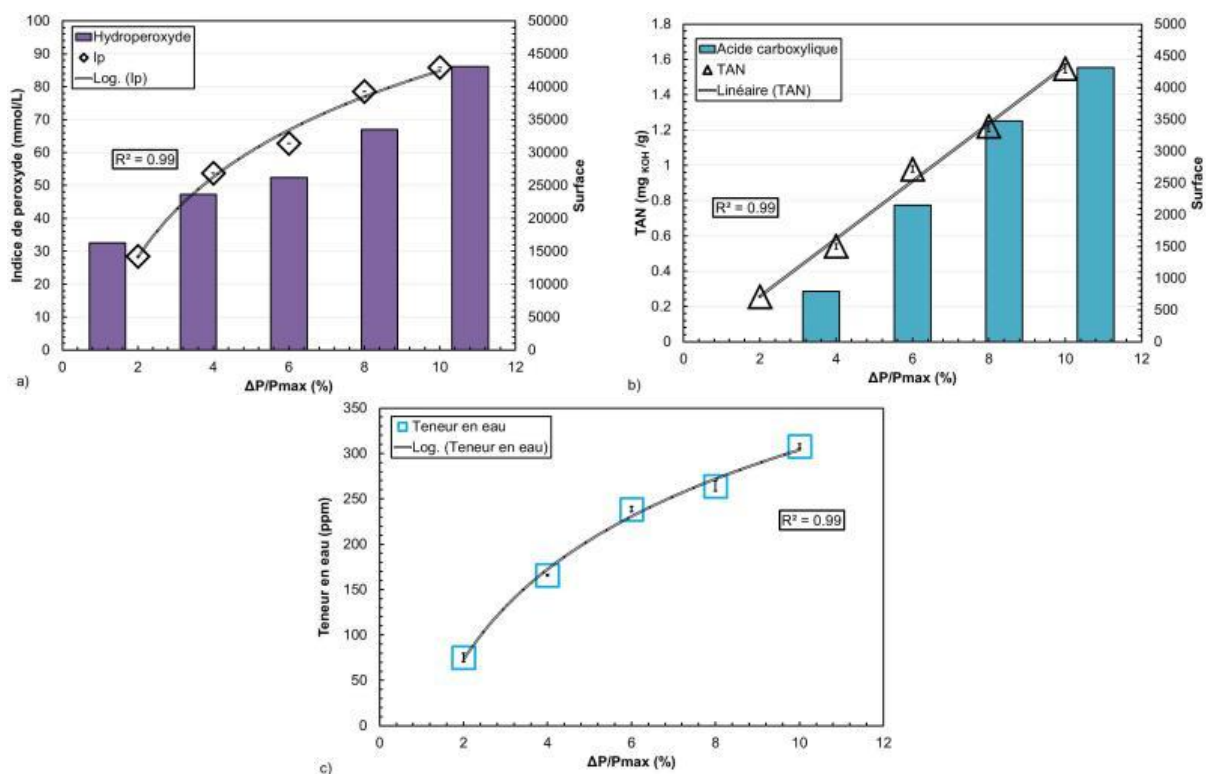


Figure III.3. 14 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide a) de l' I_p , b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du BC ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

III. 3.1.4. Caractérisation des résidus formés

Comme dans le cas du MTK C₁₂, un gel a été observé au fond du creuset à l'issue de l'oxydation du BC. (Figure III.3. 15)

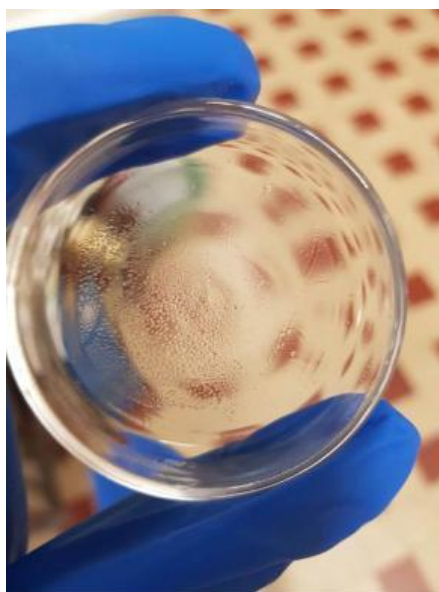


Figure III.3. 15 – Vue des résidus du BC obtenus à l'issue de son oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Du fait de la faible quantité disponible, il n'a pas été possible de réaliser toutes les analyses souhaitées. Toutefois, il a quand même été dissous dans de l'acétonitrile et analysé par spectroscopie IRTF.

Les spectres présentés sur la Figure III.3. 16 comparent les résultats du BC non oxydé et oxydé avec ceux du gel obtenu après oxydation. Trois bandes supplémentaires de faible intensité apparaissent dans ce dernier cas. La bande à 1640 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$ caractéristique des molécules du type alcènes. Une bande supplémentaire est aussi observable à 1149 cm^{-1} , et peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C-O)}$ caractéristique des acides carboxyliques. Enfin un massif large est observable entre 3200 et 3710 cm^{-1} , attribuable à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des fonctions alcools.

Ce résultat indique que le gel présent à l'issue de l'oxydation présente une quantité importante d'espèces très oxydées, il pourrait s'agir d'acides, d'esters, d'éthers, de lactones...

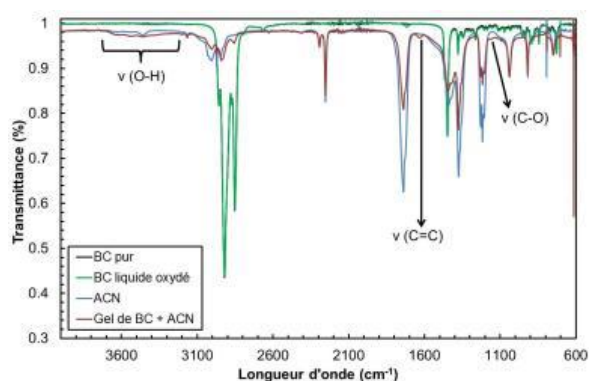


Figure III.3. 16 – Spectres IRTF des résidus du BC obtenus à l'issue de son oxydation comparés à ceux de la phase liquide avant et après oxydation ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

III. 3.2. Influence de la température

III. 3.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un deuxième temps, trois séries d'essais ont été réalisées à différentes températures (140, 150 et 160 ° C) avec un $\Delta P/P_{max}$ fixé à 10 % et une valeur de pression initiale de dioxygène à 700 kPa.

L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour les trois températures est représentée sur la Figure III.3. 17 . Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure III.3. 17.b. Encore une fois, les valeurs confirment que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation.

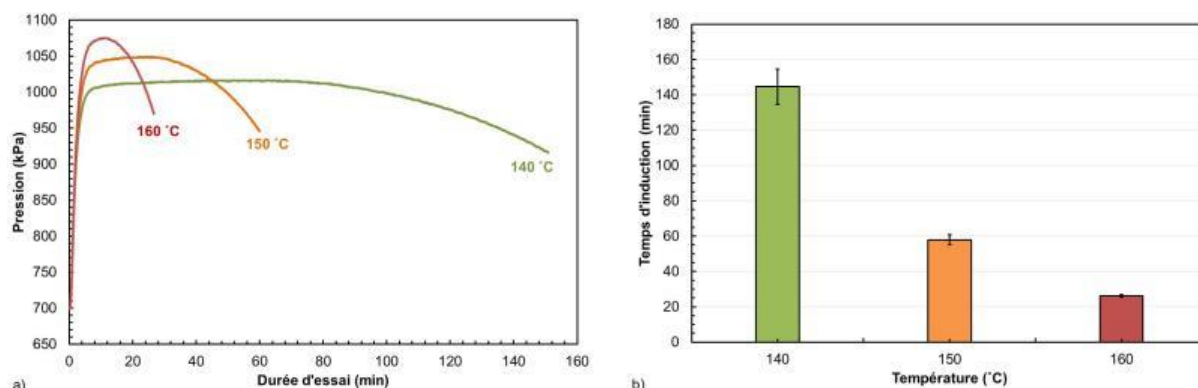


Figure III.3. 17 - Évolution a) de la pression en fonction du temps et b) du temps d'induction, en fonction de la température pour les échantillons de BC oxydés avec le PetroOXY ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$).

Comme précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant la vitesse de gazéification et les conversions du dioxygène et du BC. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure III.3. 18.

Les taux de gazéification sont très faibles quelle que soit la température.

Le dioxygène est le réactif consommé en majorité. En effet, la quantité de molécules de dioxygène consommé est entre 5 et 6 fois supérieure à de celle du BC (Figure III.3. 18.b).

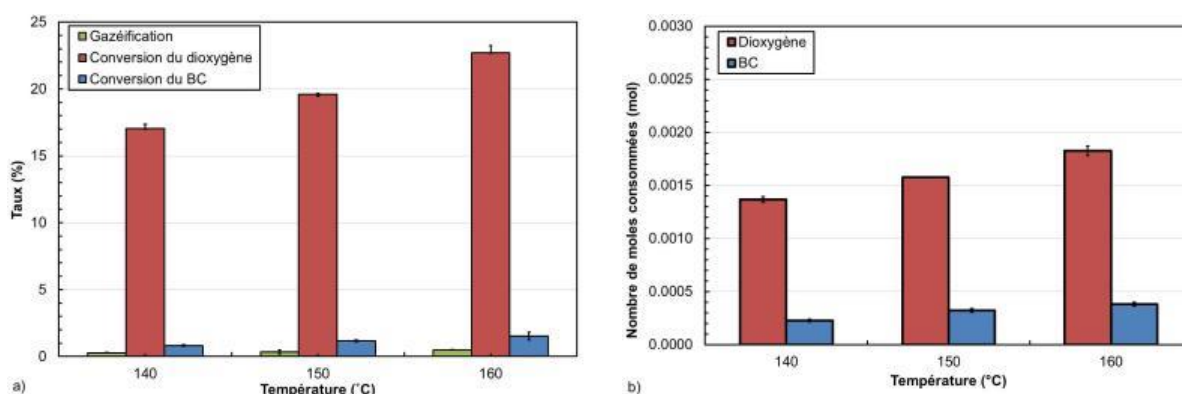


Figure III.3. 18 - Évolution du a) taux de gazéification et de conversion du BC et du dioxygène et b) nombre de moles de dioxygène et de BC consommées, obtenus lors de l'oxydation du BC ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Dans les conditions d'essais choisies ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$), les résultats montrent que la température a un impact direct sur le temps d'induction. Plus la température est élevée, plus le temps d'induction est court. Cependant, comme pour les molécules étudiées

précédemment, il ne faut pas comparer directement les valeurs des t_{ind} . Typiquement, on constate qu'avec une même valeur de $\Delta P/P_{max}$, les conversions du dioxygène ne sont pas identiques (0,014 et 0,018 mmoles à 140 et 160 ° C, respectivement). Pour avoir une même consommation, la durée de test à 140 ° C aurait dû être de 164 minutes et pas de 144 minutes. Ainsi, pour mettre en évidence l'impact réel de la température, et pouvoir comparer les tests à iso-conversion du dioxygène, la même correction que celle effectuée précédemment a été réalisée. Les nouveaux t_{ind} présentés dans le **Tableau III.3. 1** seront utilisés ultérieurement dans l'étude cinétique.

Tableau III.3. 1 - Résultats des temps d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement et après correction ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Temperature (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimentaux (min)	144	58	26
t_{ind} corrigés (min)	193	67	26

III. 3.2.2 Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats d'analyse par spectroscopie IRTF et par micro-CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse, quelle que soit la température, et identiques à celles obtenues précédemment (**Figure A.III.3. 1** et **Figure A.III.3. 2**). De plus, l'analyse quantitative des différents produits d'oxydation (voir **Figure III.3. 19**). Met en évidence que les quantités de molécules produites restent équivalentes entre les différentes températures étudiées et donc que celles-ci n'ont pas d'influence sur la proportion des espèces produites.

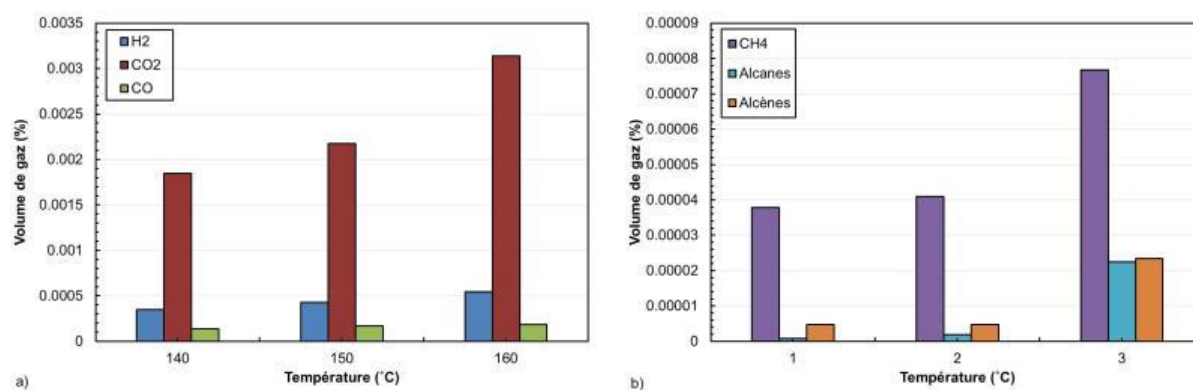


Figure III.3. 19 - Suivi par micro-CPG de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 et CO et b) CH_4 , alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

III. 3.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La caractérisation de la phase liquide a été effectuée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. Les produits d'oxydation sont identiques quelle que soit la température (**Figure A.III.3. 3** et **Figure A.III.3. 7**).

Les principaux produits sont les cétones, suivies des alcools et des hydroperoxydes. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par le suivi de l'Ip et du TAN présenté sur la **Figure III.3. 21**.

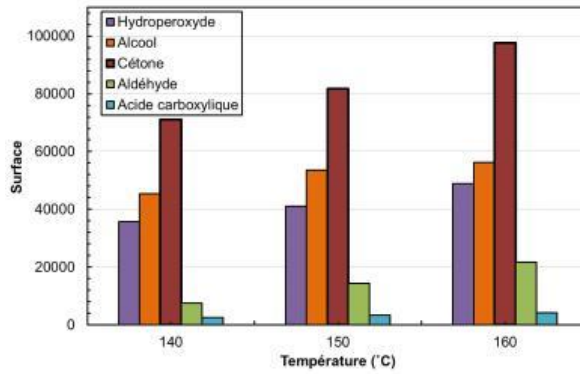


Figure III.3. 20 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide par CPG des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

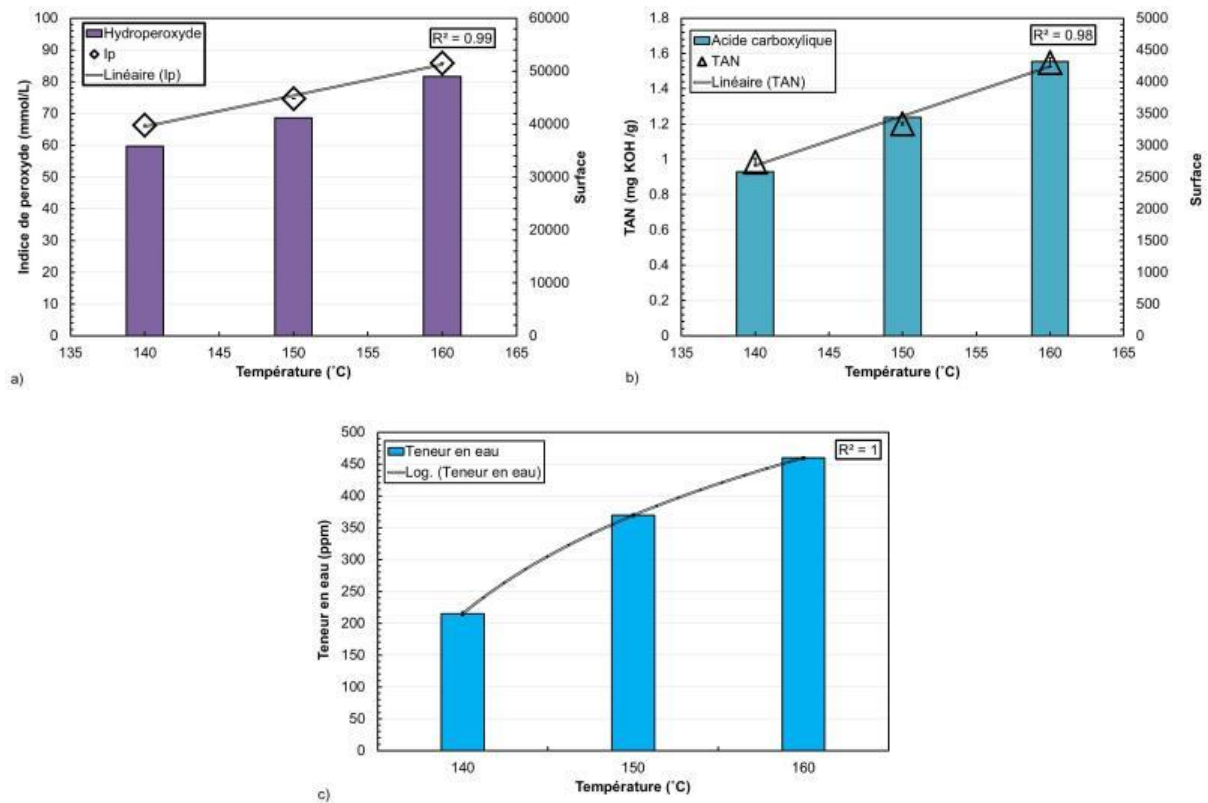


Figure III.3. 21 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde, b) du TAN c) de la quantité d'eau formée au cours de l'oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

III. 3.3. Mécanisme d'autoxydation du n-butylcyclohexane

III.3.3.1. Espèces formées

Les résultats des caractérisations de l'oxydation du BC en phase liquide dans les conditions d'essais étudiées, à savoir $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %, $T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa ont permis de mettre en évidence différents produits d'oxydation.

Dans l'ensemble, les résultats ont montré que la quantité de produits d'oxydation formés augmentait avec l'avancement de la réaction. De plus, la nature et les ratios de ces produits sont globalement équivalents quels que soient les paramètres considérés. (Figure III.3. 22)

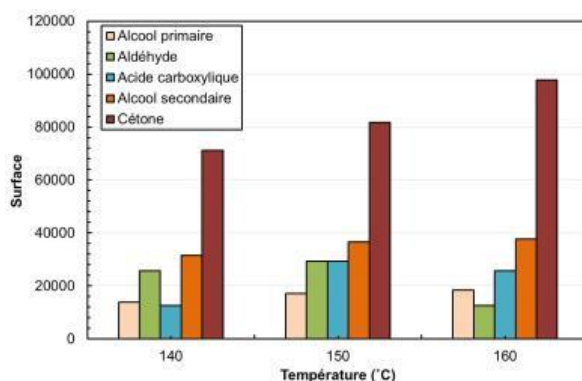


Figure III.3. 22 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide par CPG des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{\max} = 10$ %, $P_{O_2} = 700$ kPa)

En phase gazeuse, le produit majoritaire est toujours le CO_2 , suivi, en termes de quantité de H_2 , CO , des alcènes puis des alcanes (C_2 à C_5). Ces derniers sont présents en très faibles quantités. Les autres produits identifiés sont le CH_4 ainsi que quelques molécules polaires telles que l'eau, le méthanol et l'acétone.

En phase liquide, les produits d'oxydation observés sont les hydroperoxydes, les alcools primaires et secondaires, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les molécules d'eau (Figure III.3. 13).

Comme indiqué précédemment, la quantité de tous les produits oxydés augmente mais les quantités d'alcools et de cétones croissent plus rapidement que les autres. Il est intéressant de noter que pour les faibles durées d'avancement ($\Delta P/P_{\max} = 2$ et 4 %), les alcools secondaires sont les plus formés. Ces molécules se sont « accumulées » avant d'être consommées pour produire les cétones. C'est pourquoi, par la suite, les quantités de cétones sont plus importantes. Un phénomène équivalent semble se produire pour les aldéhydes (Figure III.3. 23). Ce comportement se démarque de ce qui s'est passé avec les deux autres molécules modèles où les vitesses de production des cétones étaient largement supérieures à celles des alcools secondaires. Il n'y avait pas de phénomène « d'accumulation » de ces derniers.

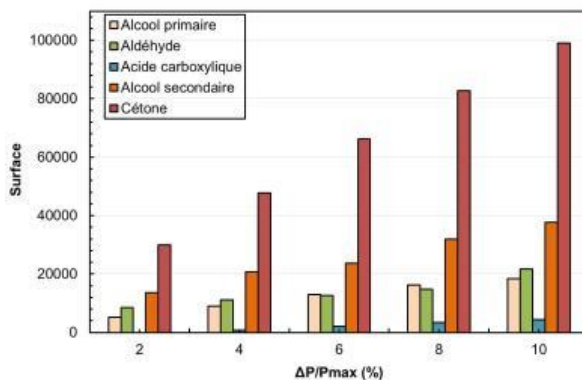


Figure III.3. 23 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation secondaires formés au cours de l'oxydation du BC ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Ainsi, de la même manière que pour les molécules modèles précédentes, il est possible de diviser les produits formés en trois classes :

- les hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 10 atomes comme le BC ;
- les autres produits avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10.

Compte tenu de la structure du BC, par ailleurs représentée sur la Figure III.3. 24 , la formation du radical alkyle R^{\bullet} est possible sur :

- 1 carbone primaire ;
- 8 carbones secondaires, dont 5 se trouvent sur le cycle de l'alcane et 3 sur la chaîne méthylée ;
- 1 carbone tertiaire.

La symétrie du BC induit la formation de 8 hydroperoxydes différents. En effet, huit pics, attribués aux hydroperoxydes, sont observés sur les Figure III.3. 11 et Figure III.3. 12.

La deuxième catégorie de produits oxydés caractérisés est celle des composés qui ont la même longueur de chaîne carbonée que le BC. En effet, une fois décomposés, les hydroperoxydes peuvent former des radicaux RO^{\bullet} et OH^{\bullet} , qui réagiront à leur tour pour former des alcools et de l'eau.

Ainsi, parmi les 8 hydroperoxydes formés :

- 1 conduira à la formation d'un alcool primaire, d'un aldéhyde puis d'un acide carboxylique ;
- 6 d'entre eux conduiront à la formation d'un alcool secondaire puis d'une cétone ;
- 1 conduira à la formation d'un alcool tertiaire.

Les butyl-cyclohexanal et acides butyl-cyclohexanoïques n'ont pas pu être détectés en CPG. Toutefois, les résultats d'analyse quantitative suggèrent leur présence dans la phase liquide.

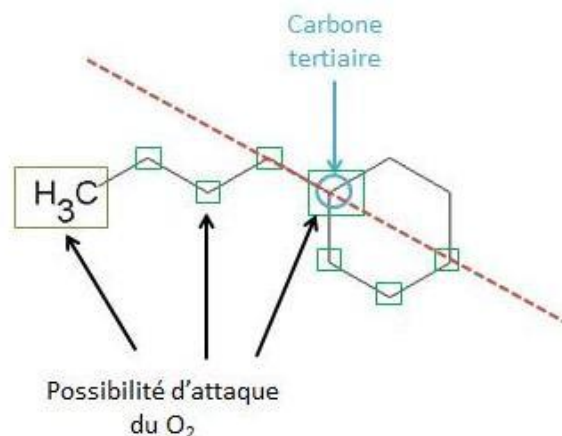


Figure III.3. 24 - Structure et possibilités d'attaque du dioxygène sur le BC

Les résultats d'analyse montrent que la quantité d'alcools secondaires est supérieure à celle des alcools primaires. Ceci a été mis en évidence en calculant le rapport des surfaces des alcools primaires sur celle des alcools secondaires en CPG. Les valeurs obtenues sont présentées dans le [Tableau III.3. 2](#).

Il est intéressant de noter que ce rapport varie très peu avec la température de réaction. En outre, si une probabilité équivalente de formation des radicaux alkyles à partir du BC était observée, 1/10, 8/10, 1/10 des alcools devraient être respectivement des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Ainsi, le rapport théorique des superficies des alcools primaire/secondaire attendu doit être de 0,125, les valeurs expérimentales obtenues sont très proches, elles sont comprises entre 0,12 et 0,14.

Il en est de même pour les alcools tertiaires, dont le rapport théorique par rapport aux autres alcools obtenus devrait être de 0,135. Les valeurs expérimentales obtenues sont très proches et sont comprise entre 0,11 et 0,13. ([Tableau III.3. 3](#))

Tableau III.3. 2 - Rapports entre les aires des pics CPG correspondant aux alcools primaires et aux alcools secondaires dans la phase liquide après oxydation du BC ($\Delta P/P_{max}=10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ratio	0,12	0,12	0,14

Tableau III.3. 3 - Rapports entre les aires des pics CPG correspondant aux alcools tertiaires et aux autres alcools obtenus dans la phase liquide après oxydation du BC ($\Delta P/P_{max}=10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ratio	0,11	0,12	0,13

En ce qui concerne les produits d'oxydation qui ont une chaîne carbonée plus courte que l'hydrocarbure initial, leur formation nécessite la rupture de la chaîne carbonée du BC. Sur les chromatogrammes liquides, on observe des alcanes, des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques avec toutes les longueurs de chaîne inférieures à 10 atomes de carbone. Les produits gazeux ont les mêmes caractéristiques et les atomes de carbone qu'ils contiennent proviennent bien entendu du BC.

Enfin il a été possible de caractériser par spectroscopie IRTF, le gel qui se dépose dans la phase liquide oxydée. Comme dans le cas du MTK C₁₂, les résultats ont montré la présence probable d'acides carboxyliques, mais d'autres espèces oxydées sont aussi possible. La faible teneur en acide dans la phase liquide incite à penser qu'ils ont majoritairement précipité²⁹ au fond du creuset.

III.3.3.2. Propositions de mécanismes

En se basant sur les mécanismes des molécules modèles établis précédemment, un schéma réactionnel de l'oxydation du BC a été proposé.

III.3.3.2.a. Formation des hydroperoxydes

La structure du BC présentée sur la Figure III.3. 24 implique la possibilité de former 8 hydroperoxydes. Ces derniers sont représentés ci-après (Figure III.3. 25).

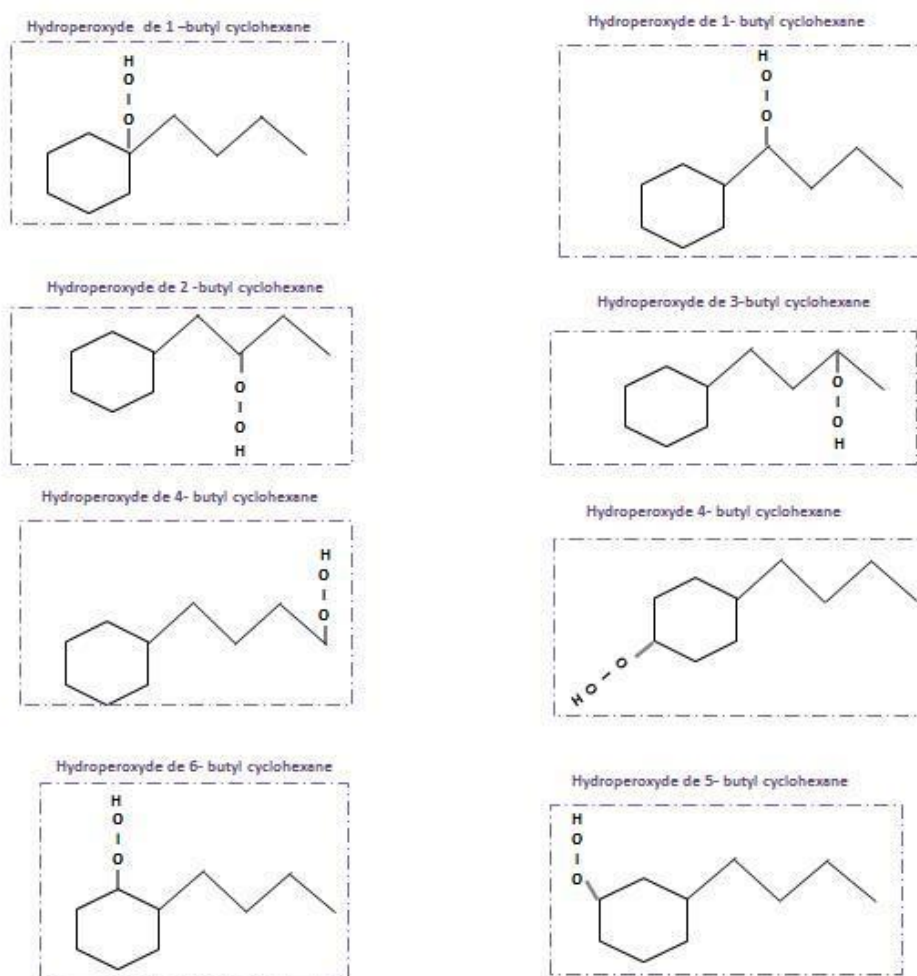


Figure III.3. 25 – Les 8 hydroperoxydes du n-butyl cyclohexane

III.3.3.2.b. Produits oxydés avec une chaîne carbonée de 10 atomes

Une fois formés, les hydroperoxydes se décomposeront en radicaux alcoxy et hydroxyle, par une réaction de scission, qui pourra par la suite aboutir à la formation de molécules d'alcools et d'eau (Figure III.3. 26), molécules observées au cours de l'analyse CPG.

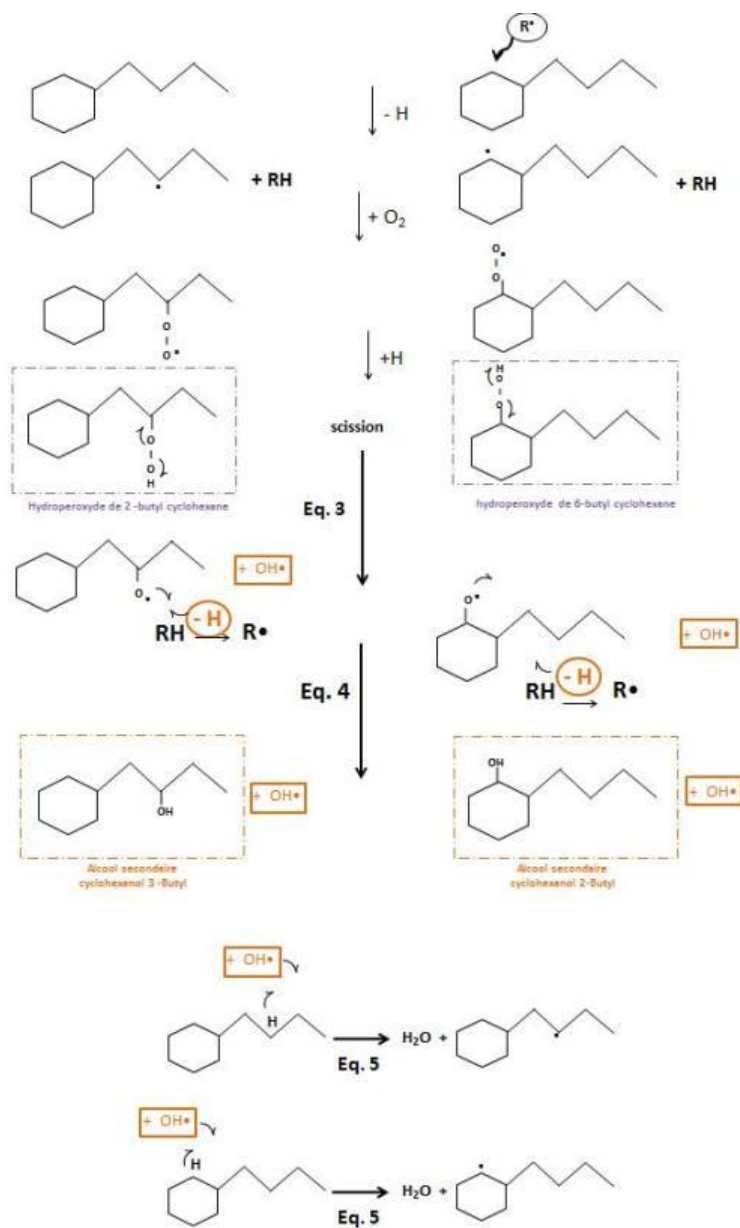


Figure III.3. 26 – Mécanisme de formation des molécules n-butyl-cyclohexanol

Ensuite, les alcools primaires et secondaires formés s'oxydent respectivement en aldéhydes et cétones. La formation de ces dernières peut provenir des deux mécanismes proposés sur la Figure III.3. 27 . Les acides carboxyliques proviennent de l'oxydation des aldéhydes selon le mécanisme proposé sur la Figure III.3. 28 - .

Il est intéressant de noter que les espèces oxydées issues de ce mécanisme présentent une température d'ébullition élevée, de l'ordre de 273 et 244 °C dans le cas des aldéhydes et des acides carboxyliques, respectivement. Comme énoncé auparavant, cela pourrait expliquer leur absence des chromatogrammes.

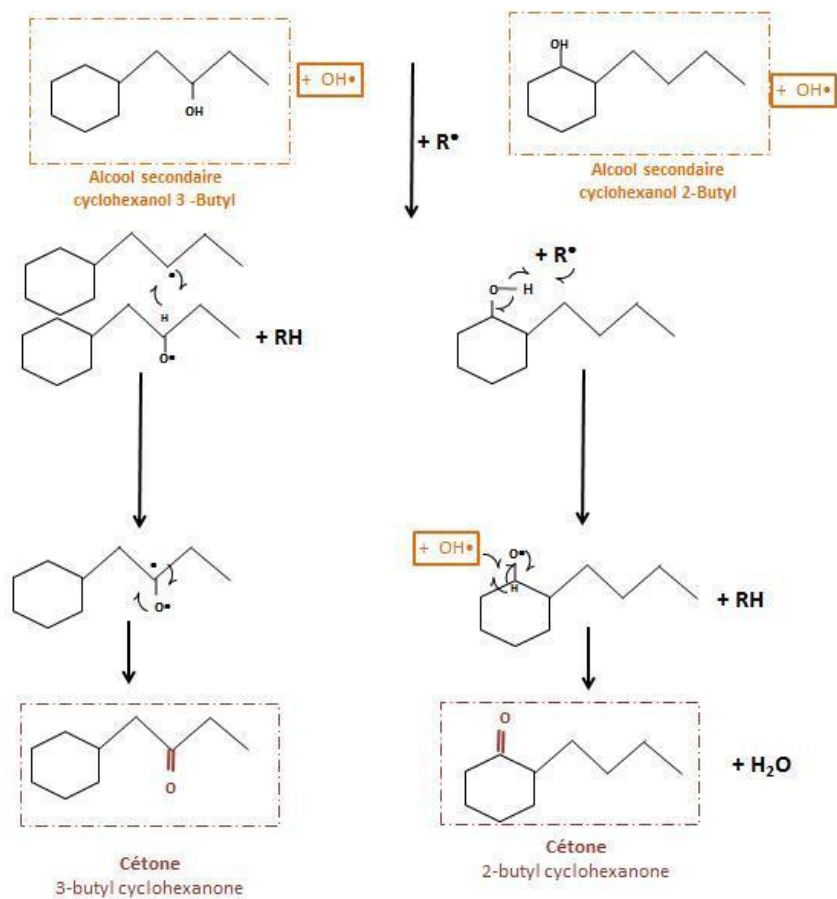


Figure III.3. 27 – Proposition de mécanisme de formation des molécules n-butyl-cyclohexanone

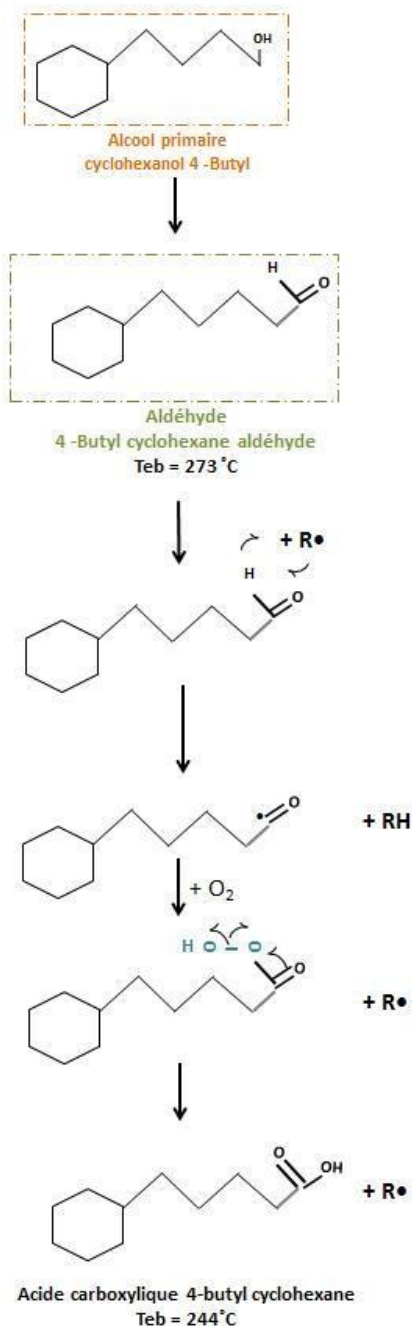


Figure III.3. 28 - Mécanisme de formation de l'acide carboxylique du n-butyl-cyclohexane

III.3.3.2.c. Produits oxydés avec une chaîne courte, < 10 atomes de carbone

Les résultats expérimentaux ont montré la présence de molécules avec des longueurs de chaîne plus courtes que la molécule de départ. Elles sont du type 2-cétones, aldéhydes et acides carboxyliques (Figure III.3. 11).

En utilisant le mécanisme de rupture de la chaîne hydrocarbonée du mécanisme de combustion

du 2-méthyl-heptane et de l'octane proposé par Sarathy et al.,¹¹ il a été possible d'établir les mécanismes à l'origine de ces molécules à chaîne courte.^{17, 19, 28, 30} Ils sont présentés sur la Figure III.3. 29. On retrouve les mêmes molécules observées expérimentalement.

On constate par ailleurs que la structure cyclique du BC ne conduit pas toujours au mécanisme de rupture de chaîne hydrocarbonée impliquant des molécules de taille plus courtes, comme observé dans le cas du n-dodécane. En effet, la position des hydroperoxydes sur les carbones du cycle induit une ouverture de cycle et non une rupture de chaîne. Cette ouverture du cycle engendre la formation de molécules de type dicétone. (Figure A.III.3. 8)

Aussi, est-il possible que ces molécules subissent par la suite une décomposition de Korcek, conduisant ainsi à la formation d'un acide carboxylique et un aldéhyde et/ou une cétone.

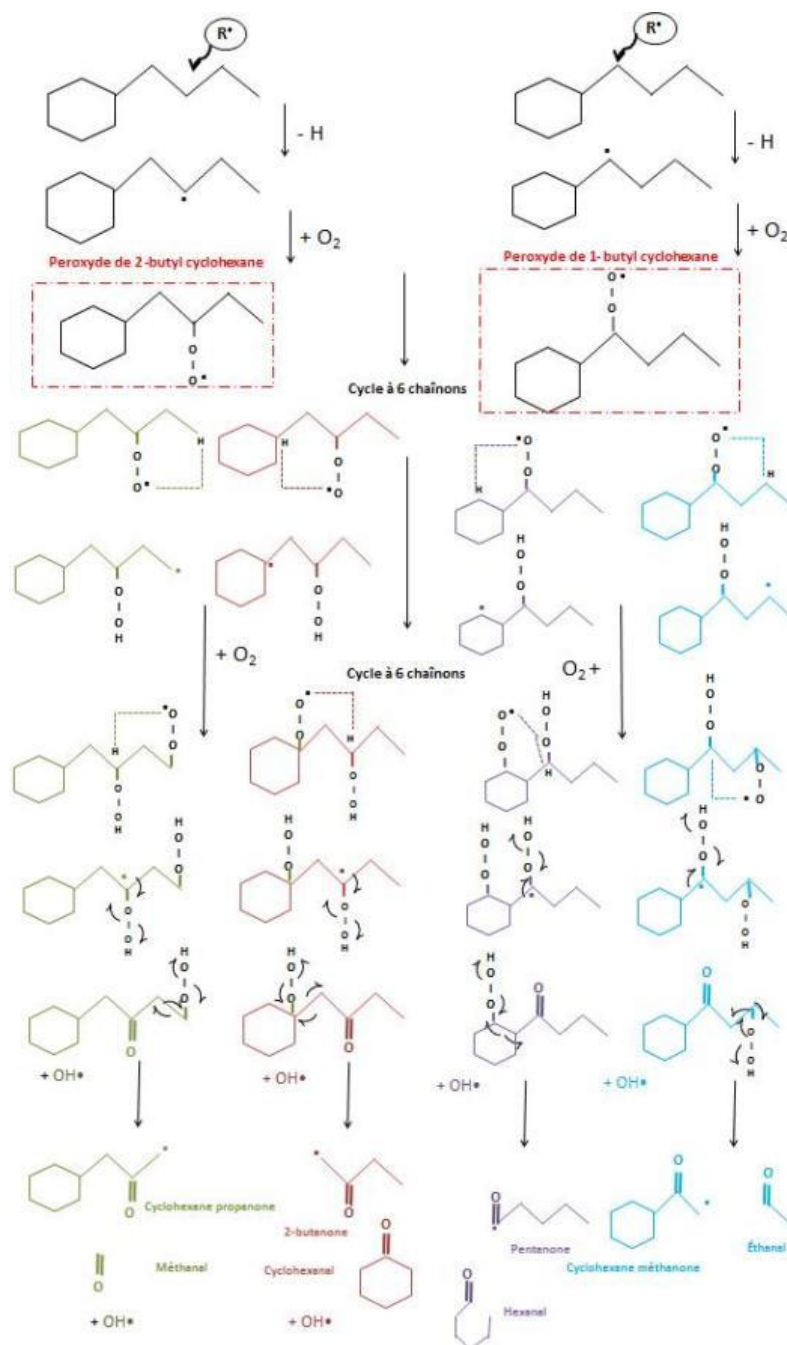


Figure III.3. 29 - Mécanismes de formation des cétones et des aldéhydes

III.3.3.2.d. Formation des produits gazeux

L'ensemble des produits gazeux obtenus sont identiques à ceux observés précédemment au cours de l'oxydation des molécules modèles précédents. Aussi, peut-on supposer que les mêmes mécanismes ont été mis en jeu. (cf. §III.1.4.2.d à f.).

III.2.3.e. Formation de H₂O

Bien que la quantité d'eau soit plus faible que dans le cas du n-dodécane, on constate que le radical OH[•] est souvent produit dans les mécanismes proposés précédemment, plus précisément lors de :

- la décomposition des hydroperoxydes ;
- l'oxydation des butyl-cyclohexanol et butyl -cyclohexanone (Figure III.3. 26 et Figure III.3. 27) ;
- l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques (Figure III.3. 28 -) ;
- la formation des produits oxydés plus courts (Figure III.3. 29).

On suppose que l'eau est formée par l'arrachement d'un hydrogène de la molécule initiale par un radical OH[•].

III.3.4. Cinétique de dégradation du n-butylcyclohexane

Comme dans les deux cas précédents, l'énergie d'activation Ea et le facteur pré-exponentiel A, ont été calculés avec l'équation suivante :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(C_{10}H_{20})t_{ind}}\right] = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(C_{10}H_{20})$: les nombres de moles de dioxygène et de n-butylcyclohexane consommées, exprimés en mole ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

Ainsi, à partir des temps d'induction obtenus expérimentalement et corrigés (Tableau III.3. 1), une droite représentant la constante k en fonction de la température (Figure III.3. 30) a été obtenue.

Ceci a permis de déterminer les constantes cinétiques de dégradation de la réaction d'oxydation du BC présentées dans le Tableau III.3. 4 pour chaque température d'essai avec $Ea = 131,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 2,36.10^{+13} \text{ s}^{-1}$.

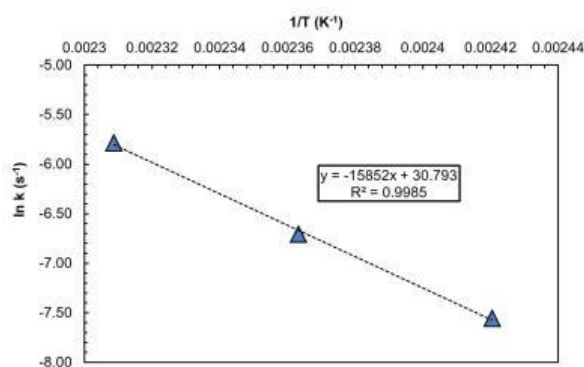


Figure III.3. 30 - Évolution des valeurs de k en fonction de la température, mesurées lors de l'oxydation du BC

Tableau III.3. 4 - Constantes cinétiques de l'oxydation du BC déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 131,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 2,36.10^{+13} \text{ s}^{-1}$

Température (°C)	140	150	160
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$5,23.10^{-4}$	$1,22.10^{-3}$	$3,08.10^{-3}$

Aussi, comme précédemment, à partir des valeurs d'Ip obtenues expérimentalement (Tableau A.III.3. 2), il a été possible de déterminer la constante de dissociation des hydroperoxydes k_2 , en utilisant le même raisonnement que dans la partie cinétique établie pour le n-dodécane.

La constante de cinétique de dissociation des hydroperoxydes calculée pour chaque température testée est indiquée dans le Tableau III.3. 5.

Tableau III.3. 5 - Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde dans le cas de l'oxydation du BC ($\Delta P/P_{\max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,72.10^{-3}$	$3,36.10^{-3}$	$4,35.10^{-3}$

III.3.5. Conclusion

La troisième molécule saturée étudiée est le n-butyl-cyclohexane(BC). Elle a été choisie pour modéliser la famille des alcanes cycliques qui représente 40 % des hydrocarbures d'un kérosène Jet A-1.

Les essais ont été réalisés à différents avancements ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10%) et à différentes températures ($T = 140$ à 160 °C) avec $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$.

Pour une valeur de $\Delta P/P_{\max} = 10 \%$, la conversion du BC est égale à $1,5 \%$, ce qui représente $0,04 \text{ mmol}$ alors que pour le dioxygène, la conversion est largement supérieure : $22,7 \%$, soit $0,19 \text{ mmol}$. Le rapport entre le O_2 et le BC, consommés, est de 5 pour 1. Le dioxygène ne réagit donc pas uniquement avec l'hydrocarbure initial mais aussi avec les produits formés au cours de la réaction.

Les différentes caractérisations mises en place ont permis d'identifier et de quantifier le H_2 , les oxydes de carbone (CO et CO_2), les alcanes et alcènes courts, l'eau mais surtout les hydroperoxydes, les alcools primaires et secondaires, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques (avec différentes longueurs de chaînes, égales ou inférieures à celle de la molécule initiale).

Une phase solide a été détectée sous la forme d'un gel. Son analyse par IRTF a révélé des fonctions chimiques : O-H, C=O, C-O. Il est donc constitué de molécules très oxydées.

Les espèces identifiées par CPG/SM ont montré une coupure de la chaîne carbonée mais aussi une ouverture du cycle avec la formation de dicétones. Les mécanismes pour expliquer toutes les espèces ont été proposés.

Enfin, les constantes cinétiques ont été calculées.

III .4. Conclusion générale sur l'oxydation des molécules alcanes

L'objectif de cette première partie était d'étudier le comportement en milieu oxydatif des alcanes linéaires, ramifiés et cycliques au travers des molécules modèles : n-dodécane, mélange MTK $n\text{-C}_{12}$ contenant majoritairement de l'heptane 2,2,4,6,6-pentaméthyl et n-butylcyclohexane. L'ensemble de ces familles représente 80 % des hydrocarbures et même s'il n'est pas possible de résumer l'ensemble du comportement des hydrocarbures du Jet A-1 à ces trois seuls produits, il devrait permettre d'identifier des tendances fortes. Pour qu'une comparaison soit possible, chacune de ces molécules a été évalué dans les mêmes conditions pour de faibles valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation ($\Delta P/P_{\max} = 0$ à 10 %) et à différentes températures ($T = 140$ à 160 °C) et $P_{O_2} = 700$ kPa.

Pour les trois hydrocarbures, la consommation de dioxygène est largement supérieure à celle des hydrocarbures de départ, au moins d'un rapport 5 et ceci pour toute la gamme des $\Delta P/P_{\max}$ allant de 2 à 10 % (Tableau III.4. 1). Cela indique clairement que :

- le dioxygène réagit avec les produits d'oxydation, et ceci de manière importante ;
- les réactions compétitives à celle consommant l'hydrocarbure de départ démarrent très rapidement.

Tableau III.4. 1 -Taux de conversion et nombre de moles consommées de dioxygène et des hydrocarbures modèles ($\Delta P/P_{\max} = 10$ % et $T = 160$ °C)

	% de conversion	Nombre de moles consommées
n-C₁₂H₂₄	1,6	0,38
O₂	23,0	1,84
MTK C₁₂	1,5	0,38
O₂	36,3	2,91
BC	1,5	0,39
O₂	22,7	1,83

Les valeurs des périodes d'induction sont intéressantes car elles sont révélatrices de la sensibilité à l'oxydation des hydrocarbures (Tableau III.4. 2). À 140 °C, le degré de « ramification » des molécules semble être un indicateur de sa réactivité. Ainsi, le MTK C₁₂ a la période d'induction la plus courte et le n-dodécane la plus longue avec un écart en temps assez important. L'augmentation de la température réduit fortement la période d'induction mais réduit dans le même temps, les écarts entre les molécules.

Tableau III.4. 2- Périodes d'induction corrigées(en minutes) pour les différents hydrocarbures ($T = 140$ à 160 °C, $\Delta P/P_{\max} = 10$ %)

	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	208	77	33
MTK C₁₂	180	73	30
BC	192	67	26

Dans l'ensemble, les molécules formées au cours de l'oxydation sont similaires pour les trois hydrocarbures : hydroperoxydes, alcools, cétones, aldéhydes et acides carboxyliques. Les produits d'oxydation ont, majoritairement, le même nombre d'atomes de carbone que la molécule initiale. Toutefois et, systématiquement, des molécules plus petites ont été formées et sont issues d'une rupture de la chaîne carbonée. La ramification des hydrocarbures initiaux va avoir un impact sur la taille de ces molécules. En effet, alors que pour le n-dodécane, les molécules dites « courtes » vont avoir toutes les longueurs de chaîne possibles, l'oxydation du MTK C₁₂ va conduire à la formation de molécules légères en plus grandes quantités. En témoigne, le pourcentage volumique de gaz formé dans le cas du MTK C₁₂ qui est 10 fois plus élevé à celui du n-dodécane.

En phase gazeuse, en plus des molécules carbonées oxydées, il faut noter la présence d'eau, d'hydrogène, de mono-oxyde de carbone mais surtout de dioxyde de carbone. Ces deux derniers produits sont liés à la présence des hydrocarbures formés, autres que les molécules initiales, bien sûr.

La structure linéaire, ramifiée ou cyclique de la molécule de départ a un impact prépondérant sur la nature et la quantité des produits d'oxydation secondaires formés. Le nombre d'atomes de carbone primaires, secondaires voire tertiaires détermine le type d'alcools formés. Typiquement, si une molécule présente plusieurs carbones secondaires, alors les alcools secondaires et les cétones seront majoritairement formés. En revanche, si elle présente plusieurs carbones primaires, alors ce seront les alcools primaires, les aldéhydes et les acides carboxyliques qui seront majoritairement formés. Les rapports alcools secondaires/primaires statistiques ont retrouvés expérimentalement, ce qui signifie que toutes les réactions sont équiprobables et qu'il n'y a pas d'espèce préférentiellement formée.

Les teneurs en hydroperoxydes, acides et eau semblent être liées (Tableau III.4. 3). Quand il y a beaucoup d'hydroperoxydes dans la solution, la teneur en acides est faible mais celle en eau est élevée. C'est le cas pour le n-C₁₂H₂₆ et le BC. C'est exactement le contraire pour le MTK C₁₂. L'acidité plus importante pour cette dernière molécule peut s'expliquer par le nombre important de carbone primaire. Le lien hydroperoxyde/eau n'apparaît pas clairement.

Tableau III.4. 3 - Valeurs d'hydroperoxyde, de TAN, d'eau mesurées ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et de $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$)

	Hydroperoxyde (mmol/L)	TAN (mg KOH/g)	Eau (ppm)
n-C₁₂H₂₆	86,8	1,8	426,9
MTK C₁₂	38,9	5,98	148,6
BC	85,8	1,55	459,4

Quelques gouttelettes de « gel » ont été obtenues après essais pour les MTK C₁₂ et BC. Les fonctions chimiques identifiées par IRTF sont caractéristiques de produits oxydés. Il pourrait s'agir déjà de produits secondaires qui auraient précipités. Mais, il est aussi évident que les produits oxydés comme les cétones et les acides carboxyliques peuvent être « réoxydés ». Ceci est d'autant plus probable que la chaîne carbonée est longue. Cela pourrait conduire à des esters, des lactones, des furanones... Ces molécules précipitant pourraient être des précurseurs de dépôt.

Ensuite, l'étude cinétique a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentielle (Tableau III.4. 4) et donc d'en déduire la valeur de la constante de vitesse globale de la réaction d'oxydation pour les 3 molécules modèles (Tableau III.4. 5).

Les valeurs d'énergie d'activation calculées sont assez proches les unes des autres, notamment pour les deux alcanes. L'écart observé avec le BC est peut-être lié à la présence du cycle carboné.—Les facteurs pré-exponentiels calculés présentent également des ordres de grandeurs relativement proches. Au final, cela explique pourquoi les t_{ind} de ces trois molécules sont équivalents.

Enfin, il a été possible de calculer la constante de dissociation la réaction de dissociation des hydroperoxydes. Même si les deux constantes, k et k_2 , ont des ordres de grandeur équivalents, k_2 est significativement supérieure (Tableau III.4. 6). Cet écart pourrait indiquer que la réaction de dissociation des hydroperoxydes ne « gouverne » pas la réaction globale d'oxydation.

Tableau III.4. 4 - Valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et facteur préexponentiel (A) des réactions d'oxydation du $n-C_{12}H_{26}$, MTK C_{12} et BC ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et de $T = 140$ à 160 °C)

	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
n-C₁₂H₂₄	128,79	2,86.10 ⁺¹²
MTK C₁₂	128,36	1,42.10 ⁺¹³
BC	131,79	2,36.10 ⁺¹³

Tableau III.4. 5 - valeurs des constantes de vitesses globales des réactions d'oxydation du $n-C_{12}H_{26}$, MTK C_{12} et BC ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et de $T = 140$ à 160 °C)

k	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	1,49.10 ⁻⁴	3,61.10 ⁻⁴	8,39.10 ⁻⁴
MTK C₁₂	8,63.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻³	4,85.10 ⁻³
BC	5,23.10 ⁻⁴	1,22.10 ⁻³	3,08.10 ⁻³

Tableau III.4. 6 - Valeurs des constantes de vitesses de dissociation des hydroperoxydes pour les réactions d'oxydation du $n-C_{12}H_{26}$, MTK C_{12} et BC ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et de $T = 140$ à 160 °C)

k₂	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	3,10.10 ⁻⁴	5,50.10 ⁻⁴	9,96.10 ⁻⁴
MTK C₁₂	3,79.10 ⁻³	7,48.10 ⁻³	1,81.10 ⁻²
BC	1,72.10 ⁻³	3,36.10 ⁻³	4,35.10 ⁻³

Références bibliographiques du chapitre III

1. Reddy K. T., Cernansky N. P., *Modified Reaction Mechanism of Aerated n –Dodecane Liquid Flowing over Heated Metal Tubes*, Energy & Fuels, 1988, 2, 205-213.
2. Sicard, M.; Boulicault, J.; Coulon, K.; Thomasset, C.; Ancelle, J.; Raepsaet, B.; and Ser, F. *Oxidation stability of jet fuel model molecules evaluated by rapid small scale oxidation tests*, The 13th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels, IASH 2013.
3. Boss B. D., Hazlett R. N., *Oxidation of hydrocarbons in the liquid phase: n-dodecane in a borosilicate glass chamber at 200°C*, Canadian Journal of Chemistry, 1969, 47, 4175-4182.
4. Blin-Simiand N., Jorand F., Sahetchian K., *Hydroperoxides With Zero, One, Two or More Carbonyl Groups Formed During the Oxidation of N-Dodecane*, Combustion and Flame, 2001, 126, 1524–1532.
5. West Z.J., Zabarnick S., Striebich R.C., *Determination of Hydroperoxides in Jet Fuel via Reaction with Triphenylphosphine*, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 3377-3383
6. Wiklund P., Karlsson C., Levin M., *Determination of Hydroperoxide Content in Complex Hydrocarbon Mixtures by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Analytical Sciences, 2009, 25, 431-436
7. Edwards T., Zabarnick S., *Supercritical Fuel Deposition Mechanisms*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 12, 1993, 3117-3122.
8. Pfaendtner J., Broadbelt L. J., *Mechanistic Modeling of Lubricant Degradation. 2. The Autoxidation of Decane and Octane*, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 2897-2904.
9. Heneghan S. P., Zabarnick S., *Oxidation of jet fuels and the formation of Deposits*, Fuel, 1994, 73, p.1.
10. Zabarnick S., *Chemical Kinetic Modeling of Jet Fuel Autoxidation and Antioxidant Chemistry*, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1012-1017.
11. Sarathy S.M., Westbrook C.K, Mehl M., Pitz W.J., Togbe C., Dagaut P., Wang H. ,Oehlschlaeger M.A. , Niemann U., Seshadri K. , Veloo P.S. , Ji C. , Egolfopoulos F.N. , Lu T., *Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20*, Combustion and Flame, 2011, 158, 2338–2357
12. Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., *High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso-Octane*, Combustion Science and Technology, 1994, 95, 233-260
13. Osmont A., Catoire L., Gokalp I., Swihart M.T., *Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters*, Energy & Fuels 2007, 21, 2027-2032
14. Jensen R. K., Korcek S., Mahoney L. R., Zinbo M., *Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from n-Hexadecane Autoxidation at 120-180 °C*, Journal of the American Chemical Society, 1979 ,101,25 ,7574-7584.
15. Jalan A., Alecu I. M., Meana-Pañeda R., Aguilera-Iparraguirre J., Yang K. R., Merchant S. S., Truhlar D. G., Green W. H., *New Pathways for Formation of Acids and Carbonyl Products in Low- Temperature Oxidation: The Korcek Decomposition of γ -Ketohydroperoxides*, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11100–11114.
16. Bugler J., Rodriguez A., Herbinet O., Battin-Leclerc F., Togbé C., Dayma G., Dagaut D., Curran H.J., *An experimental and modelling study of n -pentane oxidation in two jet-stirred reactors: The importance of pressure-dependent kinetics and new reaction pathways*, Proceedings of the Combustion Institute 000 (2016) 1–8
17. Wang Z., Mohamed S.Y., Zhang L., Moshhammer K., Popolan-Vaida D.M., Shankar V.S.B., Lucassen A., Ruwe L., Hansen N., Dagaut P., Sarathy S.M., *New insights into the low-temperature oxidation of 2-methylhexane*, Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36, 373–382.

18. Wang Z., Chen B., Moshhammer K., Popolan-Vaida D.M., Sioud S., Shankar V.S.B., Vuilleumier D., Tao T., Ruwe L., Bräuer E., Hansen N., Dagaut P., Kohse-Höinghaus K., Raji M.A., S. Mani Sarathy S.M., n - Heptane cool flame chemistry: Unraveling intermediate species measured in a stirred reactor and motored engine, *Combustion and Flame*, 2018, 187, 199–216
19. Wang Z., Popolan-Vaida D.M., Chen B., Moshhammer K., Mohamed S.M., Wang H., Sioud S., . Raji M.A., Kohse-Hoinghaus K., Hansen N., Dagaut P., j, Leone S.R., Sarathy S.M., ,Unraveling the structure and chemical mechanisms of highly oxygenated intermediates in oxidation of organic compounds, *PNAS*, 2017,114 (50), 13102–13107
20. Marteau C. , Ruyffelaere F. , Aubry J.-M. , Penverne C. , Favier D., Nardello-Rataj V., Oxidative degradation of fragrant aldehydes, Autoxidation by molecular oxygen, *Tetrahedron*, 2013, 69, 2268-2275.
21. Heneghan S. P., Zabarnick S., Oxidation of jet fuels and the formation of Deposits, *Fuel*, 1994, 73, p.1
22. Dagaut P., Cathonnet M., Boetiner J.C., Gaillard F., Kinetic Modeling of Propane Oxidation, *Combustion Science and Technology*, 1987, 56, 23-03
23. Dagaut P., Cathonnet M., Kinetics of ethane oxidation in a high pressure jet-stirred reactor : experimental results, *J Chim Phys* , 1990, 87, 1173-1185
24. Bacha K., Ben-Amara A., Vannier A., Alves-Fortunato M., Nardin M., Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Fuels Measured by a PetroOxy Device and Characterization of Oxidation Products, *Energy Fuels*, 2015, 29, 4345–4355.
25. Heneghan S.P., SchulzW., Static Test of Jet Fuel Thermal and Oxidative Stability, *Journal of Propulsion and Power*,1993, 9, 1, 5-9.
26. BerdyshevE.V.,;Mass Spectrometry of Fatty Aldehydes; *Biochim Biophys Acta*. 2011 Nov; 1811(11): 680–693.
27. Chatelain K., Nicolle A., Ben Amara A.; Starck L., Catoire L., Structure–Reactivity Relationships in Fuel Stability: Experimental and Kinetic Modeling Study of Isoparaffin Autoxidation, *Energy Fuels* 2018, 32, 9415–9426.
28. Wang Z.,Zhang L., Moshhammer K., Popolan-Vaida D.M., Shankar V. S. B., Lucassen A., Hemken C., Taatjes C.A., Leone S.R., Kohse-Höinghaus K., Hansen N., Dagaut P., S.ManiSarathy S.M., Additional chain-branching pathways in the low temperature oxidation of branched alkanes, *Combustion and Flame*, 2016, 164, 386–396
29. Alves-Fortunato M., Ayoub E., Bacha K., Dalmazzone C., Fatty Acids Methyl Esters (FAME) autoxidation: New insights on insoluble deposit formation process in biofuels, *Fuel*, 2020,268, 117074
30. Natelson R.H., Oxidation of n-Butylcyclohexane in the Low Temperature Region, these de doctorat, , 2010, Drexel University

- Chapitre IV -

**Stabilité thermo-oxydative des molécules
aromatiques oxydées individuellement**

Introduction

Les molécules aromatiques constituent environ 20 % en volume de la composition du carburéacteur Jet A-1.

Comme pour les alcanes, différents types de structures, pouvant influencer le processus d'autoxydation, sont présents. On peut les classer en :

- mono-aromatiques (environ 15 %) ;
- di-aromatiques (environ 2 %).

Au cours de cette étude deux molécules aromatiques, le 1, 2, 4-triméthylbenzène, mono-aromatique, et le 1-méthyl-naphtalène, di-aromatique, seront étudiées.

Les mécanismes et les cinétiques de dégradation de ces hydrocarbures pourront ainsi être comparés. Ces expériences ont pour but de mettre en évidence l'influence de la structure des molécules aromatiques sur le comportement thermo-oxydatif.

Comme pour les molécules-modèles de type alcanes étudiées précédemment, les molécules modèles de type aromatiques ont été oxydées individuellement à l'aide du dispositif PetroOXY, pour différentes valeurs d'avancements ($\Delta P / P_{\max} = 2$ à 10 %) et à différentes températures (140 à 160°C).

L'analyse de chaque phase (gazeuse, liquide, voire solide) présente à l'issue d'un essai, à l'aide des mêmes techniques de caractérisations utilisées précédemment (cf. Chapitre III), permet d'identifier et de quantifier les produits d'oxydation. Ces résultats sont ensuite utilisés pour déduire les espèces formées en fonction du temps et établir le mécanisme d'oxydation ainsi que la cinétique de dégradation.

IV.1. Les mono-aromatiques : le 1, 2, 4-triméthylbenzène

Le 1, 2, 4-triméthylbenzène est l'un des trois isomères du triméthylbenzène. Cet hydrocarbure de structure aromatique et de formule brute C_9H_{12} a été choisi d'une part pour sa présence dans le kérosène Jet A-1 (0,72 à 0,99 % en masse) et d'autre part pour son point d'ébullition élevé (169 à 171 °C). Cette molécule-modèle sera nommée sous l'abréviation TMB tout au long de cette étude.

IV.1.1. Avancement de la réaction

IV. 1.1.1. Consommation des réactifs

Comme pour les molécules alcanes, les essais ont été réalisés avec une température et une pression initiale fixées (160 °C et 700 kPa, respectivement) et pour différentes valeurs d'avancement, soit $\Delta P/P_{\max} = 2, 4, 6, 8$ et 10 %.

La Figure IV.1. 1 montre l'évolution de la pression en fonction du temps pour différents avancements. On rappelle que celle-ci est la résultante de deux phénomènes antagonistes : la consommation de dioxygène et la production de gaz. La superposition des courbes montre une fois de plus la répétabilité des résultats, tout comme l'écart type calculé pour les temps d'induction donnés sur le Tableau A.IV.1. 1.

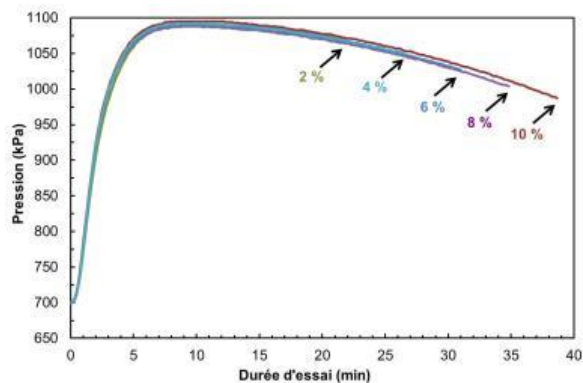


Figure IV.1. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du TMB avec le PetroOXY ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

L'évolution des temps d'induction, ainsi que les taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du TMB sont tracés en fonction de l'avancement sur la Figure IV.1. 2.

Le temps d'induction augmente de façon linéaire, allant jusqu'à 39 min à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$ (Figure IV.1. 2.a.) avec des écarts-types toujours inférieurs à 1% (Tableau A.IV.1. 1).

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$, soit après 22 min de réaction, le dioxygène et le TMB ont déjà été consommés à 7,2 % (0,58 mmoles) et 0,65 % (0,24 mmoles), respectivement (Figure IV.1. 2.b.). À $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$, la conversion du dioxygène a triplé (18,6 %, 1,45 mmoles) tandis que celle du TMB a été multipliée par 4 (2,98 %, 1,05 mmoles).

En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure IV.1. 2.b.), celui-ci double entre $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ à 10 % (0,08 à 0,16 %, respectivement) mais reste très faible, indiquant que la formation de produits gazeux est très limitée.

L'évolution des consommations du dioxygène et du TMB est tracée en fonction du temps d'induction sur la Figure IV.1. 3. Celles-ci augmentent de façon linéaire avec l'avancement de la réaction. L'ensemble des résultats indique que le dioxygène est le réactif consommé en majorité.

Toutefois, on constate sur la Figure IV.1. 3 qu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$, l'écart de consommation entre le dioxygène et le TMB, 1,45 et 1,05 mmoles respectivement, est significativement moins marqué que pour les autres molécules modèles. Cela implique que le dioxygène réagit majoritairement avec le TMB et nettement moins avec les autres produits d'oxydation.

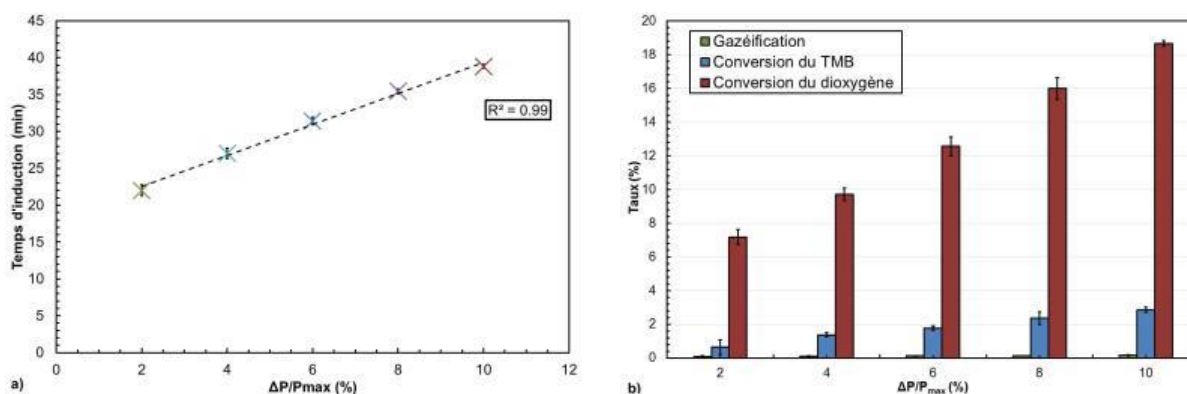


Figure IV.1. 2 - Évolution a) du temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du TMB et du dioxygène en fonction de l'avancement de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

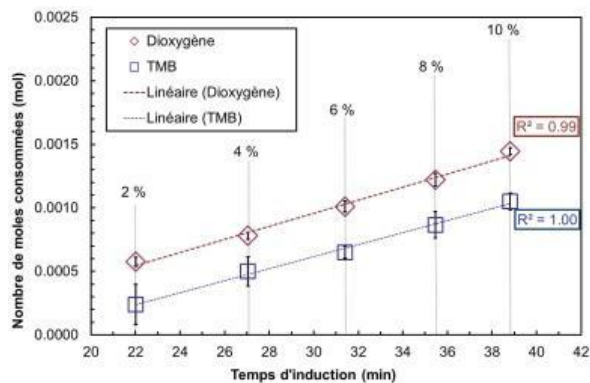


Figure IV.1.3 - Évolution des nombres de moles de dioxygène et de TMB consommées en fonction du temps d'induction lors de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

IV. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Dans un premier temps, l'analyse de la phase gazeuse a été réalisée par spectroscopie IRTF. Le spectre présenté sur la Figure IV.1. 4 montre l'apparition de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes. En effet, on identifie une bande de très faible intensité à 3763 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(\text{O-H})}$ caractéristique des alcools et des acides carboxylique, mais également la bande à 2746 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$ caractéristique des aldéhydes, ainsi que celle à 1746 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=O})}$, pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. De plus, la présence de la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=O})}$ à 2122 et 2184 cm^{-1} , révèle la formation de monoxyde de carbone. Par ailleurs, la présence des bandes de vibration $\nu_{(\text{C-H})}$ des groupes CH_2 et CH_3 à 2866 , 2934 , 2969 cm^{-1} ainsi qu'à 1377 et 1469 cm^{-1} indiquent la présence de chaînes carbonées, pouvant appartenir à la molécule initiale mais aussi aux molécules oxydées. Une bande de faible intensité est également observable entre 2986 et 3093 cm^{-1} . Elle est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$ du méthane.

L'intensité de toutes ces bandes augmente avec le degré d'avancement de la réaction.

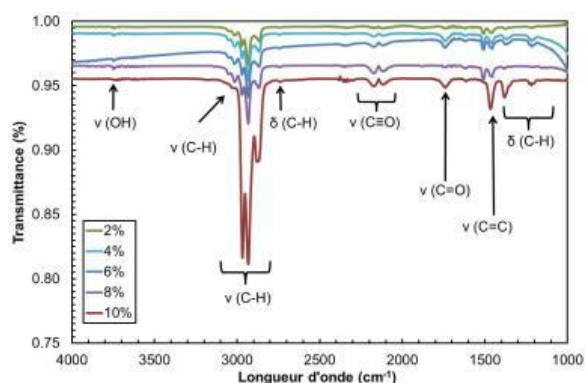


Figure IV.1.4 - Spectres IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

La phase gazeuse a ensuite été analysée par micro-CPG pour identifier plus spécifiquement les molécules formées. Les chromatogrammes donnant les produits de l'oxydation du TMB aux différents avancements sont regroupés sur la Figure IV.1. 5.

Ils indiquent la formation de H₂, CO₂, CO, CH₄, alcanes et alcènes, ainsi que des molécules polaires telles que l'eau, le formaldéhyde, l'éthanol, l'acétone, confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus en spectroscopie IRTF.

Les alcanes et alcènes identifiés ont une longueur de chaîne allant de C₂ à C₅. Les molécules de CO, CO₂, H₂O, H₂, formaldéhyde, éthanol et acétone se forment dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$. Ce résultat indique que les mécanismes à l'origine de leur formation sont mis en place très rapidement. Les autres composés hydrocarbonés sont détectés à partir de $\Delta P/P_{\max} = 4\%$, puis produits de manière significative plus tardivement ($\Delta P/P_{\max} = 8$ et 10%).

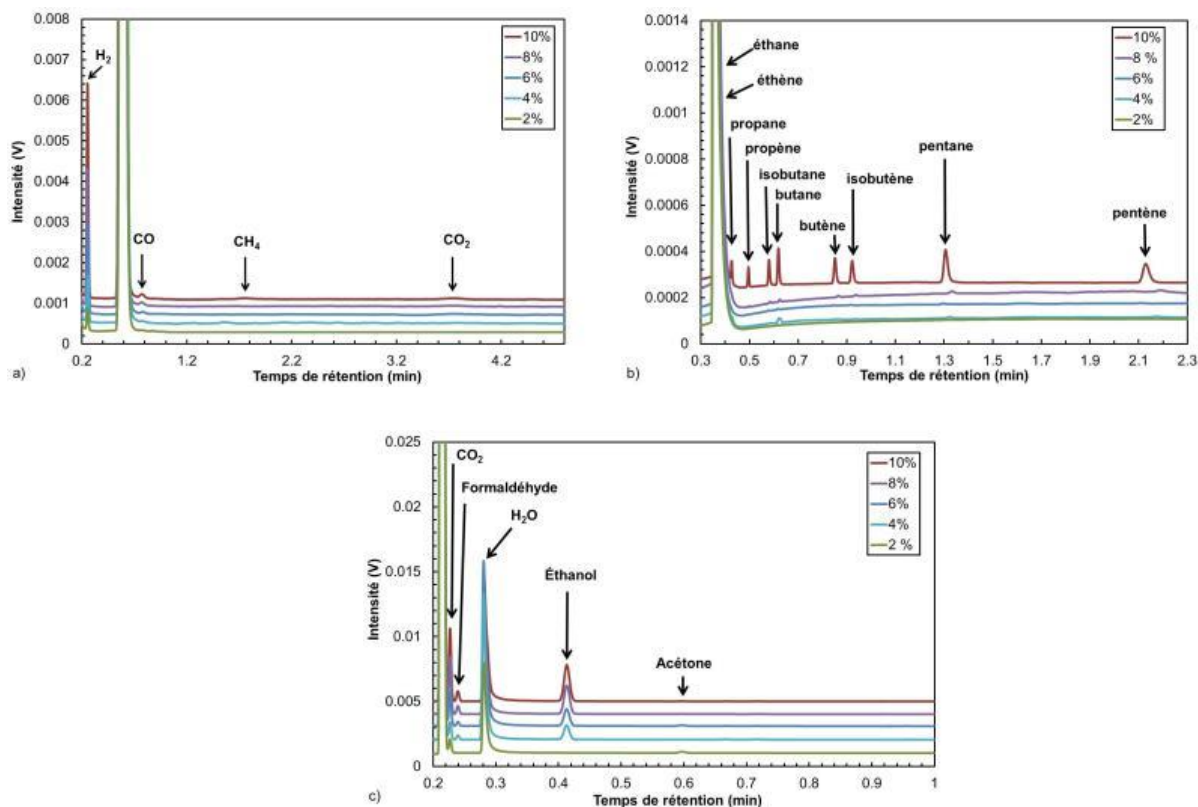


Figure IV.1. 5 - Chromatogrammes obtenus par micro-CPG de la phase gazeuse avec différentes colonnes d'analyse a) CO_x b) Al₂O₃ et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

Les volumes des espèces gazeuses détectées sur les colonnes CO_x et Al₂O₃ ont été quantifiés. Les résultats, donnés sur la Figure IV.1. 6, montrent que la quantité d'espèces gazeuses formées augmente avec l'avancement de la réaction même si cette production reste faible. Le CO₂ est le gaz formé en majorité et sa quantité augmente de façon linéaire entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10% .

Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : CH₄, H₂, les alcanes, CO et les alcènes. Les alcanes sont en quantité plus importante que le CH₄ à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, puis le ratio s'inverse à partir de $\Delta P/P_{\max} = 4\%$.

Le H₂ et le CO augmentent de façon linéaire avec l'avancement de la réaction, toutefois la quantité de H₂ reste toujours 2 fois supérieure à celle du CO.

Les alcènes sont présents en quantité plus faible, ils sont présent dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, et leur quantité double à $\Delta P/P_{\max} = 6\%$, puis augmente progressivement jusqu'à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$.

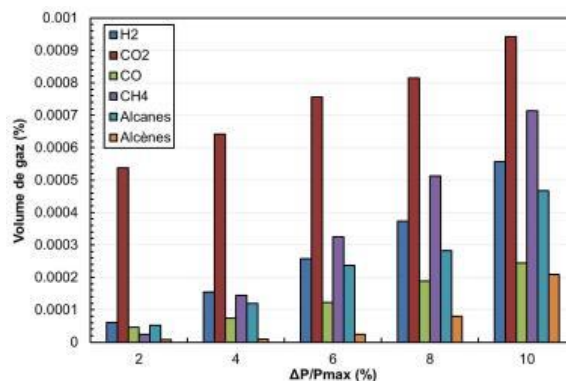


Figure IV.1. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse obtenus par micro-CPG au cours de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

IV. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

Dans un premier temps, la phase liquide a été analysée par CES (Figure IV.1. 7) et CLHP (Figure IV.1. 8).

Les chromatogrammes CES de la Figure IV.1. 7.a. obtenus avec un détecteur IR, montrent un pic de forte intensité à 15,5 min qui correspond aux molécules de tailles identiques à celle du TMB.

Un pic d'intensité moyenne est détectable à 14,4 min, ainsi que deux autres pics de très faibles intensités à 13,8 et 15,2 min, indiquant la présence de molécules dont la longueur de chaîne est plus élevée que celle du TMB. Enfin un dernier pic est observable à 18 min révélant la présence de molécules de taille plus petite que celle du TMB. Ces résultats sont confirmés par le détecteur UV (Figure IV.1. 7.b.), avec la présence de pics à 13,6, 14,1 et 14,6 min.

Les chromatogrammes CLHP (Figure IV.1. 8) montrent la présence de plusieurs pics entre 1 et 9 min dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction. Ce résultat indique la formation importante de molécules polaires dans la phase liquide du TMB oxydé.

De plus, on observe entre 9 et 12 min plusieurs pics correspondant à des molécules de taille similaire à celle du TMB. Il est possible d'associer ces molécules à des produits oxydés, dans la mesure où leur intensité augmente avec l'avancement de la réaction.

Ainsi, en corrélant les données de la Figure IV.1. 7 et de la Figure IV.1. 8, il est possible de déduire que la majorité des produits d'oxydation formés sont de dimensions supérieure ou égale à celle du TMB.

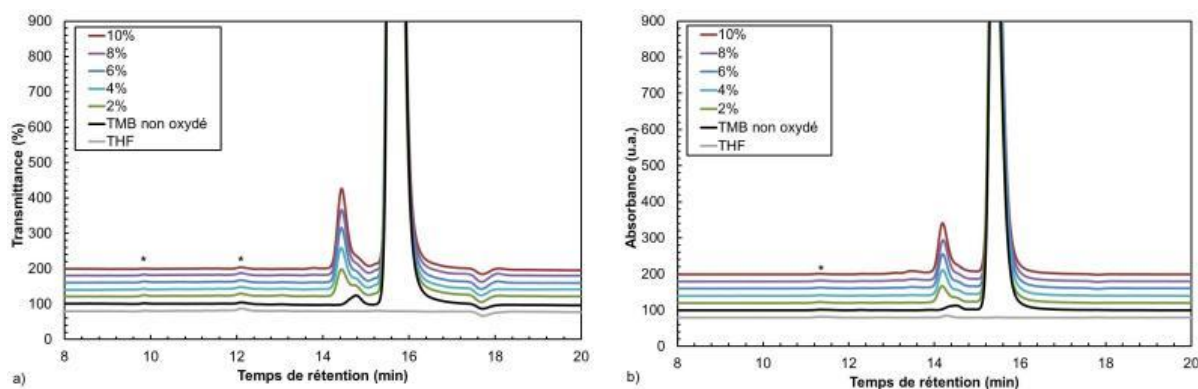


Figure IV.1. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV de la phase liquide du TMB initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

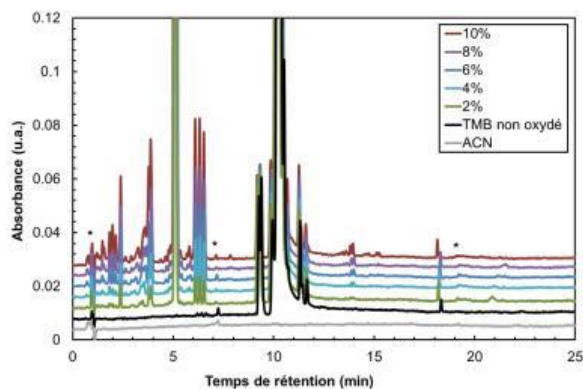


Figure IV.1. 8 - Chromatogramme CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du TMB initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

La phase liquide a ensuite été analysée par spectroscopie IRTF. Sur la Figure IV.1. 9 sont comparés les spectres du TMB avant et après oxydation à différents avancements.

Les résultats d'analyses indiquent, comme pour la phase gazeuse, la présence de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes.

En effet, sur la Figure IV.1. 9.a. on identifie le pic à 3478 cm^{-1} de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{O-H})}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques, ainsi que la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=O})}$ à 1737 cm^{-1} pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. Le massif compris entre 2700 et 3000 cm^{-1} , pouvant être attribué aux vibrations d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$, ainsi que la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=C})}$ à 1622 cm^{-1} indiquent la présence de molécules aromatiques. De plus, plusieurs pics pouvant être associés aux molécules aromatiques sont observables entre 600 et 2000 cm^{-1} (Figure IV.1. 9.b.).

En effet, des bandes de déformation $\delta_{(\text{C-H})}$ à 1351 , 1453 et 1506 cm^{-1} , caractéristiques du groupe CH_3 , ainsi que celles à 874 , 1000 , 1018 , 1035 , 1127 , et 1155 cm^{-1} , caractéristique du groupe CH_2 , sont également visibles sur tous les spectres avant et après oxydation. On observe par ailleurs des bandes de déformation $\delta_{(\text{C=C})}$ et $\delta_{(\text{C-H})}$ à 703 et 805 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux molécules aromatiques. L'ensemble de ces bandes est visible sur le spectre avant et après oxydation et elles sont donc associées au TMB et à ses produits d'oxydation.

Sur la Figure IV.1. 9.b., d'autres bandes de déformation caractéristiques de produits d'oxydation sont observables. En effet, il est possible d'attribuer la bande de déformation $\delta_{(\text{OH})}$ à 1334 cm^{-1} , ainsi que les deux vibrations d'élongation $\nu_{(\text{C-O})}$ à 1212 et 1231 cm^{-1} , aux molécules de type alcool et acide carboxylique.

Enfin, une bande supplémentaire à 813 cm^{-1} , absente dans le TMB non oxydé, est observable. Il a été difficile de l'attribuer à un groupe en particulier, toutefois, compte tenu de sa longueur d'onde, il est possible de l'associer à un groupement fonctionnel substitué sur la molécule aromatique.

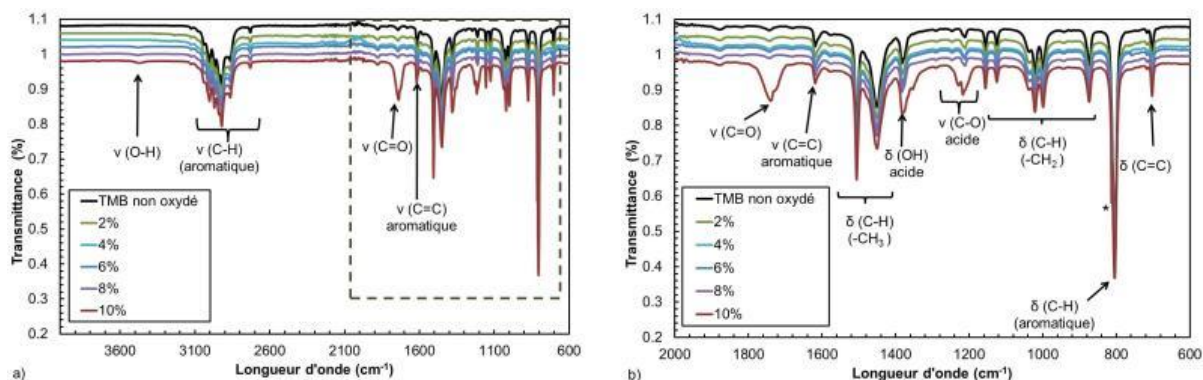


Figure IV.1. 9 - Spectres IRTF de la phase liquide obtenus pour le TMB initial et après son oxydation à différents avancements a) entre 600 et 4000 cm^{-1} et b) entre 600 et 2000 cm^{-1} ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

L'analyse de la phase liquide a été complétée par CPG afin de caractériser les produits d'oxydation du TMB.

Le chromatogramme de la Figure IV.1. 10 montre une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements et indique que leurs temps de rétention sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et que leur intensité augmente. Cela indique que les mêmes produits d'oxydation sont formés pendant tout le processus d'oxydation et que leur quantité augmente avec la durée de la réaction. Cela implique que les mécanismes réactionnels mis en jeu sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et que la quantité de molécules oxydées produites augmente avec la réaction d'oxydation.

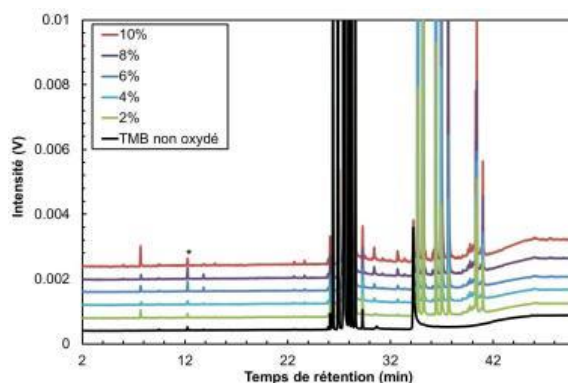


Figure IV.1. 10 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du TMB à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

L'identification des différentes espèces présentes dans la phase liquide a été obtenue par CPG/SM. (Figure IV.1. 11)

Sur cette figure, pour des temps de rétention inférieurs à 25 min (Figure IV.1. 11 Figure IV.1. 11.a.), très peu de pics sont observés, à l'exception de celui de l'acétone. Entre 26 et 30 min (Figure IV.1. 11.b.), on observe le pic représentant le TMB non oxydé à 27,3 min, ainsi qu'un massif de pics déjà présent initialement, représentant les impuretés du TMB (pureté du TMB = 98 %). Il s'agit des molécules numérotées de 1 à 11, présentant des masses molaires comprises entre 120 et 134 g/mol. On note par ailleurs, la présence de molécules de type méthyl benzaldéhyde ($M = 120\text{ g/mol}$) ainsi que des diméthyl phénols ($M = 122\text{ g/mol}$).

Sur la Figure IV.1. 11.c., sont principalement détectés deux types de composés : des aldéhydes et des alcools. En effet, 5 nouveaux pics sont observés. Trois d'entre eux ont pu être attribués aux molécules de type diméthyl-benzaldéhyde et deux autres aux composés phényl-méthanol, présentant des masses molaires de 134 et 136 g/mol, respectivement. Il est à noter que d'autres pics d'intensité beaucoup plus faible ont également pu être attribués aux éthyl-benzaldéhydes ($M = 134$ g/mol).

Enfin, sur la Figure IV.1. 11.d., on observe la présence d'acide diméthyl-benzoïque ($M = 150$ g/mol), par un pic de très faible intensité, ainsi que 3 pics de forte intensité entre 40 et 41 min correspondant à des produits présentant chacun une masse molaire de 152 g/mol. Il s'agit probablement des espèces hydroperoxydes.

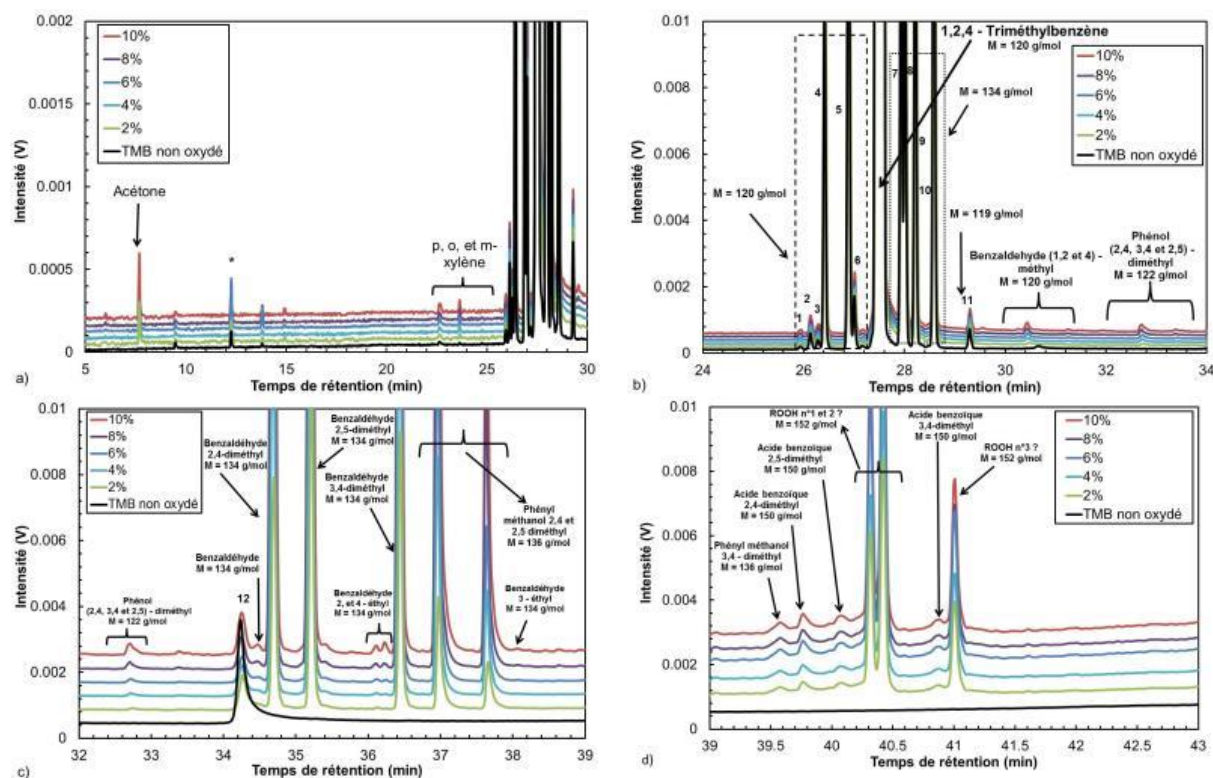


Figure IV.1. 11 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide avant et après oxydation du TMB à différents avancements ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes.

L'identification des produits a été réalisée par spectrométrie de masse, avec :

1 : propyl benzène ; 2 : 1-éthyl-3 méthyl benzène ; 3 : isopropyl benzène ; 4 : 1, 2, 3 triméthylbenzène ; 5 : benzène 1-éthyl-2-méthyl ; 6 : 1-éthyl-4-méthyl benzène ; 7 : (2-méthylpropyl) benzène ; 8 : (1-méthylpropyl) benzène ; 9 : 4-isopropyltoluène ; 10 : 1, 3, 5 triméthylbenzène ; 11 : indane ; 12 : dodécane

Afin de valider l'attribution des hydroperoxydes (Figure IV.1. 11 d.), une quantité de TPP a été ajoutée afin de les réduire en alcools. Ainsi, si l'intensité de leurs pics est réduite et que celle des molécules alcools est exacerbée, leur présence sera confirmée. C'est précisément ce qui est observé sur la Figure IV.1. 12 confirmant ainsi l'attribution des 3 pics de temps de rétention de 40 à 41 min aux hydroperoxydes benzènes.

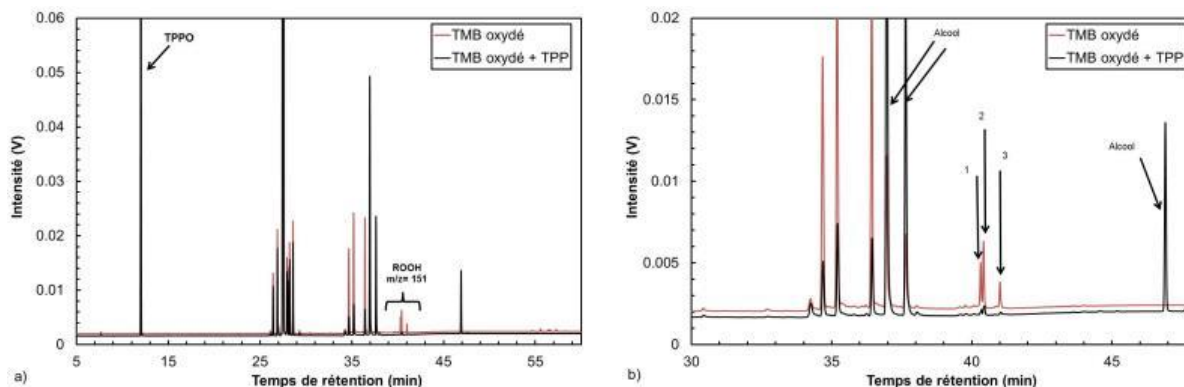


Figure IV.1. 12 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide entre a) 5 et 60 min, et b) 30 et 48 min, obtenus par CPG sans ajout et après ajout de TPP ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$)

Une analyse semi-quantitative a pu être réalisée par CPG, en comparant les surfaces des pics des différentes catégories de molécules oxydées identifiées. Les surfaces cumulées de chaque famille de composés ont été calculées en fonction des $\Delta P/P_{\text{max}}$. Elles sont représentées sur la Figure IV.1. 13. Celle-ci montre que la quantité de produits d'oxydation primaires (les hydroperoxydes) et secondaires, tels que les alcools benzéniques, les benzaldéhydes et les acides benzoïques, augmente linéairement avec l'avancement de la réaction. Les principaux produits sont les hydroperoxydes suivis des alcools benzéniques et des benzaldéhydes.

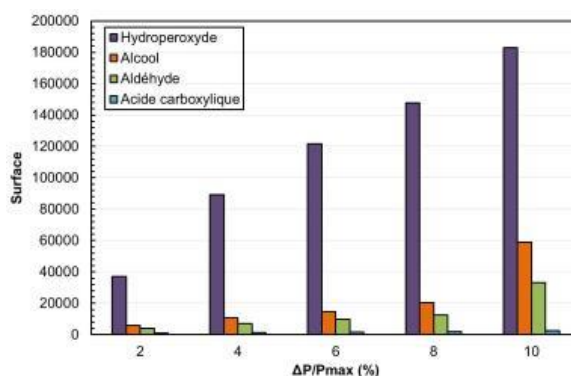


Figure IV.1. 13 - Suivi de l'évolution par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du TMB à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

Pour confirmer les résultats de la CPG, différents dosages chimiques ont été effectués. L'évolution de l'indice d'hydroperoxyde (I_p), du nombre total d'acidité (TAN) et de la teneur en eau est représentée sur la Figure IV.1. 14.

L'évolution de l' I_p est cohérente avec celle observée par CPG (Figure IV.1. 14. a) : la quantité d'hydroperoxydes augmente avec $\Delta P/P_{\text{max}}$. En effet, l' I_p augmente de façon linéaire et importante entre $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ et 10% de 45 à 135 mmol/L.

À l'inverse, la quantité d'acides est très faible à $\Delta P/P_{\text{max}} = 2\%$ (0,03 mg KOH/g), puis augmente progressivement jusqu'à $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$ (0,24 mg KOH/g). Il est possible d'associer les valeurs de TAN aux acides benzoïques formés, identifiés précédemment sur la Figure IV.1. 11.d.

En ce qui concerne la quantité d'eau produite, celle-ci augmente de façon linéaire et importante entre $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ et 10% (508 à 1780 ppm). La teneur initiale en eau dans le TMB est de 120 ppm.

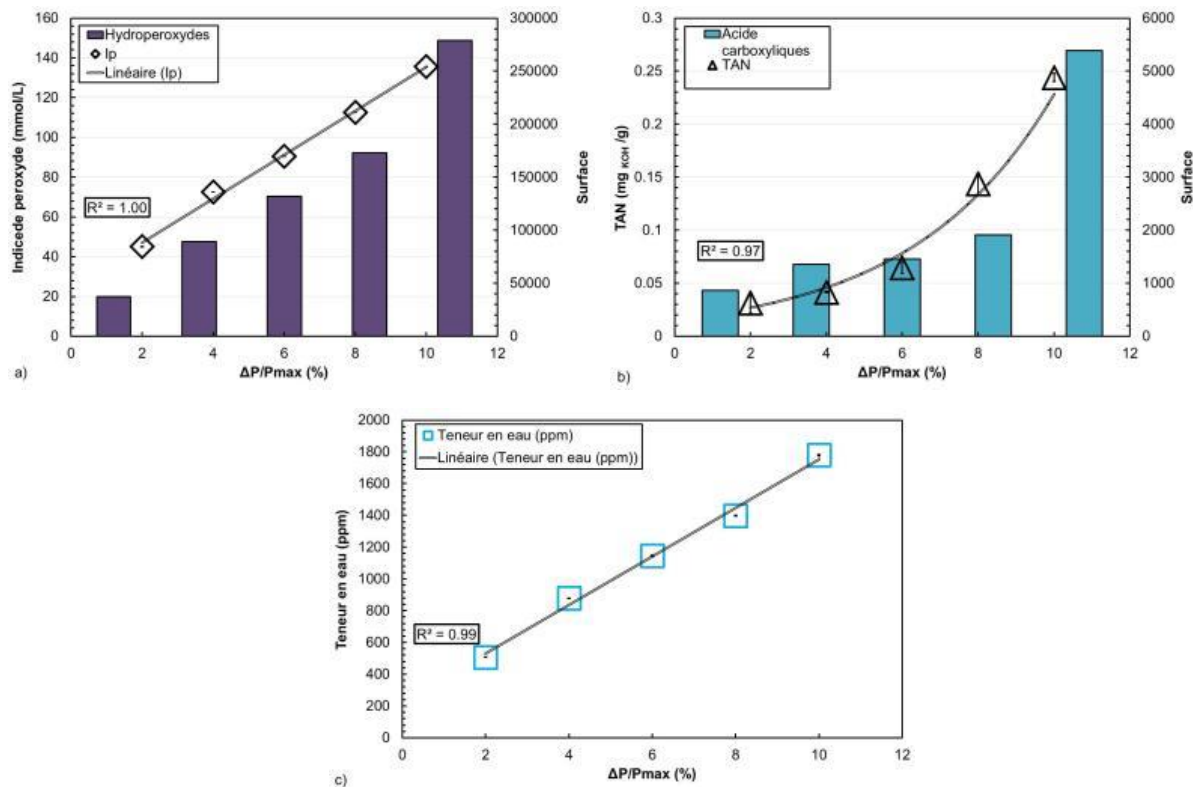


Figure IV.1. 14- Suivi de l'évolution a) de l'indice de peroxyde, b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du TMB à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

IV. 1.1.4. Caractérisation des résidus formés

À l'issue des essais, un gel translucide formant des gouttelettes est observable sur les bords du creuset (Figure IV.1. 15).

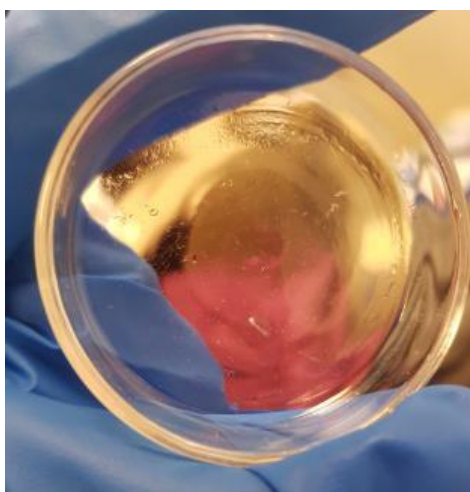


Figure IV.1. 15 – Vue du gel formé à l'issue de l'oxydation du TMB ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Étant présent en faible quantité, il a été dissous dans de l'acétonitrile, puis analysé par spectroscopie IRTF. Les spectres présentés sur la Figure IV.1. 16 comparent les résultats du TMB non oxydé et oxydé avec ceux du gel obtenu après oxydation. Aucune bande supplémentaire n'a été observée.

Toutefois sur la Figure IV.1. 16. b., il est intéressant de noter que l'intensité de certaines bandes caractéristiques des produits d'oxydation a été exacerbée. C'est notamment le cas des vibrations d'élongation $\nu_{(O-H)}$, $\nu_{(C=O)}$ et $\nu_{(C-O)}$ à 3476, 1738 et 1213 cm^{-1} pouvant être attribuées à des produits oxydés, comme par exemple des acides carboxyliques.

On remarque, par ailleurs, que la bande de vibration d'élongation à 813 cm^{-1} , déjà présente auparavant dans la phase liquide du TMB oxydé (Figure IV.1. 16.b), présente une intensité encore plus élevée. Son attribution sera discutée plus tard.

L'ensemble des résultats indique la présence de molécules polaires dans le gel. Ainsi, il est possible de supposer que ces dernières ont précipité au fond du creuset, démixant de la phase liquide, en raison de la différence de polarité entre la molécule d'intérêt TMB et les produits d'oxydation formés.

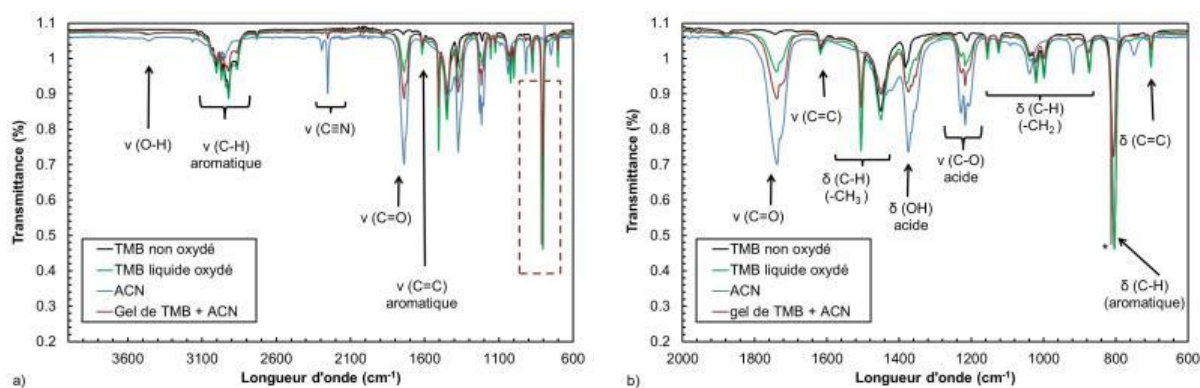


Figure IV.1. 16 – Spectre IRTF du gel formé comparé à celui de l'acétonitrile et du TMB non oxydé et oxydé a) entre 600 et 4000 cm^{-1} et b) entre 600 et 2000 cm^{-1} ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$)

Une analyse CPG/SM a été tentée en diluant le gel dans de l'acétonitrile afin de caractériser les produits présents dans le gel. Malheureusement le gel étant en très faible quantité, aucun résultat significatif n'a pu être observé.

IV. 1.2. Influence de la température

IV. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, $\Delta P/P_{\text{max}}$ a été fixé à 10 % avec la même pression initiale de dioxygène (700 kPa) que précédemment et les essais ont été réalisés à trois températures : 140, 150 et 160 °C.

L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour les trois températures est représentée sur la Figure IV.1. 17.

Toutes les courbes ont des formes similaires mais le temps pour atteindre le $\Delta P/P_{\text{max}}$ visé diminue avec l'augmentation de la température. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure IV.1. 17. b. Les valeurs confirment que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation.

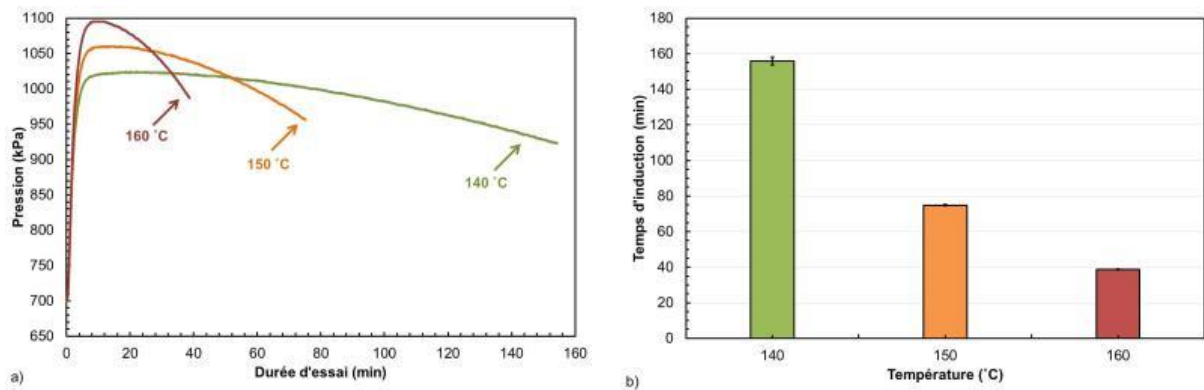


Figure IV.1. 17 - Évolution de a) la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, des échantillons de TMB oxydés avec le PetroOXY ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$).

Comme précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant les taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du TMB. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure IV.1. 18. Les taux de gazéification sont très faibles.

Les rapports de consommation O_2/TMB varient peu avec la température et restent dans le même ordre de grandeur (entre 1,6 et 1,4). Le dioxygène est le réactif consommé en majorité quelle que soit la température (Figure IV.1. 18.b.).

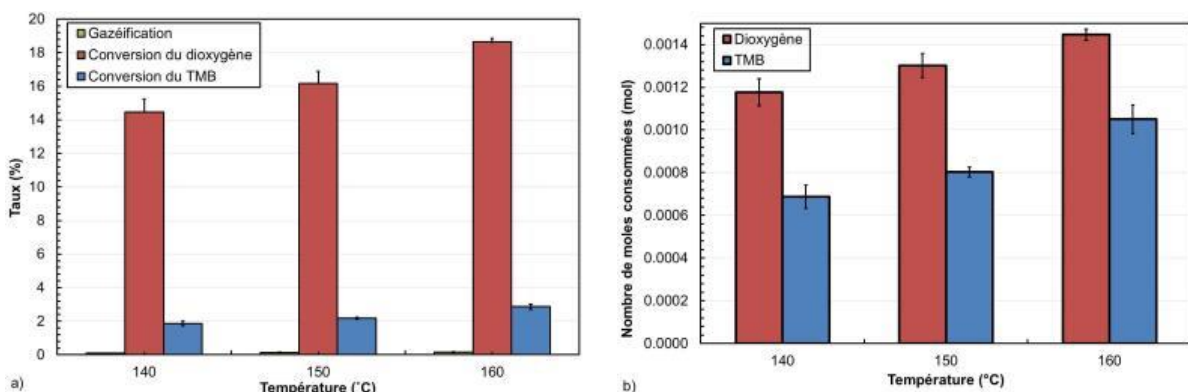


Figure IV.1. 18 - Évolution a) des taux de gazéification et de conversion du TMB et du dioxygène et b) du nombre de moles de dioxygène et de TMB consommées obtenus lors de l'oxydation du TMB ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

À $\Delta P/P_{max} = 10 \%$ et $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, l'étude sur l'influence de la température montre que celle-ci impacte fortement le temps d'induction. En effet, plus la température est élevée, plus le temps d'induction est court. De plus, la température accélère la vitesse de consommation du dioxygène et du TMB.

Encore une fois, il ne serait pas correct de comparer directement les temps d'induction, car pour un $\Delta P/P_{max}$ fixé, l'analyse quantitative de cette étude a montré que les conversions du dioxygène ne sont pas identiques : elles sont respectivement de 1,17 et 1,45 mmoles à 140 et 160 °C. Pour être à iso-conversion en dioxygène, les tests réalisés à 140 et 150 °C auraient dû durer plus longtemps. Le Tableau IV.1. 1 présente les temps d'induction corrigés qui seront utilisés plus tard dans l'étude cinétique.

Tableau IV.1. 1 - Temps d'induction obtenus expérimentalement et après correction
($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Temps d'induction expérimental (min)	156	75	39
Temps d'induction après correction (min)	192	83	39

IV. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats d'analyse par spectroscopie IRTF et par micro CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements (Figure A.IV.1. 1 et Figure A.IV.1. 2). Le CO₂ est toujours le produit formé en majorité. La quantité de H₂ est deux fois supérieure à celle du CO, quelle que soit la température (Figure IV.1. 19).

En ce qui concerne les hydrocarbures, on constate qu'entre 140 et 160°C le CH₄ et les alcanes sont également formés, avec la quantité de CH₄ qui est toujours supérieur à celle des alcanes. Quant aux alcènes, leur quantité reste très faible.

Il est intéressant de noter qu'à l'inverse des alcanes, la quantité de CH₄ est toujours supérieure à celle du H₂, du CO des alcanes et des alcènes. Dans le cas de l'oxydation du TMB, le CH₄ est le produit gazeux le plus formé après le CO₂.

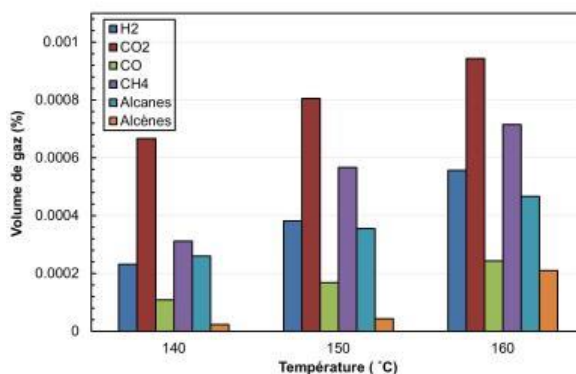


Figure IV.1. 19 - Suivi de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse par micro-CPG au cours de l'oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

IV. 1.2.2. Caractérisation de la phase liquide

La phase liquide a été caractérisée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. Ces techniques mettent en évidence les mêmes produits d'oxydation quelle que soit la température (Figure A.IV.1. 3 à Figure A.IV.1. 7). De plus, les produits d'oxydation identifiés sont identiques à ceux observés aux différents avancements (cf. § IV.1.1.2. et Figure A.IV.1. 8). Le suivi quantitatif présenté sur la Figure IV.1. 20 a par ailleurs confirmé ces résultats. On constate, en effet, que les évolutions des Ip et des TAN sont cohérentes avec celles observées en CPG.

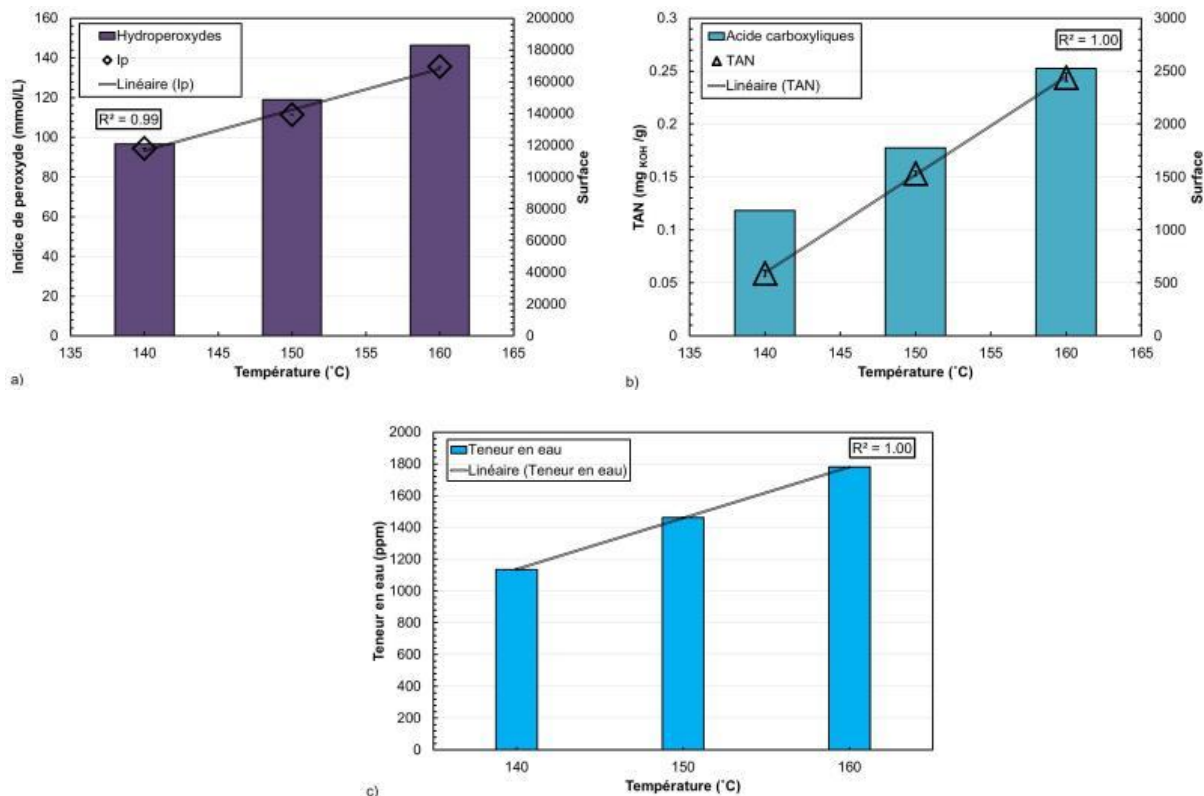


Figure IV.1. 20 - Suivi par CPG de l'évolution dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde (Ip), b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

IV. 1.3. Mécanisme d'autoxydation du 1, 2, 4-Triméthylbenzène

IV.1.3.1. Espèces formées

Les résultats des caractérisations de l'oxydation du TMB en phase liquide dans les conditions d'essais étudiées, à savoir $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10% , $T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa ont permis de mettre en évidence les différents produits d'oxydation.

Dans l'ensemble, les résultats ont montré que la quantité de produits d'oxydation formés augmentait avec l'avancement de la réaction. De plus, la nature de ces produits est identique quels que soient les paramètres considérés.

En phase gazeuse, les produits identifiés sont le CO_2 , suivi du CH_4 , des alcanes, du H_2 , du CO et des alcènes courts (C_2 à C_5). Ces derniers sont présents en faibles quantités. D'autres molécules polaires, telles que l'eau, le formaldéhyde, l'éthanol et l'acétone ont également été observées. (Figure IV.1. 5)

Les produits d'oxydation en phase liquide sont les hydroperoxydes, les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques et l'eau.

De plus, la majorité des produits d'oxydation présentent un nombre d'atomes de carbone identiques à celui du TMB.

Comme indiqué précédemment, la quantité globale des produits oxydés augmente mais il est à noter que les quantités d'hydroperoxydes augmentent plus rapidement que les autres.

Ceci pourrait mettre en évidence un effet d'accumulation de ces produits et pourrait s'expliquer par une vitesse d'oxydation des alcools en aldéhyde plus lente que la vitesse de transformation des hydroperoxydes en alcools. De même, il est possible de supposer que la vitesse d'oxydation des aldéhydes en acides est plus faible que les autres. (Figure A.IV.1. 8)

Cependant, il a été observé un gel à l'issue des essais, dont l'analyse IRTF a révélé la présence de bandes caractéristiques pouvant être attribuées à des espèces carbonyles, telles que potentiellement des acides carboxyliques ou des hydroperoxydes. Ainsi, il est possible que les espèces acides formées soient présentes en faible quantité dans la phase liquide et qu'elles aient précipité au fond du creuset en raison d'une différence de polarité avec la molécule d'intérêt.

Compte tenu des différents produits formés au cours de cette étude, il est possible de les diviser en trois catégories :

- les hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 9 atomes de carbone comme le TMB ;
- la fine couche de gel.

Les 3 hydroperoxydes du 1, 2, 4-triméthylbenzène ont été identifiés. Compte tenu de la structure de cette molécule, présentée sur la Figure IV.1. 21, le radical alkyl R• ne peut se former que sur les trois groupements méthyles présents sur le noyau benzénique de la molécule d'intérêt. En effet, la structure et les effets mésomères induits par le noyau aromatique du TMB empêchent l'élimination d'un hydrogène présent sur le cycle. Cela implique que le dioxygène attaquera en priorité les groupements méthyle présents engendrant ainsi les 3 hydroperoxydes observés.

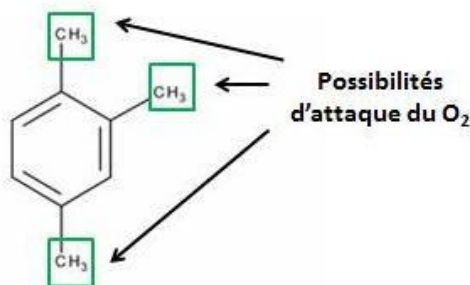


Figure IV.1. 21 - Structure et possibilités d'attaque du dioxygène sur le TMB

La deuxième catégorie de produits oxydés regroupe les molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone que le TMB.

En effet, les hydroperoxydes précédemment identifiés peuvent ensuite se décomposer en radicaux RO• et OH•. Ensuite, ces espèces réagiront avec les autres molécules pour former des alcools et de l'eau. Ce raisonnement est en accord avec les résultats d'analyse : les alcools sont les produits d'oxydation secondaire formés en majorité, quel que soit le paramètre considéré. Il en est de même pour la quantité d'eau formée, très importante, de l'ordre de 1700 ppm ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ensuite ces phényle alcools s'oxyderont en benzène aldéhydes et acides benzoïques.¹ L'absence de cétones est cohérente avec la formation d'alcools exclusivement primaires.

Enfin, toujours en ce qui concerne les produits d'oxydation formés dans la phase liquide, il est intéressant de remarquer que très peu de ces produits présentent un nombre de carbone plus faible que le TMB. Ce résultat indique que le mécanisme de rupture de chaînes, tel que celui proposé dans le cas des molécules-modèles de type alcanes ([Chapitre III](#)), est peu probable du fait du cycle benzénique.

La dernière catégorie de produit est le gel se trouvant au fond du creuset après oxydation. Malheureusement, sa quantité étant faible, il n'a été possible de le caractériser que par spectroscopie IRTF. Les résultats de cette étude ont montré que le gel formé est majoritairement constitué de molécules polaires, et peut-être, entre autres, des acides benzoïques, voire d'autres type d'espèces polaires. Les résultats quantitatifs de la phase liquide ont indiqué un indice d'acidité très faible, comparé aux autres produits d'oxydation. Ceci corrobore l'idée que les acides benzoïques formés aient sédimenté au fond du creuset à l'issue des essais. Leur précipitation pourrait être due à une différence de polarité par rapport à la phase liquide et/ou à une polymérisation qui expliquerait la viscosité de cette phase. En effet, en corrélant les résultats IRTF aux données de la littérature,³⁻⁶ il est possible d'associer l'apparition de certaines bandes à une réaction de polymérisation selon des mécanismes qui seront présentés plus loin. Cette phase est probablement un précurseur de dépôts.

IV.1.3.2. Propositions de mécanismes

À partir des résultats d'analyses qualitatives, il a été possible d'identifier les molécules formées au cours du processus d'autoxydation et de proposer un schéma réactionnel de l'oxydation du TMB.

IV.1.3.2.a. Formation des hydroperoxydes

Comme précédemment mentionné, le TMB a, sur le cycle benzénique, 3 groupements méthyl susceptibles de donner trois hydroperoxydes. La formation de ces derniers est présentée sur la [Figure IV.1. 22](#). Ainsi, il est possible de supposer que leur formation engendrera la régénération d'un radical alkyl R^\bullet , qui pourra alors réagir avec le dioxygène, permettant ainsi la propagation du cycle.

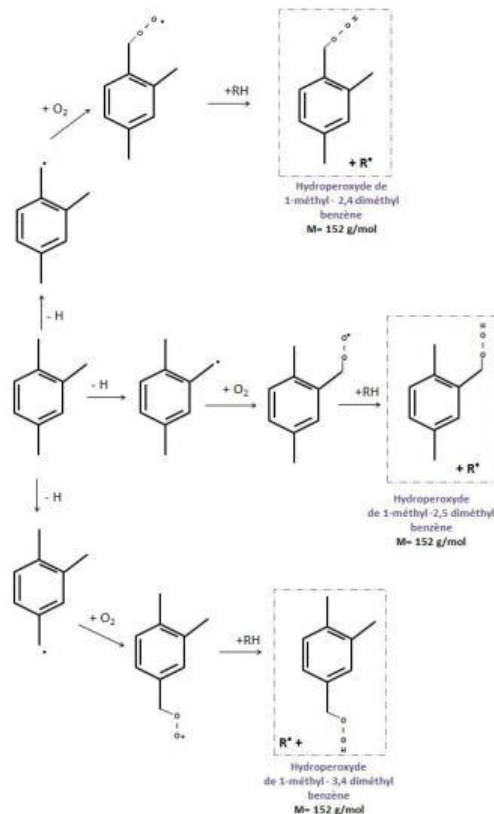


Figure IV.1. 22 - Formation des trois hydroperoxydes du TMB

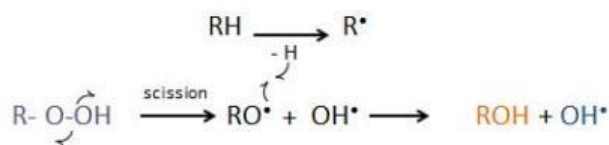
IV.1.3.2.b. Produits oxydés avec une chaîne carbonée de 9 atomes

Quand les hydroperoxydes sont formés, ces derniers peuvent se décomposer par une réaction de scission, comme proposé dans le chapitre III. Ils permettront ainsi la formation de radicaux, alcoxy et hydroxyle, qui, après stabilisation, formeront des molécules alcools et de l'eau (Figure IV.1. 23).

Compte tenu de la structure du TMB et des résultats expérimentaux, les hydroperoxydes se décomposeront majoritairement en alcools primaires comme présenté sur la Figure IV.1. 24.

Ceux-ci ont bien été identifiés en CPG, confirmant ce mécanisme (Figure IV.1. 11 Figure IV.1. 11).

a)



b)

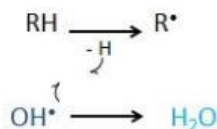


Figure IV.1. 23 - Mécanisme de formations des alcools du TMB

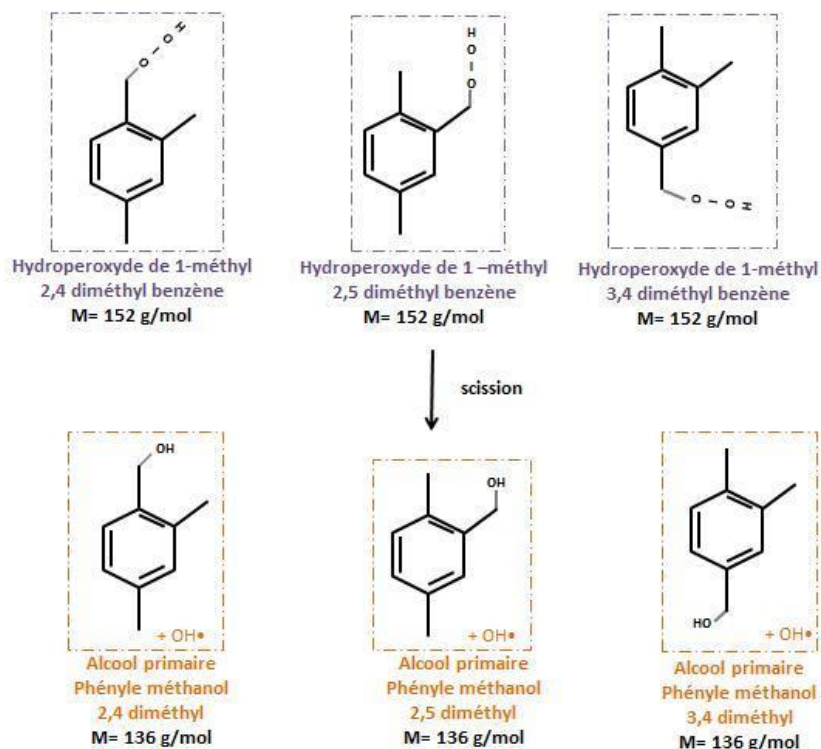


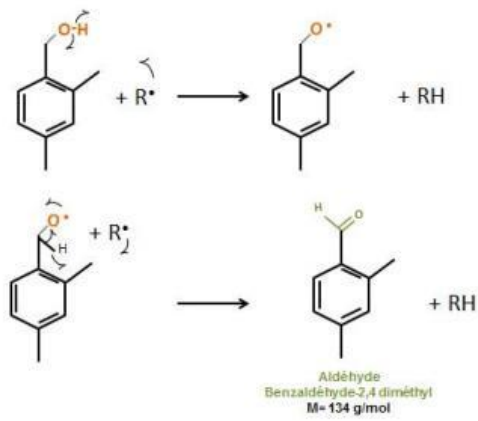
Figure IV.1. 24 – Molécules d'alcools issues de la décomposition des hydroperoxydes au cours de l'oxydation du TMB

Ensuite, les alcools primaires précédemment formés pourront s'oxyder en benzène aldéhyde, comme l'illustre le mécanisme présenté sur la Figure IV.1. 25. a.

Ce mécanisme nécessite une réaction intermoléculaire impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement OH de l'alcool primaire par un autre radical alkyle $R\cdot$. Le radical $RO\cdot$ se stabilisera en aldéhyde avec l'arrachement d'un atome d'hydrogène aux espèces hydrocarbonées présentes dans le milieu.^{1,2}

Quand le benzène aldéhyde sera formé, celui-ci subira par la suite une réaction d'élimination d'hydrogène, formant ainsi un radical carbonyle $R=O\cdot$. Sur ce dernier réagit une molécule de dioxygène pour former un radical $R(O)OO\cdot$. Celui-ci est stabilisé en arrachant un atome d'hydrogène d'une espèce RH pour former $R(O)OOH$. Dès que ces hydroperoxydes seront stabilisés, des réactions de scission et de réarrangement successives auront lieu, formant ainsi un acide benzoïque (Figure IV.1. 25..b). Ainsi, les diméthyl-phényl méthanol formés s'oxydent en benzène aldéhydes et en acides benzoïques, formant ainsi les molécules présentées sur la Figure IV.1. 26.

a)



b)

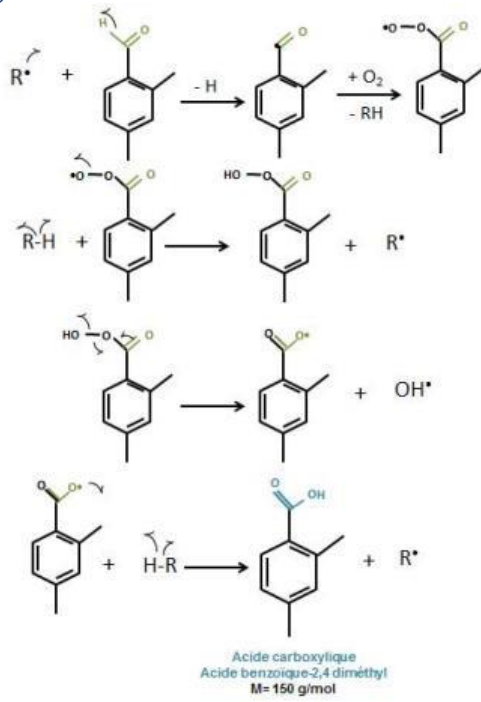


Figure IV.1. 25 - Mécanisme d'oxydation a) du phényl méthanol 2,4 diméthyl en benzaldéhyde -2,4 diméthyl et b) du benzaldéhyde -2,4 diméthyl en acide benzoïque -2,4 diméthyl

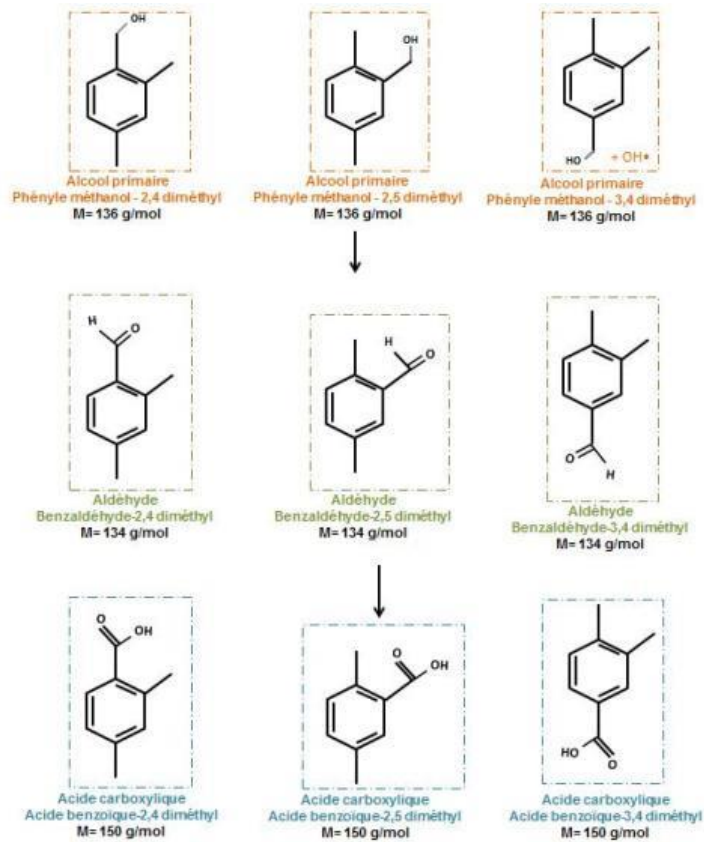


Figure IV.1. 26 - Formation des aldéhydes et des acides carboxyliques issus de l'oxydation des alcools primaires du TMB

IV.1.3.2.d. Formation des produits gazeux

➤ Formation du CO₂ et du CO :

Comme mentionné ci-dessus, quel que soit le paramètre considéré, le produit d'oxydation prédominant en phase gazeuse est le CO₂. Une réaction de décarboxylation peut expliquer sa formation. Celle-ci pourrait avoir lieu lors de la formation de l'acide carboxylique. Les radicaux carboxyles peuvent éliminer un dioxyde de carbone pour produire un radical phényle.

De même, du CO peut se former pendant la production des formaldéhydes dans la phase gazeuse et des aldéhydes sont formés dans la phase liquide, comme mis en évidence dans les mécanismes précédents (Figure IV.1. 26) et les résultats de micro-CPG (Figure IV.1. 5.c.). En effet, lorsque l'aldéhyde est formé, un radical $\cdot\text{OH}$ est également présent et pourrait facilement arracher l'hydrogène en position alpha et former un radical acyle. Ce dernier se décomposerait pour former un radical phényle et une molécule de monoxyde de carbone.

Les réactions illustrant la formation de CO₂ et de CO ont par ailleurs été détaillées dans le chapitre précédent (cf. chapitre III.1.3.3.c.).

➤ Formation du CH₄, des alcanes et des alcènes

Les analyses de la phase gazeuse ont montré la formation de quelques hydrocarbures, et en particulier de CH₄. Pour produire cette molécule, un radical $\cdot\text{CH}_3$ doit être une espèce intermédiaire. Jusqu'à présent, elle résultait de la scission unimoléculaire des radicaux alkyles de plus grande taille pour former un radical méthyle ($\cdot\text{CH}_3$) et un alcène ($\text{R}'=\text{CH}_2$). Les réactions illustrant la formation de ces hydrocarbures ont été exposées dans le Chapitre III. (cf § III.1.3.3.d.) Le TMB utilisé contenait quelques impuretés comme des éthyl- et propylbenzènes. Les alcanes observés sont peut-être issus de la rupture de la chaîne carbone de ces molécules.

➤ Formation du H₂

Le H₂ observé lors de cette étude peut être issu de la décomposition d'un radical alkyle qui conduirait à la formation d'un alcène et d'un atome d'hydrogène. Ce dernier arracherait alors un atome d'hydrogène à un groupement méthyl présent sur le cycle aromatique du TMB. Là encore, ce seraient les impuretés présentes initialement dans le TMB qui seraient, en partie, à l'origine de la formation du H₂.

Une autre hypothèse pourrait être la décomposition d'un hydroperoxyde conduisant à la formation d'un radical peroxyde et d'un atome d'hydrogène. Ensuite, une molécule de dihydrogène et un radical alkyle se formeraient.

Ces réactions sont données dans le Chapitre III (cf. § III.1.3.3.d.)

IV.1.3.2.d. Formation des molécules d'eau

L'eau provient du radical $\cdot\text{OH}$, souvent produit dans les mécanismes proposés précédemment:

- la décomposition des hydroperoxydes (Figure IV.1. 22) ;
- les oxydations des diméthyl benzaldéhydes en acides benzoïques (Figure IV.1. 26) ;
- réaction d'élimination d'hydrogène d'un groupement méthyl du TMB (Figure IV.1. 23.b.).

IV.1.3.2.e. Formation du gel

Les résultats d'analyse IRTF ont mis en évidence une bande particulièrement intense à 813 cm^{-1} . D'après les résultats de la littérature³⁻⁶ il est possible d'associer l'apparition de cette bande à une réaction de polymérisation.

Bien qu'il ait été difficile d'attribuer précisément cette bande à un groupement fonctionnel, certains éléments de la littérature induisent qu'il pourrait s'agir :

- soit d'une bande de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques (entre 750 et 870 cm^{-1} pour C-H mono substitué, 815 pour C-H di-substitué et 750 cm^{-1} pour un quadri-substitué). Cela est d'autant plus probable que l'on observe des vibrations d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$ vers 3030 cm^{-1} . Cela impliquerait qu'il s'agirait des substitutions des composés aromatiques.^{8, 9} Pour valider cette hypothèse, il conviendrait de compléter l'analyse IRTF par une analyse Raman, permettant ainsi de voir l'influence de l'environnement sur les bandes de vibration.

Cette attribution suggère que le gel obtenu est principalement composé de molécules aromatiques présentant une fonction acide carboxylique. Par ailleurs, les résultats quantitatifs ont montré que ces derniers sont présents en très faible quantité dans la phase liquide. Aussi, il est possible de supposer que les acides benzoïques formés aient précipité au fond du creuset formant ainsi un gel ;

- soit d'une bande caractéristique de la liaison C-O-C. En effet, les éléments de la littérature^{3, 4, 7, 10} indiquent que cette liaison, combinée à la vibration d'élongation $\nu_{(\text{O-H})}$ à 3476 cm^{-1} , serait visible lors d'une réaction de polymérisation, expliquant la texture de gel.⁵ Les mécanismes de polymérisation sont indiqués sur la [Figure IV.1. 27](#) ;

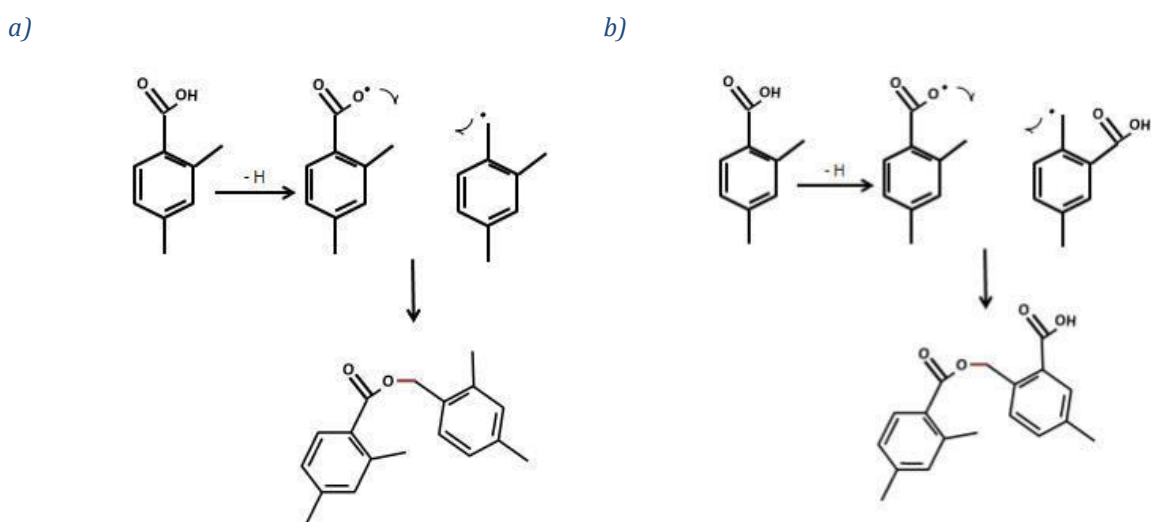


Figure IV.1. 27 – Mécanismes de polymérisation entre a) un acide carboxylique et un radical alkyle et b) deux acides carboxyliques

- soit à la vibration d'élongation $\nu_{(O-O)}$ caractéristique du groupe peroxy pouvant être attribué à des molécules du type hydroperoxyde.^{6, 11} Cela impliquerait que le gel formé serait le résultat d'une précipitation des molécules hydroperoxydes présentes dans le TMB. Cependant, cela est peu probable dans la mesure où l'analyse quantitative de la phase liquide a montré une quantité importante d'hydroperoxydes. Toutefois, il est possible d'envisager une réaction de polymérisation entre un radical alkyl peroxyde et un radical alkyle $R\cdot$ ou encore entre deux molécules de type acides carboxyliques reliées entre elles par une liaison O-O (Figure IV.1. 28).

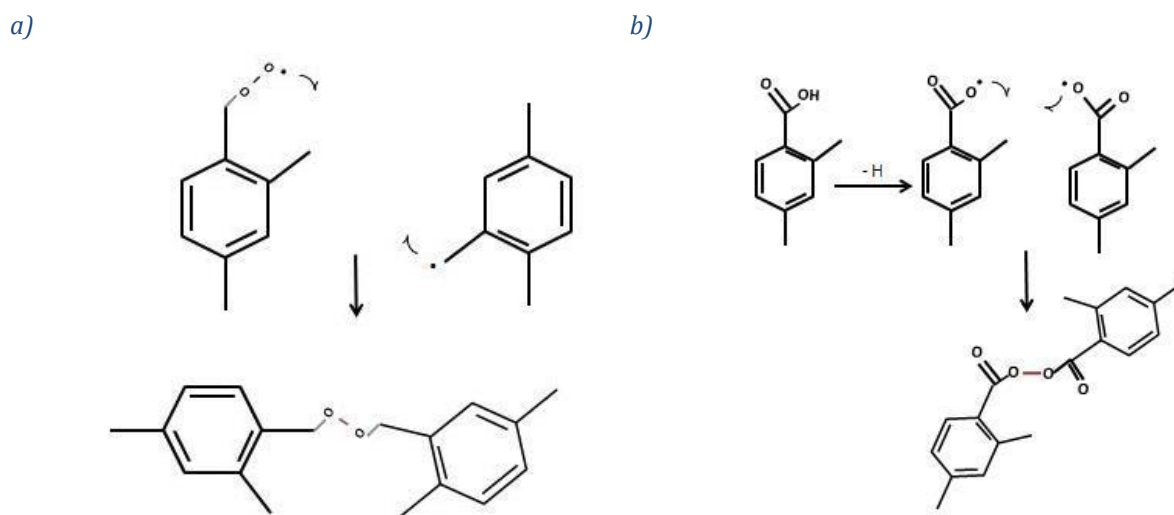


Figure IV.1. 28 – Mécanismes de polymérisation entre a) un radical peroxyde et un radical alkyle et b) entre deux acides carboxyliques

En outre, l'ensemble de ces éléments suggère que le gel récupéré présente des composés polaires en quantités importantes, plus particulièrement des fonctions carbonyles.

Aussi, il est possible de supposer une potentielle précipitation des molécules polaires, pouvant engendrer par la suite une réaction de polymérisation dans le gel

IV.1.4. Cinétique de dégradation du 1, 2, 4 -triméthylbenzène

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a et du facteur pré-exponentiel A pour la réaction d'oxydation du TMB ont été calculés avec l'équation :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(C_9H_{12})t_{ind}}\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(C_9H_{12})$: les nombre de moles de O_2 et de TMB consommées ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

Ainsi, à partir des temps d'induction obtenus expérimentalement et corrigés pour correspondre au même taux de conversion des réactifs (Tableau IV.1. 1), il a été possible d'obtenir une droite représentant la période d'induction en fonction de la température (Figure IV.1. 29) validant une loi cinétique d'ordre 1.

Ceci a permis de déterminer les constantes cinétiques de dégradation de la réaction d'oxydation du TMB présentées dans le [Tableau IV.1. 2](#) pour chaque température d'essai avec $E_a = 102,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,48.10^{+9} \text{ s}^{-1}$.

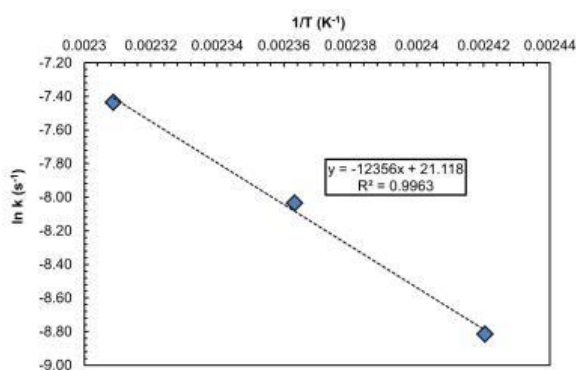


Figure IV.1. 29 - Modèle cinétique expérimental de la réaction d'oxydation du TMB

Comme pour les molécules alcanes ([Chapitre III](#)), la constante k a été calculée à iso-conversion pour chaque température.

Tableau IV.1. 2 - Constantes cinétiques de l'oxydation du TMB déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 102,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,48.10^{+9} \text{ s}^{-1}$

Température (°C)	140	150	160
k (s ⁻¹)	$1,49.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$	$5,91.10^{-4}$

Comme pour les alcanes, à partir des I_p obtenus expérimentalement ([Tableau A.IV.1. 2](#)), il a été possible de déterminer la constante de propagation cinétique k_2 pour la dissociation des hydroperoxydes obtenue pour chaque température ([Tableau IV.1. 3](#)).

Tableau IV.1. 3 - Constantes cinétiques de propagation de l'oxydation du TMB déterminées à partir des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
k_2 (s ⁻¹)	$2,04.10^{-3}$	$3,29.10^{-3}$	$7,70.10^{-3}$

IV.1.5. Conclusion

Le TMB est un mono-aromatique. Cette famille de composés représente environ 20 % des hydrocarbures présents dans le Jet A-1. Son oxydation a été réalisée pour de faibles valeurs d'avancement ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %), à différentes températures ($T = 140, 150, 160$ °C) et une $P_{O_2} = 700$ kPa.

Lors de l'oxydation du TMB, les deux réactifs ont une consommation assez proche. Par exemple à 160 °C et $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, elle est pour le dioxygène et le TMB de respectivement 0,145 et 0,105 mmols. Cela représente un rapport du nombre de mole de dioxygène consommée sur celui du TMB d'environ 1,4.

Le taux de gazéification est très faible. Les produits gazeux identifiés sont CO_2 , CH_4 , H_2 , CO et des molécules polaires telles que l'eau, le formaldéhyde, l'éthanol et l'acétone ainsi que des alcanes et alcènes courts (C_2 à C_5). Pour ces derniers, les groupements méthyles limitent la formation d'hydrocarbures légers, à l'exception du CH_4 , par rupture de la chaîne carbonée. Il est fortement probable que les alcanes légers détectés soient issus de la rupture de chaîne des autres aromatiques présents dans la solution. Le produit principalement formé est le CO_2 .

Les produits d'oxydation dans la phase liquide sont de types suivants : hydroperoxydes de benzène, alcools benzoïques, benzaldéhydes et acides benzoïques. En effet, la structure du TMB explique ce résultat dans la mesure où seuls les hydrogènes des 3 groupements méthyles peuvent réagir avec le dioxygène. Il en découle la formation possible de trois hydroperoxydes qui, étant tous formés sur des carbones primaires, donneront trois alcools primaires puis trois aldéhydes et enfin trois acides carboxyliques. Par ailleurs, le noyau benzénique ne s'ouvrira pas et ne subira donc pas de réaction de rupture de chaîne. Ainsi, il n'y aura pas la formation de produits avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui du TMB mais uniquement des molécules de tailles équivalente (soit 9 atomes de carbone).

Enfin, il est à noter que les produits d'oxydation majoritaires sont les hydroperoxydes. Cela tendrait à supposer que la vitesse de décomposition de ces composés soit plutôt lente. Cette constatation est peut-être à rapprocher du faible écart de consommation O_2/TMB , les composés d'oxydation secondaire étant formés en faibles quantités, ils ne pourraient réagir qu'avec le dioxygène.

Une phase solide sous la forme de gouttelettes de gel a été observée à l'issue des essais. Ce dernier n'a pas pu être soumis à une analyse exhaustive. Toutefois, la caractérisation IRTF a montré que le gel présentait des fonctions chimiques hydroxyle et carbonyle. Il pourrait s'agir de molécules polaires (acides carboxyliques ou hydroperoxydes) qui auraient probablement précipité et qui seraient au final des précurseurs de dépôts solides.

Enfin, l'étude en fonction de la température a permis d'établir les constantes cinétiques de dégradation de cette molécule d'intérêt. Les constantes obtenues pourront alimenter les modèles prédictifs.

IV.2. Les di-aromatiques: le 1-Méthylnaphtalène

La dernière molécule de la famille des aromatiques étudiée est le 1-méthylnaphtalène. Cette molécule, de formule brute $C_{11}H_{10}$, est un hydrocarbure polycyclique présentant deux cycles aromatiques. Elle présente également un point d'ébullition élevé ($245^{\circ}C$) et sera nommée sous l'appellation MN tout au long de cette étude.

IV.2.1. Avancement de la réaction

IV. 2.1.1. Consommation des réactifs

Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'auparavant, avec une température et une pression initiale fixées ($160^{\circ}C$ et 700 kPa , respectivement) et pour différentes valeurs d'avancements ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10%).

La Figure IV.2. 1 présente les courbes d'évolution de la pression en fonction du temps. La superposition des courbes montre bien la répétabilité des résultats (Tableau A.IV.2. 1).

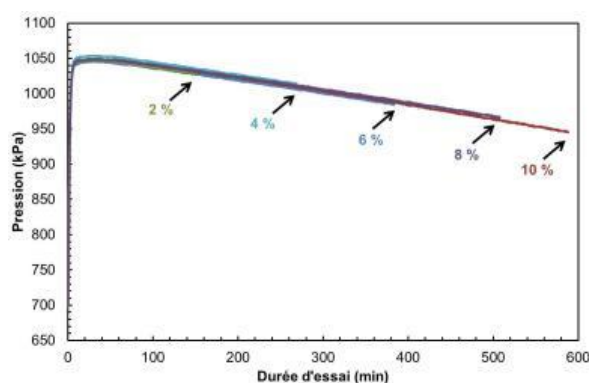


Figure IV.2. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du MN avec le PetroOXY ($T = 160^{\circ}C$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$).

Les évolutions des temps d'induction ainsi que des taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du MN sont tracés sur la Figure IV.2. 2. Comme pour les autres molécules modèles oxydées, le temps d'induction de l'oxydation du MN augmente de manière linéaire mais nécessite 10 h pour atteindre $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ (Figure IV.2. 2.a.).

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu'à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, soit après 3 h de réaction, le dioxygène et le MN ont été consommés à $4,3\%$ ($0,35\text{ mmoles}$) et $0,2\%$ ($0,08\text{ mmoles}$), respectivement (Figure IV.2. 2.b. et Figure IV.2. 3).

À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, la conversion du dioxygène a quadruplé ($16,4\%$, $1,32\text{ mmoles}$) et celle du MN a été environ multipliée par 8 ($1,15\%$, $0,15\text{ mmoles}$). Tout au long de l'essai, le dioxygène est plus consommé que le MN. En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure IV.2. 2.b.), celui-ci demeure très faible entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10% ($0,03$ à $0,53\%$ respectivement). Cela indique que la formation de produits gazeux est très limitée.

L'ensemble des résultats de conversion indique que le dioxygène est le réactif consommé en majorité, quel que soit l'avancement pour $\Delta P/P_{\max}$ entre 2 et 10%. Après 3 h de réaction ($\Delta P/P_{\max} = 2\%$), 4 fois plus de dioxygène que de MN a été consommé. Les consommations augmentent de façon linéaire jusqu'à 10 h de réaction, avec une consommation plus rapide de dioxygène. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il peut réagir non seulement avec le MN mais aussi avec les produits d'oxydation formés.

Enfin, il est intéressant de noter que, contrairement aux autres molécules modèles oxydées, le MN présente des temps d'induction considérablement longs, de l'ordre de plusieurs heures, indiquant que le MN est la molécule la plus stable à l'oxydation parmi celles étudiées jusqu'à présent.

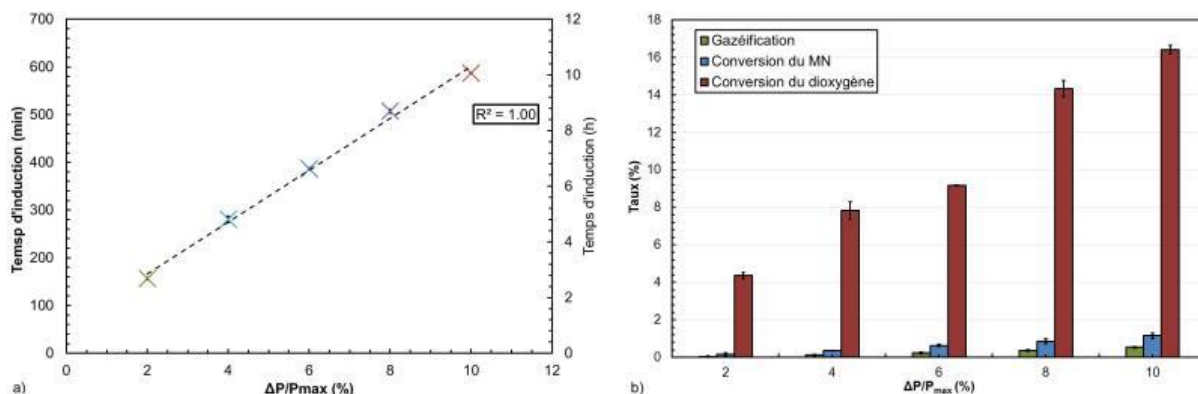


Figure IV.2. 2 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du MN et du dioxygène, en fonction de différents avancements lors de l'oxydation du MN ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

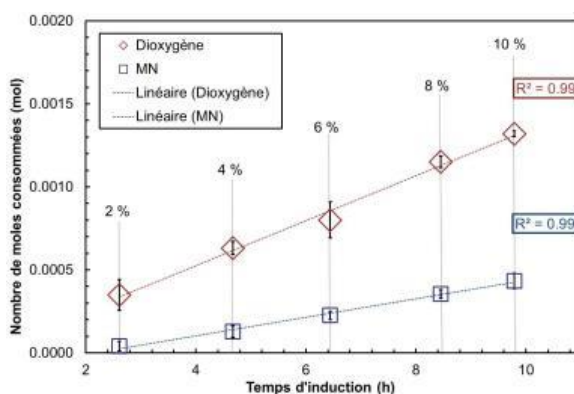


Figure IV.2. 3 - Évolution du nombre de moles de dioxygène et du MN consommées en fonction du temps d'induction lors de l'oxydation du MN ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

IV. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Les résultats d'analyses des produits gazeux obtenus par spectroscopie IRTF indiquent l'apparition de bandes caractéristiques d'espèces oxydées de type alcools, cétones, et acides carboxyliques (Figure IV.2. 4).

En effet, sur ce spectre on identifie le massif compris entre 3517 et 3811 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques ainsi que la bande à 1743 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ pouvant être attribuée aux espèces de type cétones et acides carboxyliques. L'absence de bande autour de 2600 et 2700 cm^{-1} induit l'absence de molécule aldéhyde dans la phase gazeuse.

La présence de la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ à 2120 et 2177 cm^{-1} révèle la formation de monoxyde de carbone.

Par ailleurs, les bandes de vibration $\nu_{(C-H)}$, de faibles intensités, caractéristiques des groupes CH_2 et CH_3 à 2891 , 2961 , 2973 cm^{-1} ainsi qu'à 1218 et 1378 cm^{-1} sont attribuées au MN et aux molécules issues de son oxydation. Une autre bande est également observable à 3042 cm^{-1} ; elle est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ du méthane.

L'intensité de toutes ces bandes augmente avec le degré d'avancement de la réaction mais reste très faible.

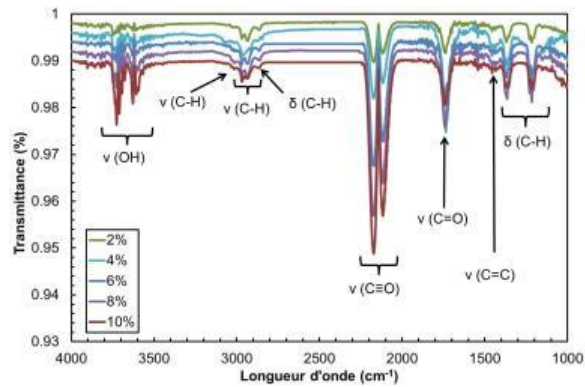


Figure IV.2. 4 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus à différents avancements de l'oxydation du MN ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Les molécules formées dans la phase gazeuse ont ensuite été identifiées par micro-CPG, comme le montre la Figure IV.2. 5. Les analyses confirment les résultats de spectroscopie IRTF et indiquent la formation, dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, de H_2 , CO, CH_4 et CO_2 (colonne CO_x), d'alcane et alcènes à chaînes courtes allant de C_3 à C_4 (colonne Al_2O_3), des molécules polaires telles que H_2O , du méthanol et de l'acétone (colonne 5CB).

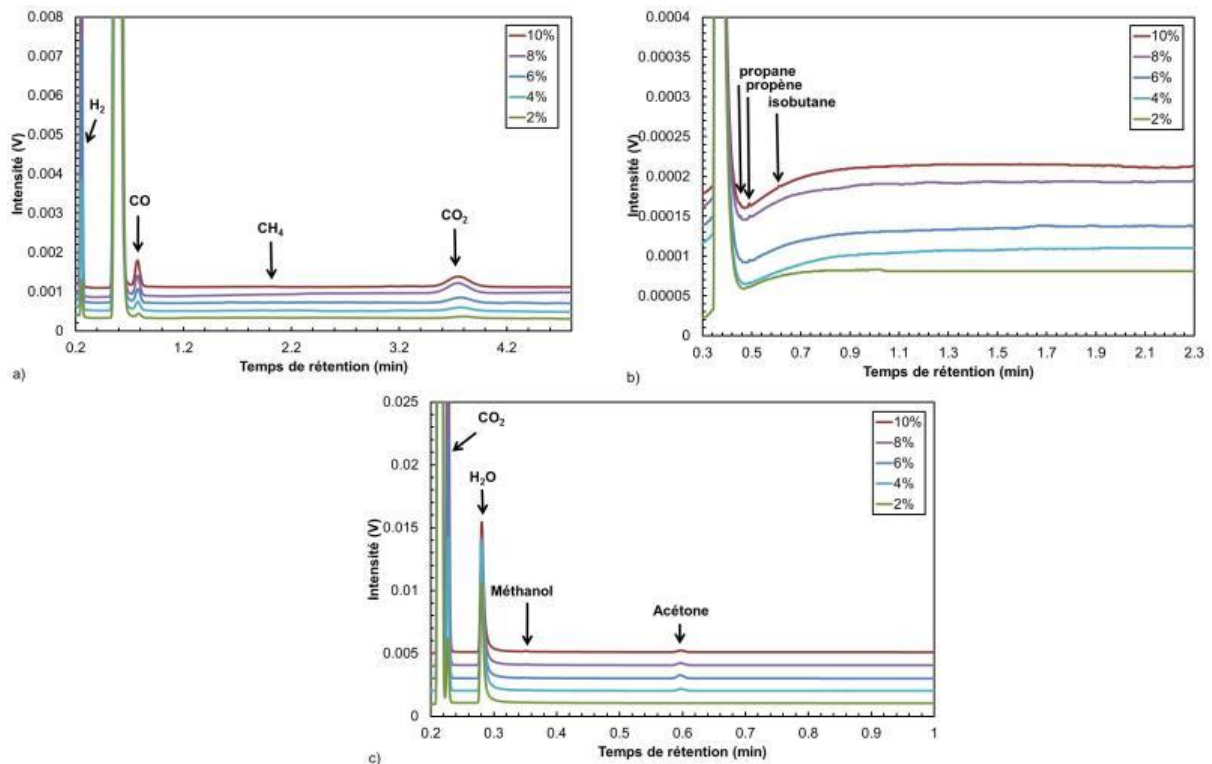


Figure IV.2. 5 - Chromatogrammes par micro-CPG de la phase gazeuse obtenus avec différentes colonnes d'analyse a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du MN ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Le CO_2 est le gaz formé en majorité et sa quantité augmente de façon linéaire pour $\Delta P / P_{\max}$ variant de 2 à 10 % (Figure IV.2. 6. a.). Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont : le CO, le H_2 puis, dans une moindre quantité, le CH_4 . Les alcanes et les alcènes sont également présents mais en quantités anecdotiques.

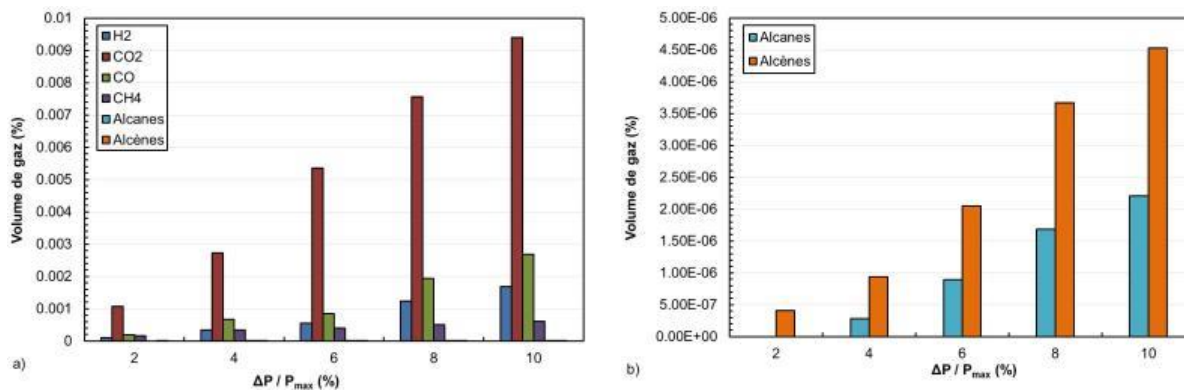


Figure IV.2. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse par micro-CPG au cours de l'oxydation du MN avec a) tous produits gazeux b) uniquement les alcanes et les alcènes ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$)

IV. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

Le chromatogramme CES de la phase liquide présenté sur la Figure IV.2. 7.a. (détecteur IR), montre un pic de forte intensité à 16,5 min correspondant au MN. Un épaulement apparaît à 17,3 min, dès $\Delta P/P_{max} = 2\%$, puis continue à croître avec l'avancement de la réaction, indiquant que des produits oxydés de tailles équivalentes à celle du MN sont formés. Un pic de faible intensité apparaît également à 18 min, indiquant la formation d'une molécule de taille inférieure à celle du MN.

Un autre pic, d'intensité plus faible, est présent à 15,0 min. Il correspond à une molécule de taille plus élevée que celle du MN qui est déjà présente initialement dans l'hydrocarbure non oxydé. Un autre épaulement apparaît à partir de $\Delta P/P_{max} = 8\%$ à 15,1 min. Celui-ci indique la formation de produits d'oxydation de taille identique à la molécule observée précédemment.

On observe également un épaulement à 15,6 min à partir de $\Delta P/P_{max} = 2\%$, dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction. Celui-ci indique la présence de produits d'oxydation de taille identique à celle du MN et inférieure à celles des molécules déjà présentes initialement dans l'hydrocarbure non oxydé.

Ces résultats sont confirmés par les chromatogrammes obtenus avec le détecteur UV (Figure IV.2. 7.b.) sur lesquels la molécule d'intérêt non oxydée est caractérisée par la présence de deux pics à 14,7 et 17,5 min.

De plus, il est intéressant de noter sur cette figure, l'apparition de 5 pics à 12,6, 13,3, 13,8, 14,3 et 15,1 min, dont l'intensité augmente pour $\Delta P/P_{max}$ entre 2 et 10 %.

Ces résultats sont confirmés sur les chromatogrammes CLHP (Figure IV.2. 8) qui montrent la présence de plusieurs pics entre 1 et 10 min et entre 13 et 16 min dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction, indiquant la présence de plusieurs molécules polaires.

Au regard de ces résultats, il est intéressant de noter que très peu de molécules de taille inférieure à celle du MN ont été détectées.

Ainsi, en corrélant les données des Figure IV.2. 7 et Figure IV.2. 8, il est possible de déduire la formation de molécules polaires, dont la longueur de chaîne est égale à celles du MN non oxydé.

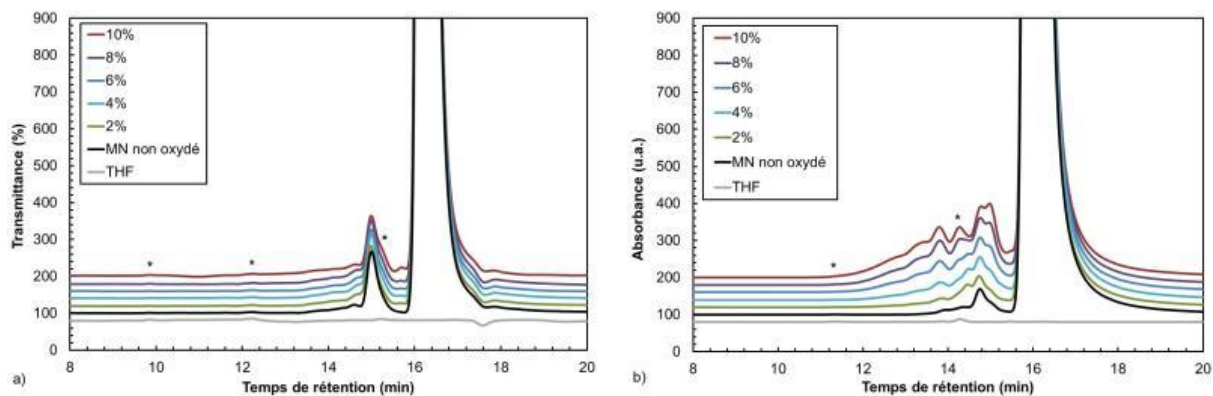


Figure IV.2. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV pour la phase liquide du MN initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

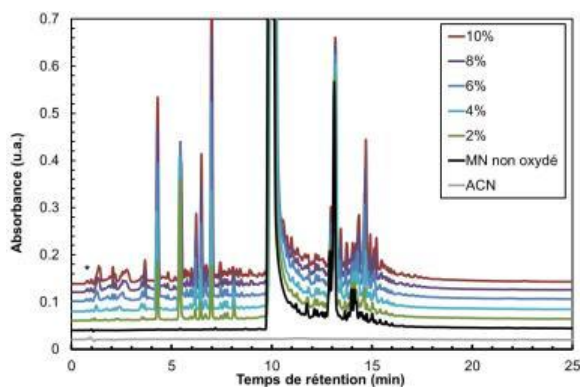


Figure IV.2. 8 - Chromatogramme CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du MN initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

La phase liquide a ensuite été analysée par spectroscopie IRTF. La comparaison des spectres du MN avant et après oxydation à différents avancements sur la Figure IV.2. 9 ne montre aucune différence particulière.

Les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ entre 2800 et 3100 cm^{-1} et les bandes de déformation entre 600 et 1268 cm^{-1} ainsi qu'entre 1667 et 1985 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons aromatiques, sont visibles sur tous les spectres avant et après oxydation. Il en est de même pour les vibrations d'élongation $\nu_{(C=C)}$ présentes entre 1399 et 1569 cm^{-1} . L'ensemble de ces bandes provient des cycles aromatiques du MN.

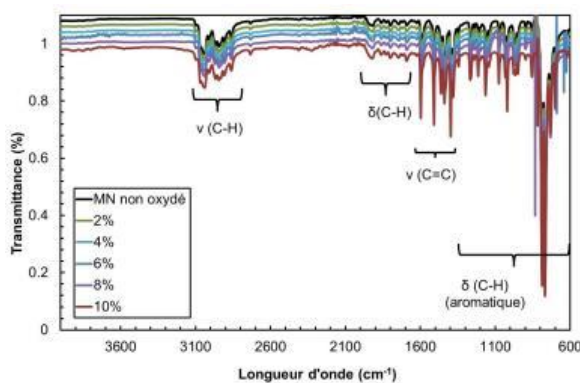


Figure IV.2. 9 – Spectres IRTF de la phase liquide obtenus avant et après oxydation du MN à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

L'analyse de la phase liquide a été complétée par CPG. Le chromatogramme de la [Figure IV.2. 10](#) présente les différents produits obtenus aux différents avancements. Le pic correspondant au MN non oxydé se situe à 40 min de rétention. On constate que les pics de rétention sont identiques, quel que soit l'avancement de la réaction, et que leurs intensités augmentent. Ceci implique que les mêmes produits sont formés pendant tout le processus d'oxydation et que leur quantité augmente avec la durée de la réaction, impliquant les mêmes mécanismes réactionnels. Par ailleurs, il ne semble pas y avoir d'accumulation d'une molécule en particulier.

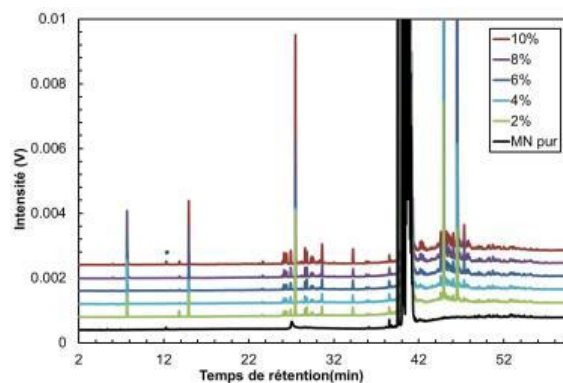


Figure IV.2. 10 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du MN à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec () les impuretés du THF*

Les espèces présentes dans la phase liquide ont été identifiées par CPG/SM ([Figure IV.2. 11](#)). Pour les temps de rétention inférieurs à 40 min ([Figure IV.2. 11.a.](#)), les molécules identifiées sont principalement caractérisées par le fragment à $m/z = 144$. Il s'agit de molécules de 1- et 2-naphtalénol, confirmant ainsi les résultats CES IR. D'autres molécules hydrocarbonées, présentes initialement dans le MN non oxydé, ont pu être identifiées telles que le butylcyclohexane (1), le pentaméthylbenzène (2) et le 2-méthylnaphtalène (3).

Sur la [Figure IV.2. 11.b.](#), on observe le 1-MN, de masse molaire $M = 142\text{ g/mol}$, ainsi qu'un massif de pics représentant tous les hydrocarbures présents initialement dans le MN non oxydé. Ces hydrocarbures sont numérotés de (4) à (11), et leur masse molaire varie de 162 à 174 g/mol. Ces molécules présentant des masses molaires supérieures à celles du MN, ce résultat confirme donc les analyses obtenues précédemment en CES ([Figure IV.2. 7](#)).

Dans l'ensemble, la majorité des produits d'oxydation apparaissent entre 42 et 52 min ([Figure IV.2. 11.c](#)). Les analyses CPG/SM ont montré la présence de molécules de type alcool, aldéhyde et acide carboxylique. En effet, dans cette région on observe 2 pics d'intensités importantes à 45 et 47 min de rétention. Il s'agit du 1-naphtaldéhyde et du 1-naphtalène méthanol de masses molaires respectives de 156 et 158 g/mol. Entre 50 et 51 min, on observe 2 autres pics pouvant être attribués aux acides carboxyliques 1 et 2 naphtalène présentant des masses molaires de 172 g/mol. Ces molécules ont par ailleurs été caractérisées par les fragments $m/z = 45$ et 127.

De plus, il convient de noter qu'aucune espèce de type cétone n'a été observée dans cette région.

Un dernier type de molécules a pu être identifié : il s'agit des hydroperoxydes. Ces derniers présentent 2 pics d'intensité très faible ([Figure IV.2. 11.c](#)).

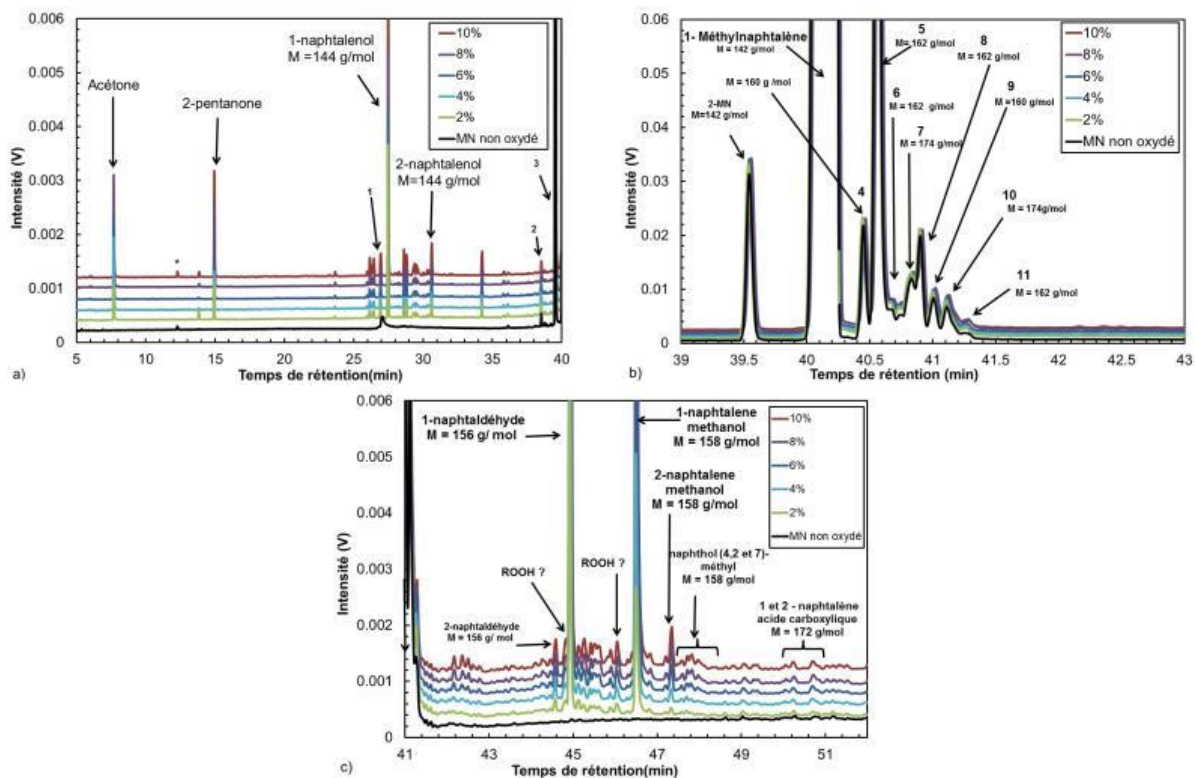


Figure IV.2.11 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG du MN initial et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

1 : butylcyclohexane ($C_{10}H_{20}$) ; 2 : pentaméthylbenzène ($C_{11}H_{16}$) ; 3 : 2-méthyl-naphtalène ($C_{11}H_{20}$) ; 4 : 6-éthyl-naphtalène ($C_{12}H_{12}$) ; 5 : 1,2 diéthyl-3,4 diméthyl benzène, ($C_{12}H_{18}$) ; 6 : 1,2,3,4 tétrahydro-1,5,7 triméthyl naphtalène ($C_{13}H_{18}$) ; 7 : 1,4 diméthyl-2 cyclopentylbenzène ($C_{13}H_{18}$) ; 8 : 5-éthyl-1,2,3,4-tétrahydro-naphtalène- ($C_{12}H_{16}$) ; 9 : 1,2,3,4 tétrahydro-5,7diméthyl naphtalène ($C_{12}H_{16}$) ; 10 : 1-méthyl-2-(1-éthylpropyl)benzène ($C_{12}H_{18}$) ; 11 : - 4- méthyl 1,3 isobenzo-furandione ($C_9H_6O_3$)

Bien que les deux pics d'hydroperoxydes n'aient pu être spécifiquement attribués, l'analyse CPG/SM a montré que ces derniers présentaient le fragment $m/z = 141$ caractéristique des espèces hydroperoxydes $[M - \cdot\text{OOH}]$. Son attribution a ensuite été confirmée en réduisant ces molécules en alcool avec la TPP comme le montre la Figure IV.2.12. Sur cette figure, on observe que l'intensité des pics des molécules alcools a été exacerbée tandis que celles des pics des molécules hydroperoxydes a été fortement réduite. De plus, cela a permis de confirmer l'attribution du 1- et 2-naphtalène méthanol et des méthyl naphtalénol présents dans cette région.

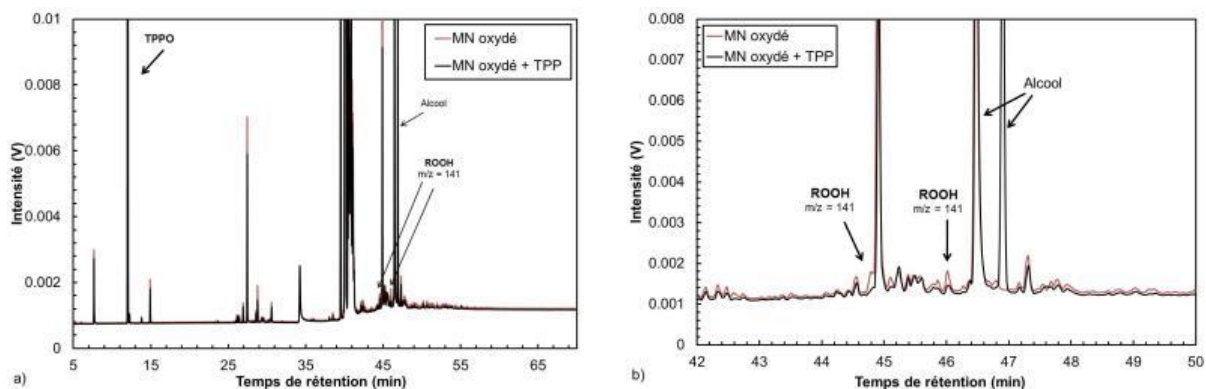


Figure IV.2.12 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide entre a) 5 et 70 min et b) entre 42 et 50 min, obtenus par CPG après oxydation du MN sans ajout et après ajout de TPP ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Une analyse semi-quantitative a pu être réalisée par CPG, permettant ainsi de comparer la surface des pics des différentes familles des produits d'oxydation identifiés. La Figure IV.2. 13 montre que l'ensemble des produits d'oxydation augmente avec l'avancement de la réaction. Les produits d'oxydation majoritaires dans la phase liquide sont les alcools et les aldéhydes.

À l'inverse des autres molécules modèles oxydées, les hydroperoxydes et les espèces acides sont présents en faible quantité dans la phase liquide avec le MN. Les cétones sont aussi quasiment absentes et n'ont pas pu être quantifiées.

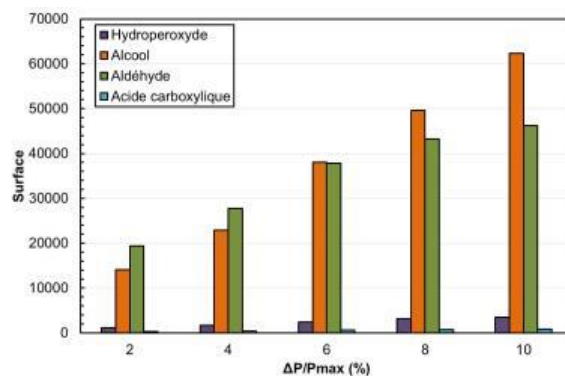


Figure IV.2. 13 - Suivi par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du MN à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Pour confirmer les résultats de la CPG, différents dosages chimiques ont été effectués. L'indice d'hydroperoxyde (I_p), le nombre total d'acidité (TAN) et la teneur en eau sont représentés sur la Figure IV.2. 14.

Les évolutions des paramètres I_p et TAN sont cohérentes avec celles observées par CPG : les valeurs augmentent avec $\Delta P / P_{\max}$. Cependant il convient de noter ici que l'ensemble de ces produits d'oxydation sont formés en très faible quantité en comparaison aux autres molécules modèles étudiées précédemment. À $\Delta P / P_{\max}$ à 10 %, l' I_p n'est que de 17,7 mmol/L et le TAN de 0,5 mg KOH/g. Ce résultat est en accord avec la faible intensité des pics observés en CPG pour cette catégorie de molécules (Figure IV.2. 14.c.).

En ce qui concerne les molécules d'eau formées, leur quantité augmente également de façon linéaire avec $\Delta P / P_{\max}$ entre 2 et 10 % (197 à 378 ppm, respectivement). On remarque toutefois qu'une faible quantité (244 ppm) de molécule d'eau a été formée, la teneur en eau dans le MN non oxydé étant de 134 ppm. Comme pour les I_p et les TAN mesurés, cette quantité est faible en comparaison de la quantité d'eau formée dans le cas des autres molécules modèles oxydées.

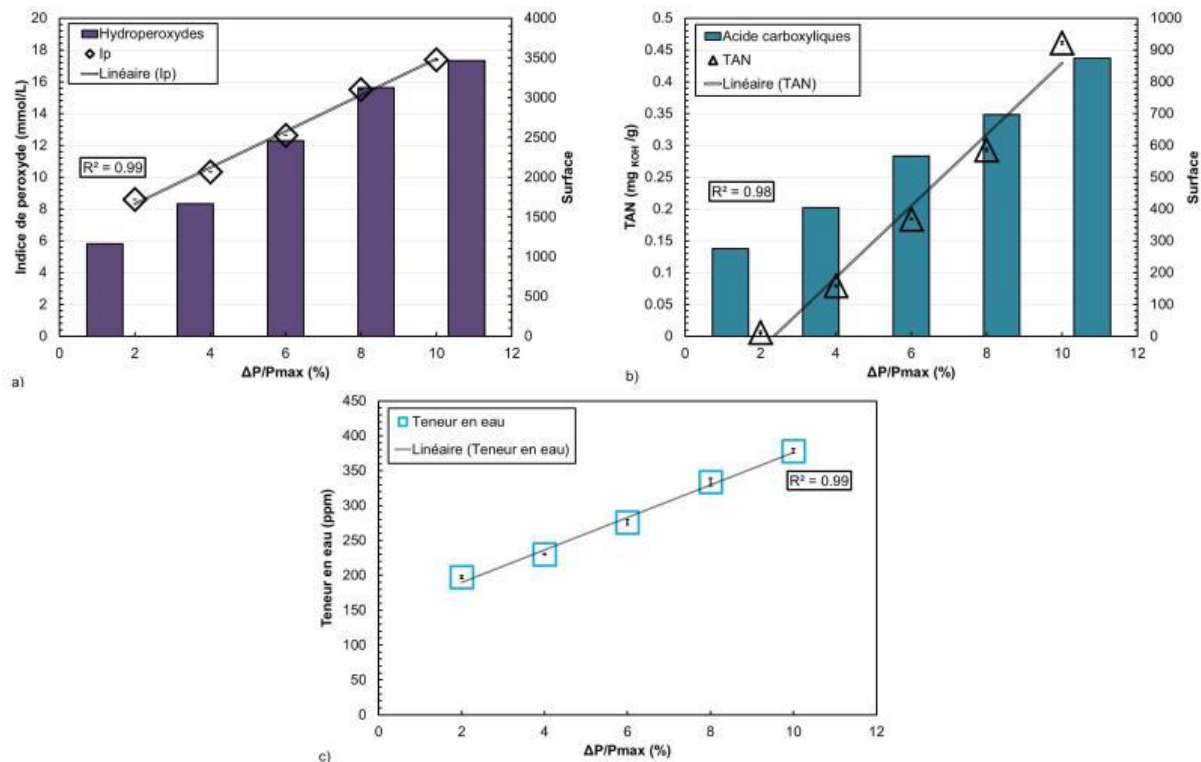


Figure IV.2. 14 - Suivi par CPG dans la phase liquide a) de l'Ip, b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du MN à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

IV. 2.1.4. Caractérisation des résidus formés

À l'issue des essais réalisés à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\Delta P/P_{max} = 10\%$, des résidus de gel sous forme de gouttelettes ont pu être observés. (Figure IV.2. 15). Celles-ci ont été analysées par spectroscopie IRTF après avoir été dissoutes dans de l'acétonitrile.



Figure IV.2. 15 - Vue du gel formé à l'issue de l'oxydation du MN ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

La Figure IV.2. 16 compare les spectres du MN oxydé et du gel issu de son oxydation. Dans le cas du gel, il est intéressant de constater l'apparition d'une bande entre 3466 et 3692 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$, pouvant être attribuée, par exemple, aux alcools et aux acides carboxyliques.

De plus, l'hypothèse d'une précipitation par polymérisation est avancée par la présence de la bande de vibration d'élongation à 809 cm^{-1} , pouvant être attribuée à la vibration d'élongation peroxyo $\nu(\text{O-O})$,¹¹ impliquant que les espèces présentes au fond du creuset sont constituées d'espèces hydroperoxydes, qui auraient précipité du fait de la différence de polarité avec les molécules di-aromatiques.¹²

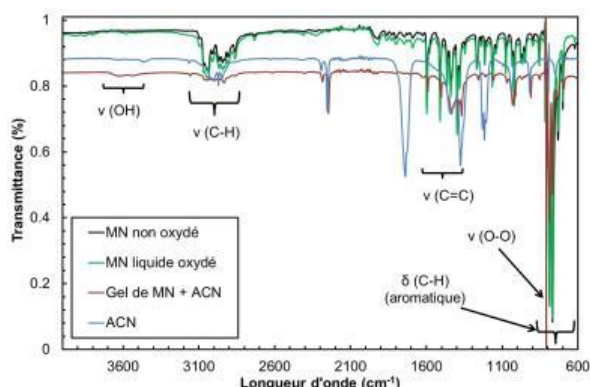


Figure IV.2. 16 - Spectres du gel du MN oxydé et du MN avant et après oxydation obtenus par IRTF ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$)

IV. 2.2. Influence de la température

IV. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

L'influence de la température a été évaluée en réalisant des essais à 140, 150 et 160 °C, $\Delta P/P_{\text{max}}$ a été fixé à 10 % et avec une pression initiale de dioxygène de 700 kPa.

L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour les trois températures est représentée sur la Figure IV.2. 17. Toutes les courbes ont des formes similaires mais le temps pour atteindre le $\Delta P/P_{\text{max}}$ visé diminue avec l'augmentation de la température. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure IV.2. 17.b.

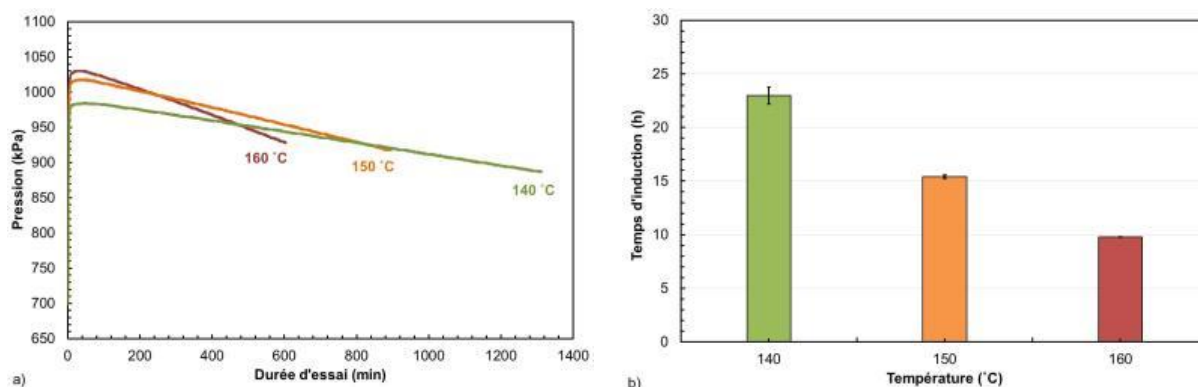


Figure IV.2. 17 - Évolution de a) la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, lors de l'oxydation du MN avec le PetroOXY ($P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$).

Comme précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant les taux de gazéification et les conversions de dioxygène et de MN. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure IV.2. 18. a. Il apparaît que les taux de gazéification sont dans tous les cas très faibles et que la quantité de molécules de dioxygène consommée est toujours très supérieure à celle du MN. (Figure IV.2. 18 .b.)

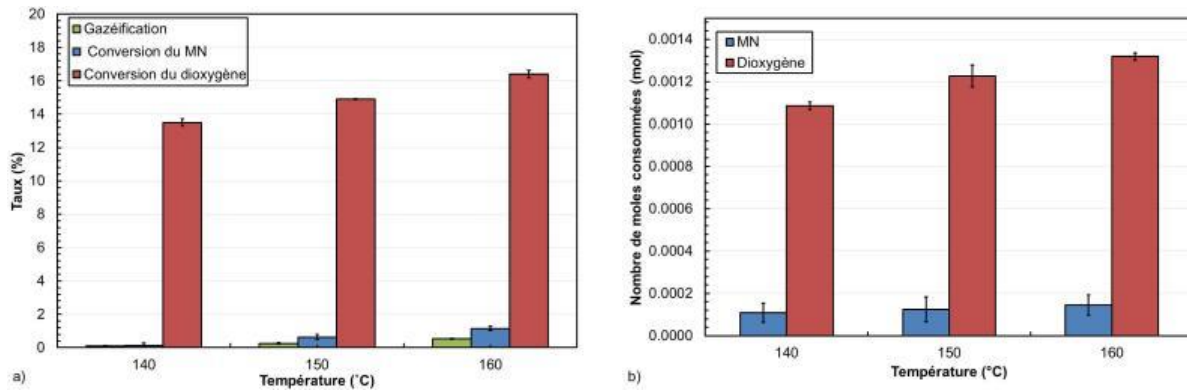


Figure IV.2. 18 - Évolution a) des taux de gazéification et de conversion du MN et du dioxygène et b) du nombre de moles de dioxygène et de MN consommé, obtenus lors de l'oxydation du MN ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Les taux de conversion du dioxygène n'étant pas identiques, les temps d'induction qui seraient nécessaires pour être dans ces conditions ont donc été recalculés. Les valeurs obtenues et répertoriées dans le Tableau IV. 2. 1 seront utilisées plus tard dans l'étude cinétique.

Tableau IV. 2. 1- Résultats des temps d'induction obtenus expérimentalement et après correction ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Temps d'induction expérimental (min)	1379	924	587
Temps d'induction après correction (min)	1676	993	587

IV. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats d'analyse par spectroscopie IRTF et par micro-CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements (Figure A.IV.2. 1 et Figure A.IV.2. 2). Le CO_2 est toujours le produit formé en majorité.

Les autres gaz formés sont le CO , H_2 , et CH_4 . En ce qui concerne les alcanes et les alcènes (Figure IV.2. 19.b), ces derniers sont en quantités très faibles et ne seront pas considérés par la suite.

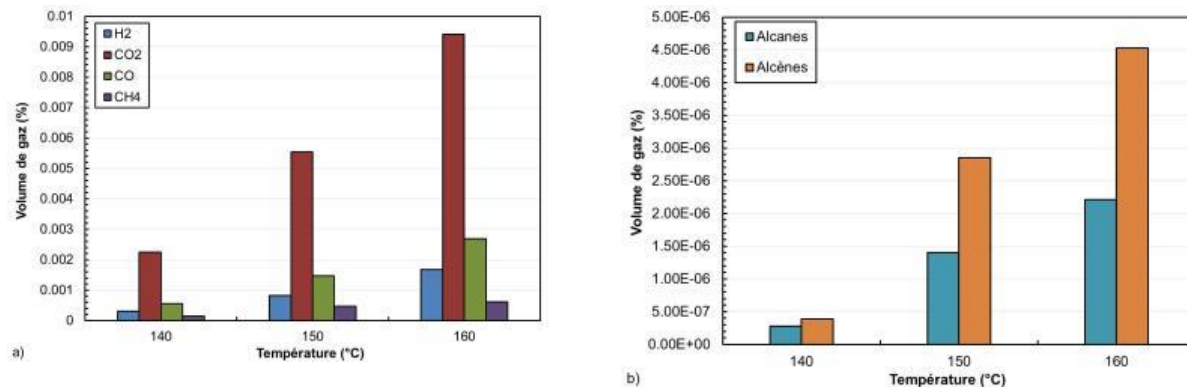


Figure IV.2. 19- Suivi des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse par micro-CPG au cours de l'oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

IV. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La caractérisation de la phase liquide a été effectuée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. De plus, les produits d'oxydation identifiés sont identiques à ceux observés précédemment, et ce quelle que soit la température (Figure A.IV.2. 3 à Figure A.IV.2. 6). Les principaux produits sont les alcools et les aldéhydes. Les autres produits, à savoir les hydroperoxydes et les acides carboxyliques, sont toujours formés en quantité plus faible (Figure A.IV.2. 7). Ces résultats sont par ailleurs confirmés par le suivi quantitatif présenté sur la Figure IV.2. 20.

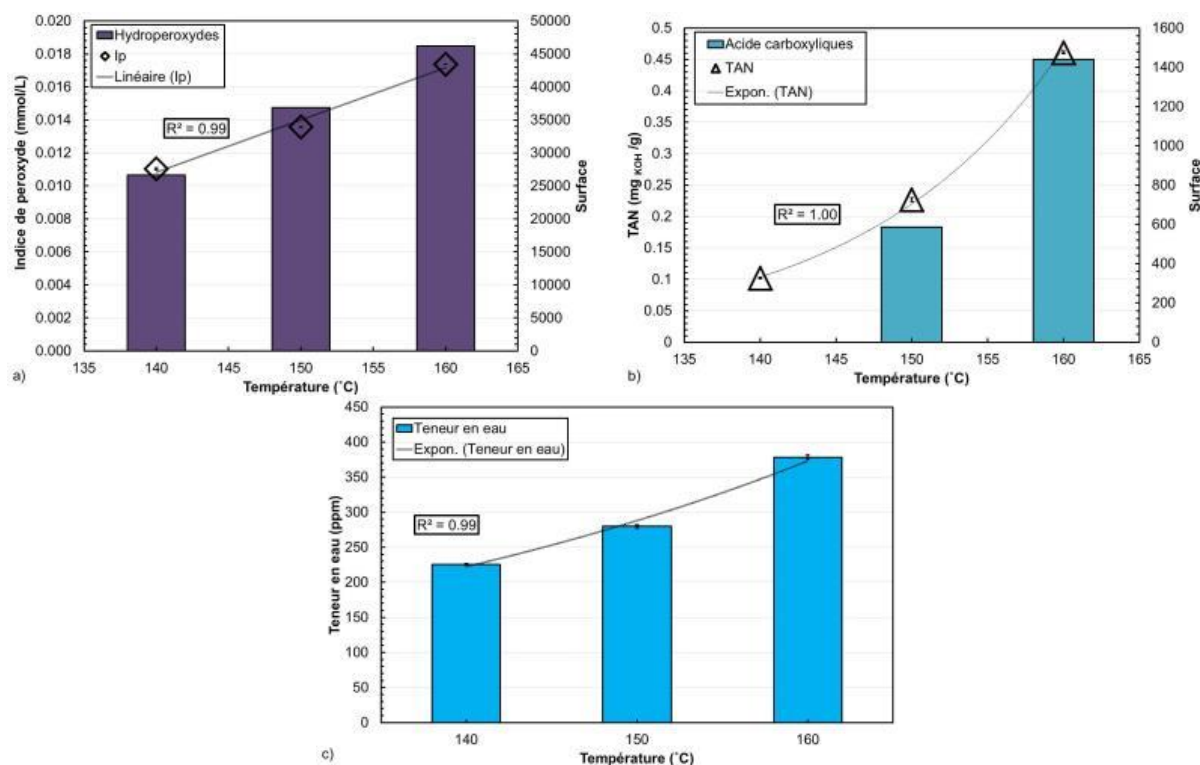


Figure IV.2. 20 - Suivi dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde, b) du TAN c) de la quantité d'eau formée au cours de l'oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

IV. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du 1-Méthyl-naphtalène

IV.2.3.1. Espèces formées

Les résultats des caractérisations de l'oxydation du MN en phase liquide dans les conditions d'essais étudiées, à savoir $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10% , $T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa ont permis de mettre en évidence différents produits d'oxydation, dont les natures sont identiques quels que soient les paramètres considérés, mais dont la quantité augmente avec $\Delta P/P_{max}$.

En phase gazeuse, les produits identifiés sont le CO_2 , très majoritairement, suivi du CO , du H_2 puis du CH_4 . Les autres produits sont en quantités très faibles.

Dans la phase liquide, les produits d'oxydation observés sont les alcools, les aldéhydes et, dans une moindre mesure les hydroperoxydes, les acides carboxyliques et les molécules d'eau. La majorité des molécules oxydées formées présentent une taille équivalente à celle du MN.

Dans l'ensemble les différents produits formés dans la phase liquide au cours de cette étude, peuvent être distingués en trois catégories :

- les hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 11 atomes de carbone comme le MN ;
- le gel sous forme de gouttelettes.

Deux types d'hydroperoxydes ont été mis en évidence, ils ont été formés à partir du 1-méthylnaphtalène et du 2-méthylnaphtalène dans la mesure où ce dernier était également présent initialement, dans le MN non oxydé.

La deuxième catégorie de produits oxydés caractérisés est ceux qui ont le même nombre d'atomes de carbone que le MN. Il s'agit essentiellement d'un alcool primaire, le 1-naphtalène méthanol et d'un aldéhyde, le 1-naphtaldéhyde. Ces derniers sont issus de la décomposition de l'hydroperoxyde du 1-MN. On observe également du 2-naphtalène méthanol et 2-naphtaldéhyde, probablement issus de la décomposition de l'hydroperoxyde du 2-MN. Des acides carboxyliques de 1 et 2-naphtalènes ont également pu être identifiés. Ces derniers résultent probablement de l'oxydation des 1 et 2-naphtaldéhydes formés.

Le nombre limité de molécules oxydées formées s'explique par la structure du MN : ce dernier présente, en effet, deux cycles aromatiques et un groupement méthyle comme l'illustre la Figure IV.2. 21. Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle seront plus facilement arrachés que ceux présents sur les noyaux aromatiques formant ainsi un radical stabilisé par effet mésomère. L'attaque du dioxygène sur le groupement méthyle qui substitue le cycle di-aromatique conduit ainsi à la formation d'un alcool primaire, le 1-naphtalène méthanol. Ce dernier pourra par la suite s'oxyder en aldéhyde, puis en acide carboxylique. Ce raisonnement est cohérent avec les produits obtenus expérimentalement.

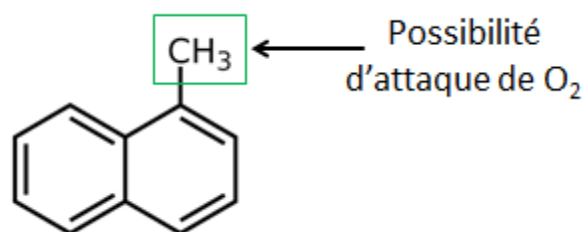


Figure IV.2. 21 - Structure du MN et possibilité d'attaque du dioxygène

Enfin l'un des derniers éléments mis en évidence dans cette étude est la formation d'une fine couche de gel à l'issue des essais (Figure IV.2. 15). Les résultats ont montré que ces résidus pouvaient être constitués de molécules de type alcool qui aurait précipité. Cette potentielle réaction de précipitation a, par ailleurs, pu être mise en évidence par la présence d'une bande caractéristique des liaisons peroxy $\nu_{(O-O)}$.

En corrélant la présence de la fonction alcool à celle-ci, il est possible que ce gel soit constitué d'espèces hydroperoxydes, qui auraient précipité au fond du creuset de fait de la différence de polarité. ¹²

IV.2.3.2. Propositions de mécanismes

Les résultats d'analyse qualitative ont permis d'identifier les molécules formées au cours du processus d'autoxydation et de proposer un schéma réactionnel de l'oxydation du MN, détaillé ci-après.

IV.2.3.2.a. Formation des hydroperoxydes

La structure du MN présentant un seul groupement méthyle, celle-ci est susceptible de donner un seul hydroperoxyde. La formation de ce dernier est présentée sur la Figure IV.2. 22.

Une fois formé, ce dernier pourra régénérer un radical alkyl R[•] qui pourra alors réagir avec le dioxygène, permettant ainsi la propagation du cycle.

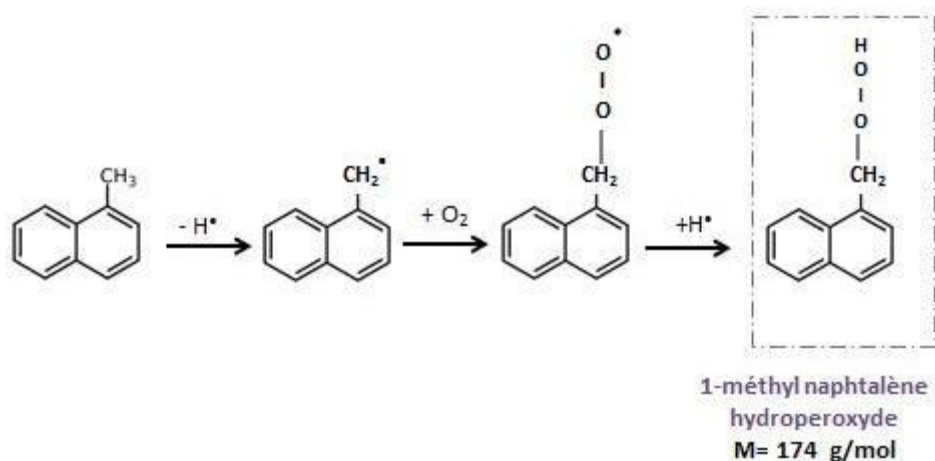


Figure IV.2. 22 – Mécanisme de formation de l'hydroperoxyde du 1-MN

IV.2.3.2.b. Produits oxydés avec une chaîne carbonée de 11 atomes

Les résultats ont permis de mettre en évidence la formation de produits d'oxydation de taille équivalente à celle du MN. En effet, l'hydroperoxyde formé pourra se décomposer par une réaction de scission, engendrant ainsi la formation de radicaux alcoxy et hydroxyle qui, après stabilisation, formeront une molécule d'alcool et de l'eau.

Compte tenu de la structure du MN et des résultats expérimentaux, l'hydroperoxyde se décomposera majoritairement en 1-naphtalène méthanol qui s'oxydera en 1-naphtaldéhyde puis en 1-naphtalène acide carboxylique, comme indiqué sur la Figure IV.2. 23.

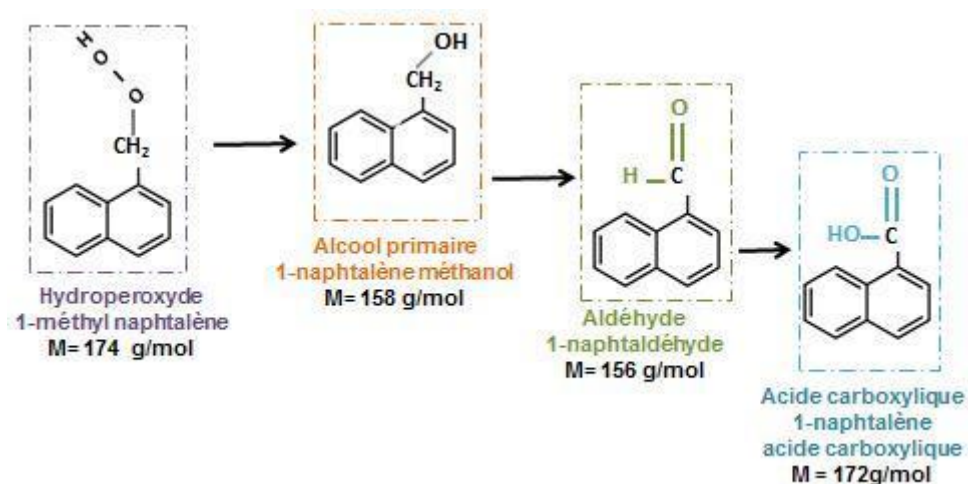


Figure IV.2. 23 – Produits pouvant se former à partir du 1-méthyl naphthalène hydroperoxyde

IV.2.3.2.d. Formation des produits gazeux

L'ensemble des produits gazeux obtenus sont identiques à ceux observés précédemment au cours de l'oxydation du TMB et présentés dans ce chapitre. Aussi, on peut supposer que les mêmes mécanismes ont été mis en jeu.

IV.2.3.2.d. Formation des molécules d'eau

Bien que la quantité d'eau soit plus faible que dans le cas du MN, on constate que le radical OH• est souvent produit dans les mécanismes proposés précédemment, lors de :

- la décomposition des hydroperoxydes (Figure IV.2. 23) ;
- l'oxydation d'aldéhydes en acides carboxyliques (Figure IV.2. 23) ;
- la réaction d'élimination d'hydrogène d'un groupement méthyle du MN.

IV.2.3.2.e. Formation du gel

Bien qu'il n'ait pas été possible d'analyser de manière exhaustive le gel formé à l'issue de l'oxydation du MN, les résultats d'analyse en IRTF suggèrent la présence de fonctions alcools et de liaisons peroxy. Une analyse supplémentaire, notamment par spectroscopie Raman, serait intéressante pour vérifier cette dernière hypothèse.

Quoi qu'il en soit, il est certain que des molécules polaires, et particulièrement des molécules présentant une fonction alcool, ont précipité au fond du creuset,¹² probablement du fait de la différence de polarité avec les molécules hydrocarbonées de l'environnement et d'une réaction de polymérisation pouvant expliquer la formation des résidus. Le manque de données ne permet pas de proposer de schéma de formation pour ces espèces.

IV.2.4. Cinétique de dégradation du 1-méthyl-naphtalène

La constante de vitesse cinétique globale k de la réaction d'oxydation du MN a été déduite des résultats de l'étude sur l'influence de la température. Ainsi, en supposant que cette constante suit le formalisme d'Arrhenius son énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A se calculent selon l'équation :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(C_{11}H_{10})t_{ind}}\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(C_{11}H_{10})$: les nombre de moles de O_2 et de MN consommées ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

Les temps d'induction obtenus expérimentalement et corrigés pour correspondre à la même conversion des réactifs (Tableau IV. 2. 1) ont été tracés en fonction de l'inverse de la température (Figure IV.2. 24). L'obtention d'une droite valide une loi cinétique d'ordre 1 et a permis de déterminer $E_a = 80,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,25.10^{+6} \text{ s}^{-1}$. Les constantes cinétiques de dégradation de la réaction d'oxydation du MN déduites pour chaque température d'essai sont présentées dans le Tableau IV. 2. 2.

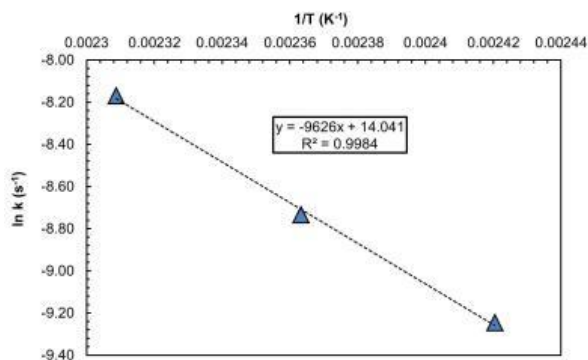


Figure IV.2. 24 – Loi cinétique de l'oxydation du MN

Tableau IV. 2. 2 - Constantes cinétiques de l'oxydation du MN déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 80,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,25.10^{+6} \text{ s}^{-1}$

Température (°C)	140	150	160
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$9,65.10^{-5}$	$1,61.10^{-4}$	$2,83.10^{-4}$

Les données de la littérature et les résultats expérimentaux de la présente étude suggèrent que les produits d'oxydation résultent de la formation et de la décomposition de produits hydroperoxydes au cours de l'étape de propagation.

Aussi, comme pour les alcanes, à partir des I_p obtenus expérimentalement (Tableau A.IV.2. 2), il a été possible de déterminer la constante de propagation cinétique k_2 en utilisant le même raisonnement que dans la partie cinétique du chapitre III (cf. § III.1.5.).

Les constantes cinétiques de dissociation des hydroperoxydes obtenus pour chaque température testée sont présentées dans le Tableau IV. 2. 3.

Tableau IV. 2. 3 - Constantes cinétiques de propagation de l'oxydation du MN déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2,12.10^{-4}$	$5,34.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$

IV.2.5. Conclusion

Dans cette partie, le comportement en conditions oxydatives d'un di-aromatique mono-substitué le 1-méthylnaphtalène (MN), a été étudié. Les essais ont été réalisés à différents avancements ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %), et à différentes températures ($T = 140$ à 160 °C) avec une pression $P_{O_2} = 700$ kPa.

Les résultats ont montré que le dioxygène est le réactif le plus consommé. À 160 °C, et avec un $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, le rapport est de $9,1$ molécules d' O_2 consommées pour 1 molécule de MN. Un taux de gazéification faible et inférieur à 2 % est mis en évidence.

Les produits gazeux identifiés sont le CO_2 , produit principalement formé, le CO , le H_2 et le CH_4 , ainsi que des molécules polaires (eau, méthanol et acétone).

En phase liquide, les produits majoritaires sont issus de l'oxydation de la molécule de MN sur un site préférentiel : un des atomes d'hydrogène du groupement méthyle. Les produits qui en résultent ont donc été : l'hydroperoxyde de 1-méthyl naphtalène, un alcool primaire, le 1-naphtalène méthanol, un aldéhyde, le 1-naphtaldéhyde et un acide carboxylique, le 1-naphtalène acide carboxylique.

Dans l'ensemble les produits d'oxydation présentent des tailles équivalentes à celle de la molécule d'intérêt soit 11 atomes de carbone. Encore une fois, la structure aromatique de la molécule et plus particulièrement les deux cycles benzéniques, étant très stable, un mécanisme de rupture de chaîne n'est pas envisageable, ce qui explique le nombre réduit de molécules formées, dans les conditions d'essais réalisées.

Une fine couche de gel a été observée en fin de réaction. Son analyse a montré la présence de liaisons chimique peroxy et alcool. Ces molécules seraient issues d'une réaction de polymérisation et qui, ensuite, précipiteraient.

Enfin il a été possible de déterminer expérimentalement la cinétique de dégradation de cette molécule sur l'intervalle de température étudié.

IV.3. Conclusion générale sur l'oxydation des molécules aromatiques

L'objectif de cette partie était de déterminer les mécanismes d'autoxydation des familles de molécules mono- et di-aromatiques au travers de l'étude de deux molécules modèles : le 1, 2, 4-triméthylbenzène (TMB) et le 1-méthylnaphtalène (MN). Ces familles de composés sont présentes à environ 18 et 2 % en masse, respectivement, dans le kérosène Jet A-1.

Afin de pouvoir comparer leur comportement respectif, chacune de ces molécules a été étudiée dans les mêmes conditions pour de faibles valeurs d'avancement ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %) et à différentes températures et pressions fixées ($T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa).

Pour les deux hydrocarbures, la consommation de dioxygène est supérieure à celle des hydrocarbures de départ et ce sur toute la gamme d'avancement $\Delta P/P_{\max}$ allant de 2 à 10 % (Tableau IV.3. 1).

Ce comportement suggère que :

- le dioxygène réagit avec les produits d'oxydation, et ceci de manière importante ;
- les réactions compétitives à celle consommant l'hydrocarbure de départ démarrent très rapidement.

Toutefois, il est important de souligner que le rapport entre le nombre de moles de dioxygène consommé et celui des molécules d'hydrocarbure consommé est de 1,4 pour le TMB et de 9,1 pour le MN. Ceci révèle des comportements de consommation différents entre les deux familles de molécules aromatiques. Cela est par ailleurs confirmé par le taux de conversion du TMB qui est environ trois fois plus grand que celui du MN.

Tableau IV.3. 1 - Taux de conversion et nombre de moles consommées de dioxygène et des hydrocarbures modèles aromatiques ($\Delta P/P_{\max} = 10$ % et $T = 160$ °C)

	% de conversion	Nombre de moles consommées
TMB	2,86	1,05
O₂	18,66	1,45
MN	1,02	0,15
O₂	16,40	1,32

Les valeurs des temps d'induction donnent une information intéressante dans la mesure où elles varient considérablement d'une molécule à l'autre (Tableau IV.3. 2). Le temps d'induction du TMB est 9 à 15 fois plus faible, selon la température, que celui du MN. Ceci traduit encore une fois la sensibilité à l'oxydation de ces molécules, le TMB étant la molécule la plus sensible à l'oxydation et le MN la moins sensible.

Là encore, l'augmentation de la température diminue la période d'induction.

Tableau IV.3. 2 - Périodes d'induction corrigées (en minutes) pour les différents hydrocarbures aromatiques ($T = 140$ à 160 °C, $\Delta P/P_{\max} = 10$ %)

	140	150	160
TMB	192	83	39
MN	1676	993	587

La nature des produits d'oxydation dans la phase liquide est similaire pour les deux hydrocarbures. Des hydroperoxydes, des alcools primaires, des aldéhydes, et des acides carboxyliques sont obtenus. Dans l'ensemble, ces produits présentent le même nombre d'atomes de carbone que la molécule d'intérêt initiale.

En effet, la stabilité des noyaux benzéniques empêche la possibilité d'un mécanisme d'ouverture de cycle et/ou de rupture de chaînes hydrocarbonées. D'ailleurs, les faibles taux de gazéification confirment ce résultat car l'impossibilité de couper les chaînes hydrocarbonées limite la quantité de gaz formée.

L'étude sur l'oxydation individuelle des molécules aromatiques aura ainsi permis de confirmer la relation entre la structure et la réactivité des molécules vis-à-vis de l'oxydation. Cette relation a auparavant été mise en évidence dans le cas de l'oxydation des alcanes ([Chapitre III](#)), pour lesquels la présence d'atomes de carbone primaires et secondaires permettait de former des alcools primaires/secondaires et donc des aldéhydes et des acides carboxyliques ou des cétones.

Des observations similaires sont constatées dans le cas des molécules aromatiques qui forment plus ou moins de produits d'oxydation secondaire en fonction des ramifications qui substituent les noyaux benzéniques de ces molécules. Les seuls produits d'oxydation formés sont issus de l'atome d'hydrogène des groupements méthyles. Les atomes de carbone primaires induisent alors la formation d'alcools primaires, d'aldéhydes et d'acides carboxyliques.

Au-delà de la nature des produits formés, les analyses quantitatives (Ip, TAN et teneur en eau) ont également montré des différences importantes entre ces molécules modèles ([Tableau IV.3. 3](#)).

La quantité d'hydroperoxydes dans la phase liquide du MN est 8 fois plus faible que dans le cas de l'oxydation du TMB. Cela pourrait indiquer que les hydroperoxydes formés ont été plus rapidement consommés pour former des produits d'oxydation secondaire tels que le 1-naphtalène méthanol et le 1-naphtaldéhyde. De façon logique, l'acidité dans la solution de MN est alors deux fois supérieure à celle du TMB puisque les aldéhydes, et donc les acides issus de leur oxydation, ont été formés en plus grande quantité.

Cette constatation est à corréliser avec les rapports entre quantité de matière de O₂ et d'hydrocarbure consommés. En effet, ce rapport est de 1,4 pour le TMB. Il indique une consommation importante de l'hydrocarbure. Dans le même temps, la quantité d'hydroperoxydes est aussi importante et semble s'accumuler avec le temps. La vitesse de dissociation des hydroperoxydes semble lente. Cela indique donc que peu de produits secondaires sont formés et que le dioxygène réagit peu avec les hydroperoxydes. D'où, une réaction préférentielle du dioxygène avec l'hydrocarbure de départ. Le phénomène exactement inverse est observé pour le MN.

Concernant la formation de molécules d'eau, celle-ci est 5 fois plus faible dans le cas du MN comparé au TMB. Dans le cas des deux molécules aromatiques évaluées dans cette étude, la formation des molécules d'eau pourrait être due soit :

- à la décomposition des hydroperoxydes ;
- à l'oxydation d'un aldéhyde en acide carboxylique.

D'après les deux réactions précédentes, une forte quantité d'eau dans le milieu réactionnel suggérerait la formation d'alcools et/ou d'acides carboxyliques en quantités significatives. Or, dans le cas du TMB, qui contient beaucoup d'eau, la quantité d'alcools est comparable à celle du MN et l'acidité est inférieure à celle du MN ([Tableau IV.3. 3](#)). L'eau aurait donc une autre origine.

Un gel sous forme de gouttelettes a été observé à l'issue de l'oxydation des deux hydrocarbures.

Dans le cas du TMB, les analyses ont montré la présence de fonction carbonyles et hydroxyles, pouvant caractériser toutes sortes de molécules oxydées (acides carboxyliques, alcools, esters...). La quantité d'eau importante pourrait résulter d'une potentielle réaction d'estérification, celle-ci résultant de la réaction des acides formés avec les molécules d'alcools du milieu pour former des molécules d'eau et des esters ayant précipité dans les gouttelettes formant le gel.

À l'inverse dans le cas du MN, l'analyse de la phase gel a montré la présence de fonctions hydroxyle et peroxyde. La faible quantité d'hydroperoxydes présents dans la cette phase pourrait résulter de leur précipitation.

Dans l'ensemble, la corrélation des résultats obtenus dans les phases liquide et gel pour les deux hydrocarbures induit que les molécules polaires formées au cours de la réaction ont tendance à précipiter au fond du creuset en raison de leur différence de polarité et qu'une réaction de condensation peut avoir lieu.

Tableau IV.3. 3 - Comparaison quantitative des indices de peroxyde (I_p) d'acidité (TAN) et de la teneur en eau, obtenus lors de l'oxydation du MN et du TMB avec les t_{ind} corrigés ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

	MN	TMB
t_{ind} (min)	587	39
I_p (mmol/L)	17	135
TAN (mg KOH/g)	0,46	0,24
Teneur en eau (ppm)	378	1778

L'étude cinétique a permis de calculer expérimentalement les valeurs d'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel (Tableau IV.3. 4) et donc d'en déduire la valeur de la constante de vitesse globale de la réaction d'oxydation pour les deux molécules modèles (Tableau IV.3. 5).

Les résultats ont montré des écarts cinétiques importants entre le TMB et le MN.

Les valeurs d'énergie d'activation calculées présentent un écart d'environ $16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cet écart pourrait être expliqué par une barrière énergétique pour former le radical alkyle du MN inférieure à celle nécessaire pour obtenir le radical alkyle du TMB. En effet, le radical du MN est très fortement stabilisé par un effet mésomère sur les deux cycles. Alors que dans le cas du TMB, il n'est stabilisé que sur un cycle.

Les écarts sont plus importants pour les facteurs pré-exponentiels ; en effet celui du TMB est supérieur de près de 3 ordres de grandeur par rapport à celui du MN.

Ceci se retrouve sur les valeurs de la constante cinétique globale de la réaction puisque la constante de vitesse k du TMB est supérieure à celle du MN. Enfin, cela explique le temps d'induction plus court du TMB.

Enfin, il a été possible de calculer la constante de la réaction de dissociation des hydroperoxydes k_2 . En comparant les deux constantes k et k_2 des deux molécules aromatiques, on note qu'elles sont assez éloignées. La constante k est toujours inférieure à k_2 . Cela suggère que les hydroperoxydes sont consommés très rapidement après leur formation.

Tableau IV.3. 4 - Valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (A) des réactions d'oxydation du TMB et du MN ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

	E_a (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)
TMB	102,73	$1,48.10^{+9}$
MN	80,03	$1,25.10^{+6}$

Tableau IV.3. 5 - Valeurs de la constante de vitesse globale k (en s-1) pour les réactions d'oxydation du TMB et du MN ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $T = 140$ à 160 °C)

T (°C)	140	150	160
TMB	$1,49.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$	$5,91.10^{-4}$
MN	$9,65.10^{-5}$	$1,61.10^{-4}$	$2,83.10^{-4}$

Tableau IV.3. 6 - Valeurs de la constante de vitesse de dissociation des hydroperoxydes k_2 (en s-1) pour les réactions d'oxydation du TMB et du MN ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $T = 140$ à 160 °C)

T (°C)	140	150	160
TMB	$2,04.10^{-3}$	$3,29.10^{-3}$	$7,70.10^{-3}$
MN	$2,12.10^{-4}$	$5,34.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$

Références bibliographiques du chapitre IV

1. Weng J-J., Liu Y-X., Wang B-Y., Xing L-L., Zhang L-D., Tian Z-Y., Experimental and kinetic investigation of 1,2,4-trimethylbenzene oxidation at low temperature, Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36, 909–917.
2. Gail S., Dagaut P., Black G., Simmie J.M., Kinetics of 1,2-Dimethylbenzene Oxidation and Ignition: Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modeling, Combustion Science and Technology, 2008, 180, 1748–1771.
3. Gürsoy T., *ATR-FTIR Analyses for a series transactions of potato plant wastes performed in order to prepare composite filling*, International Engineering and Natural Sciences Conference (IENSC 2018), Nov. 2018
4. Copicova J., Synytsya A., Cerna M., Kaasova J., Novotna M., *Application of FT-IR Spectroscopy in Detection of Food Hydrocolloids in confectionery Jellies and Food Supplements*, Czech J.Food Sci., 2001, 19 (2), 51-56
5. Dordevic M., Stankovic N., Dordevic M.G., Krstic S., Pavlovic M.A., Radivojevic A.R., *FTIR Spectroscopic characterization of bituminous limestone maganik mountain*, Studia UBB Chemia, Montenegro, LVII, 4, 2012 (p. 39-54)
6. Furutachi H., Hashimoto K., Nagatomo S., Endo T., Fujinami S., Watanabe Y., Kitagawa T., Suzuki M., Reversible O-O Bond Cleavage and Formation of a Peroxo Moiety of a Peroxocarbonate Ligand Mediated by an Iron(III) Complex, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 4550-4551
7. Lecomte J., Spectres d'absorption infrarouges d'éthers-sels organiques aliphatiques. Modes de vibration et structure du groupement carboxyle dans ces composés, Le Journal de Physique et le Radium, 1942, 3, 8 (11), 193 -200
8. Socrates G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition, (2004, ISBN: 978-0-470-09307-8)
9. Larkin P.J., *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, 2011, Elsevier, ISBN: 978-0-12-386984-5
10. Christophe Raynaud, *Spectroscopie et Réactivité en Chimie Organométallique : Quelques Apports de la Chimie Théorique*, Habilitation à diriger des recherches, 2014, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités
11. S. Gernigon, *Étude de la stabilité à l'oxydation des carburants liquides hydrocarbonées, Influence et comportement des antioxydants*, Thèse de doctorat, 2010, Université Paris Diderot, ONERA
12. Alves-Fortunato M., Ayoub E., Bacha K., Dalmazzone C., Fatty Acids Methyl Esters (FAME) autoxidation: New insights on insoluble deposit formation process in biofuels, Fuel, 2020, 268, 117074

- Chapitre V -

**Oxydation couplée des molécules modèles :
élaboration d'un carburant modèle**

Introduction

L'oxydation, de manière individuelle, des molécules modèles représentatives des différentes familles de molécules hydrocarbonées constitutives du kérosène Jet A-1 a permis d'observer leur comportement en conditions oxydatives, de déterminer leur mécanisme d'oxydation et enfin de calculer les constantes de vitesse de dégradation.

Dans les chapitres III et IV, les temps d'induction des molécules modèles ont été déterminés. Ils sont similaires, de l'ordre de 30 min, sauf pour le MN (environ 10 h).

À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ et à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, les taux de conversion des molécules modèles sont toujours inférieurs à 2% et ceux du dioxygène autour de 20% .

Dans tous les cas, les produits d'oxydation formés sont des hydroperoxydes, des alcools, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des molécules d'eau. Il est aussi à noter la présence de CO_2 et de CO , d' H_2 et d'hydrocarbures (alcane dont le CH_4 et alcènes).

De plus, les résultats ont montré qu'il y avait une relation entre la structure de la molécule initiale et la longueur de chaînes des produits. Typiquement, les alcanes pourront former des produits d'oxydation avec des longueurs de chaîne équivalentes à celle de la molécule d'intérêt mais aussi des molécules de taille plus petite. En revanche, l'oxydation des molécules aromatiques, du fait de la stabilité du noyau benzénique, conduira principalement à la formation de produits de taille équivalente à celles des molécules de départ.

Enfin à l'issue des essais, des gouttelettes de gel ont pu être observées. Les résultats ont montré que ce dernier était constitué d'espèces polaires qui auraient précipité au fond du creuset et se seraient condensées, formant ainsi un gel. Il est probable qu'il s'agisse d'un précurseur de dépôts.

L'objectif de cette partie est de proposer un schéma réactionnel global applicable aux carburants réels ainsi que les constantes cinétiques de dégradation permettant par la suite d'alimenter les modèles prédictifs des réactions d'autoxydation. Pour cela, les molécules modèles ont été oxydées de manière couplée afin de proposer un substitut du kérosène. Enfin, il sera possible de comparer les résultats expérimentaux du carburant modèle avec ceux d'un kérosène Jet A-1, afin de valider ce carburant modèle.

V.1. Oxydation d'un modèle simple (partiel) de carburant : n-C₁₂ –TMB (80:20)

Le Jet A-1 étant constitué d'environ 40 % d'alcane linéaires et 20 % de molécules aromatiques, un premier mélange modèle simple constitué de 80 % en masse de n-C₁₂ et de 20 % en masse de 1,2,4-TMB a été évalué. L'objectif est de mettre en évidence de possibles interactions entre ces hydrocarbures.

V.1.1. Avancement de la réaction

V. 1.1.1. Consommation des réactifs

Dans un premier temps, l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) a été réalisée dans les conditions opératoires habituelles : T = 160 °C et P_{O₂} = 700 kPa et pour différentes valeurs d'avancements, $\Delta P/P_{\max} = 2, 4, 6, 8$ et 10 %.

La Figure V.1. 1 présente les courbes montrant l'évolution de la pression en fonction du temps.

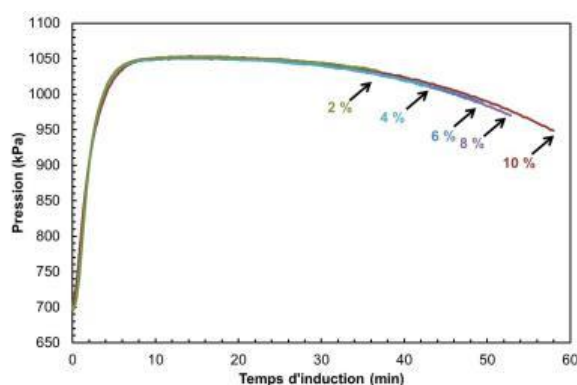


Figure V.1. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) avec le PetroOXY (T = 160 °C, P_{O₂} = 700 kPa)

L'évolution des temps d'induction, ainsi que des taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du modèle partiel sont tracés sur la Figure V.1. 2.

Le temps d'induction de l'oxydation du modèle partiel augmente de façon linéaire, allant jusqu'à 59 min à $\Delta P/P_{\max} = 10$ % (Figure V.1. 2.a.) avec des écarts types toujours inférieurs à 1 % (Tableau A. V.1. 1).

À $\Delta P/P_{\max} = 10$ %, la conversion du dioxygène est de 20,2 % tandis que celle du mélange modèle est seulement de 0,95 %. En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure V.1. 2.b.), celui-ci reste inférieur à 1 %. La formation de produits gazeux reste très limitée.

Les résultats présentés sur la Figure V.1. 3 indiquent que les consommations du dioxygène et des hydrocarbures sont très proches. Ce résultat est surprenant et dénote par rapport aux écarts importants de consommation observés pour les molécules oxydées individuellement.

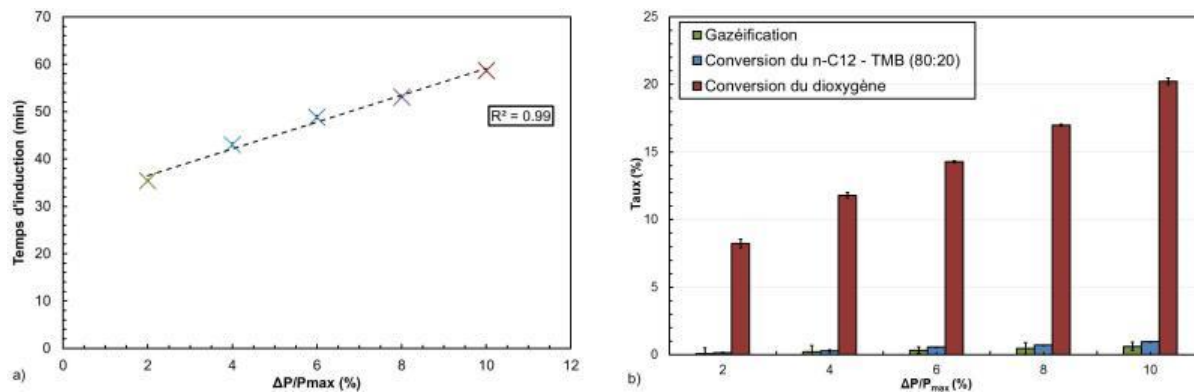


Figure V.1. 2 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) et du dioxygène, en fonction de l'avancement ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

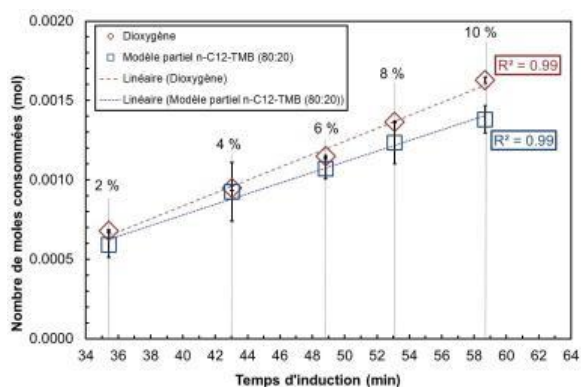


Figure V.1. 3 - Évolution du nombre de moles de dioxygène et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) consommées en fonction de l'avancement ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 1.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Dans un premier temps, l'analyse de la phase gazeuse a été réalisée par spectroscopie IRTF. Les spectres présentés sur la Figure V.1. 4 montrent l'apparition de bandes caractéristiques des espèces oxydées. En effet, on identifie un massif de faible intensité entre 3500 et 3900 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques ; mais également la bande à 2741 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ caractéristique des aldéhydes ainsi que celle à 1733 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes.

De plus, la présence de la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C\equiv O)}$ à 2120 et 2176 cm^{-1} , révèle la formation de monoxyde de carbone.

Une bande de faible intensité est également observable à 3020 cm^{-1} . Elle est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ du méthane.

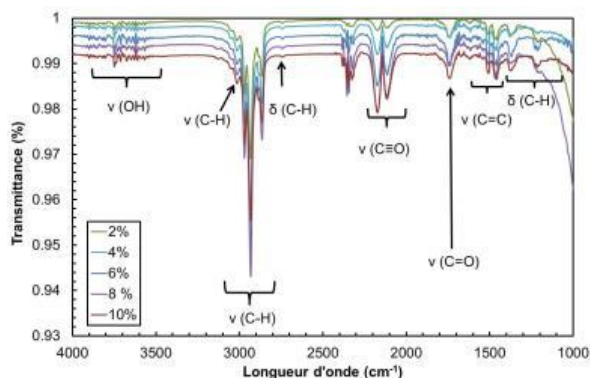


Figure V.1. 4 - Spectres IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %)

La phase gazeuse a aussi été analysée par micro-CPG pour identifier plus spécifiquement les molécules formées (Figure V.1. 5).

Les chromatogrammes de cette figure indiquent la formation de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , d'alcane et d'alcènes, ainsi que de molécules polaires telles que l'eau, le formaldéhyde, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus par FTIR.

Les alcanes et alcènes identifiés ont une longueur de chaîne allant de C_2 à C_5 .

Les molécules de CO_2 , CO , H_2O , H_2 , formaldéhyde, éthanol et acétone se forment dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$. Ce résultat indique que les mécanismes à l'origine de leurs formations sont mis en place très rapidement. Les autres composés hydrocarbonés sont détectés à partir de $\Delta P/P_{\max} = 4\%$, puis de manière significative plus tardivement ($\Delta P/P_{\max} = 8$ et 10 %).

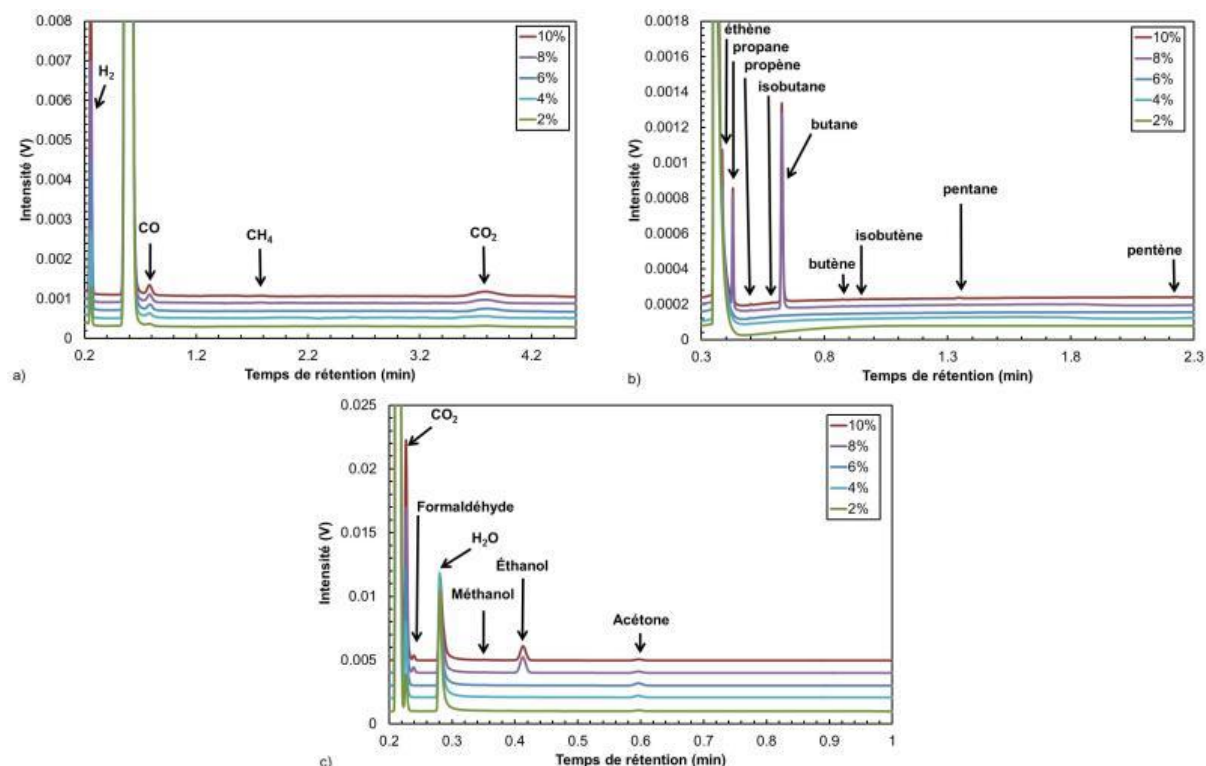


Figure V.1. 5 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec différentes colonnes d'analyse a) CO_x , b) Al_2O_3 et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %)

La quantification des gaz a permis de montrer que le CO_2 est formé en majorité et sa quantité augmente de façon linéaire pour $\Delta P/P_{\text{max}}$ entre 2 et 10 %. (Figure V.1. 6. a.).

Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont le H_2 et le CO . En comparaison, les alcènes, les alcanes et le CH_4 sont formés en quantités beaucoup plus faibles.

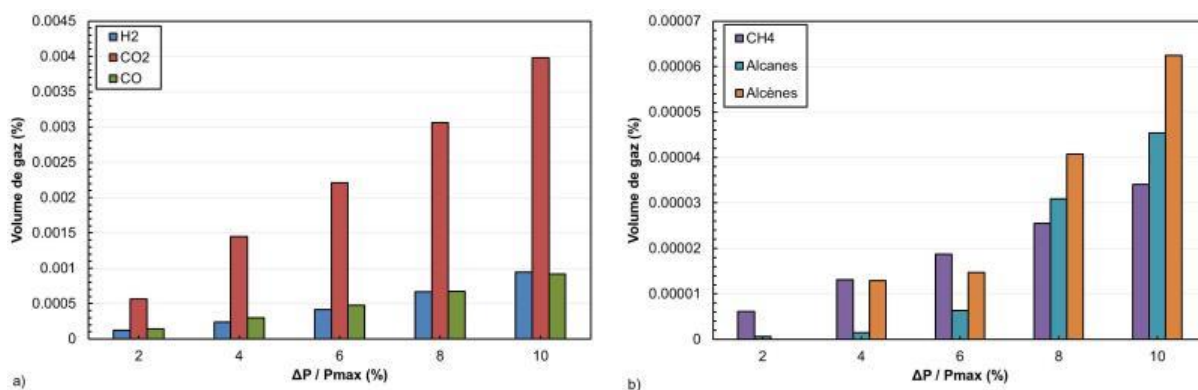


Figure V.1. 6 – Évolution, obtenue par micro-CPG, des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 et CO et b) CH_4 , alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ à 10 %)

V. 1.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

Dans un premier temps, la phase liquide a été analysée par CES (Figure V.1. 7) et CLHP (8). Les pics observés lors de l'oxydation des molécules seules et avec le mélange sont identiques. Vraisemblablement, les mêmes produits ont été formés.

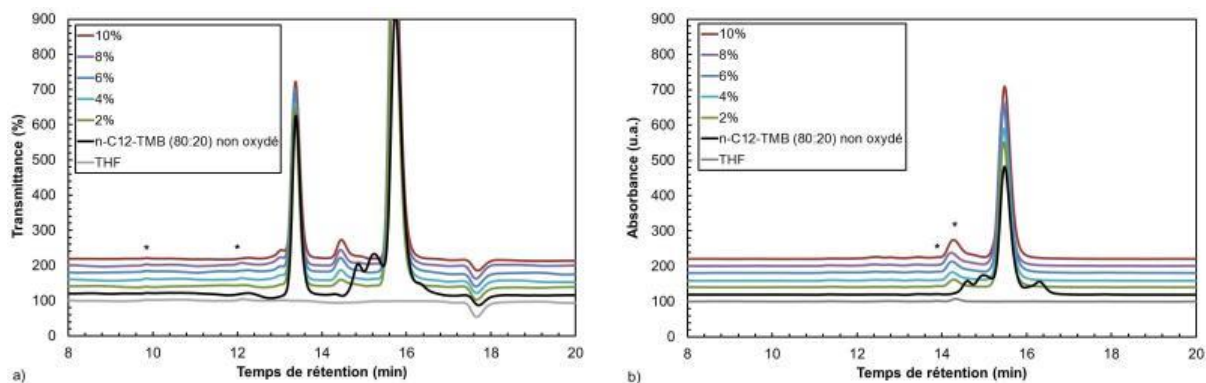


Figure V.1. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec les détecteurs a) IR et b) UV de la phase liquide du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80 :20) et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 2$ à 10 %) avec (*) les impuretés du THF

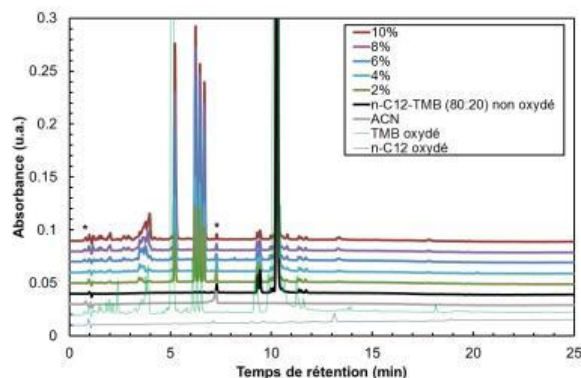


Figure V.1. 8 - Chromatogramme CLHP, détecteur UV, de la phase liquide du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80 :20) et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés de ACN

La phase liquide a été analysée par spectroscopie IRTF. Sur la Figure V.1. 9 sont comparés les spectres du modèle partiel avant et après oxydation à différents avancements.

Les résultats d'analyse indiquent la présence de bandes caractéristiques des espèces oxydées déjà obtenues auparavant dans le cas de l'oxydation des molécules modèles constitutives du modèle partiel.

En effet, l'apparition d'une bande à 1745 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec l'avancement de la réaction, peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ d'espèces de type cétones, acides carboxyliques. Il est intéressant de noter que l'intensité de la bande à 804 cm^{-1} , très faible sur le spectre du modèle partiel non oxydé, augmente significativement avec l'oxydation. Lors de l'oxydation individuelle du TMB (cf. § Chapitre IV.1.1.b.), une bande de forte intensité avait été observée autour de 813 cm^{-1} . Elle avait été attribuée à la vibration d'élongation peroxy $\nu_{(O-O)}$. Ainsi, par analogie, il est probable que des hydroperoxydes soient présents dans la phase liquide, mais en faible quantité.

De plus, d'autres bandes, de très faible intensité, caractéristiques des produits d'oxydation du TMB, sont présentes entre $600\text{ et }2000\text{ cm}^{-1}$. Il s'agit de la bande de déformation $\delta_{(OH)}$ à 1312 cm^{-1} ainsi que les deux vibrations d'élongation $\nu_{(C-O)}$ à $1136\text{ et }1158\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux molécules d'alcools et d'acides carboxyliques.

Dans l'ensemble, les résultats de l'analyse IRTF présentent en majorité l'ensemble des bandes observées dans le cas de l'oxydation du $n\text{-C}_{12}$ et du TMB, pris séparément. Cependant, il est intéressant de noter que certaines bandes obtenues auparavant dans le cas de l'oxydation du TMB sont absentes sur les spectres de la Figure V.1. 9. En effet, aucune vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques, n'est observée vers 3400 cm^{-1} . Au regard de ces résultats, on peut déjà supposer que certaines molécules présentes dans la phase liquide du TMB oxydé sont absentes dans le cas de l'oxydation du modèle partiel.

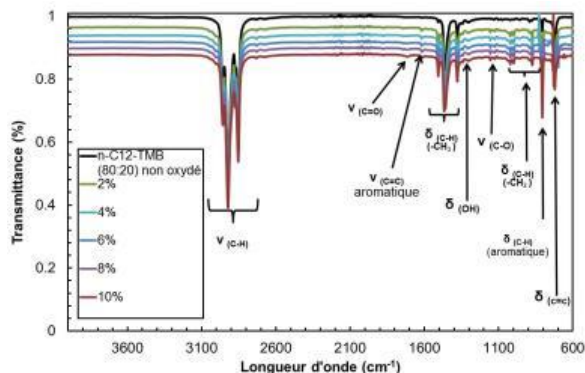


Figure V.1. 9 – Spectres IRTF de la phase liquide du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) avant et après oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$)

L'analyse de la phase liquide a été complétée par CPG afin de caractériser les produits d'oxydation du modèle partiel. Le chromatogramme de la Figure V.1. 10 montre une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements. Les pics caractérisant les molécules constitutives du modèle partiel, à savoir le TMB et le n-C₁₂ sont situés à 27 et 34 min respectivement. Il est clair que les pics de rétention des produits d'oxydation sont identiques, quel que soit l'avancement de la réaction, et que leur intensité augmente.

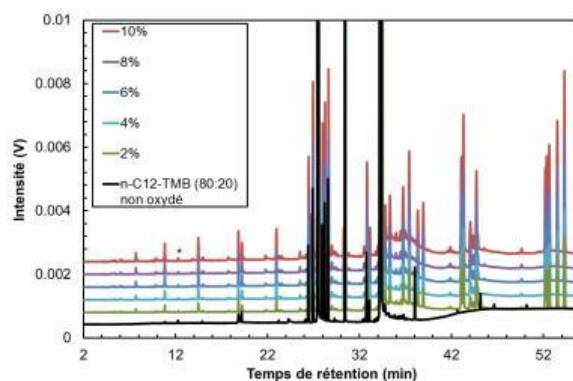


Figure V.1. 10 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés du THF

En comparant les chromatogrammes du n-C₁₂ et du TMB après leur oxydation avec ceux du modèle partiel, il apparaît que l'ensemble des pics, et donc des produits formés dans le cas présent, est une combinaison des différentes espèces obtenues dans le cas de l'oxydation des molécules modèles qui le constituent (Figure V.1. 11 et Figure V.1. 12.a. et b). Aucun pic supplémentaire n'a été détecté, ce qui indique qu'aucune molécule nouvelle n'a été formée. Cette information est primordiale dans la mesure où elle suggère qu'il n'y a pas eu d'interaction entre les molécules modèles. Cependant, il apparaît, sur la Figure V.1. 11, que certains pics présents dans le cas de l'oxydation du TMB sont absents lors de l'oxydation du modèle partiel.

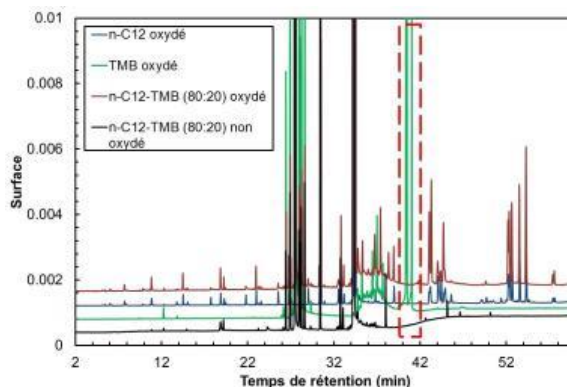


Figure V.1.11 - Chromatogrammes des phases liquides obtenus par CPG après oxydation du $n\text{-C}_{12}$, du TMB et du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Le résultat le plus flagrant est l'absence, sur le chromatogramme de la phase liquide du modèle partiel oxydé présenté sur la Figure V.1.12.c, des 3 hydroperoxydes du TMB obtenus lorsque ce dernier est oxydé individuellement (cf. § Chapitre IV.1). Cela confirme les résultats de l'analyse IRTF (Figure V.1.9) montrant que les vibrations d'élongation $\nu_{(O-O)}$, caractéristiques des peroxydes, présentent une intensité très faible par rapport à celle observée pour la phase liquide du TMB oxydé seul, et l'absence de la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$.

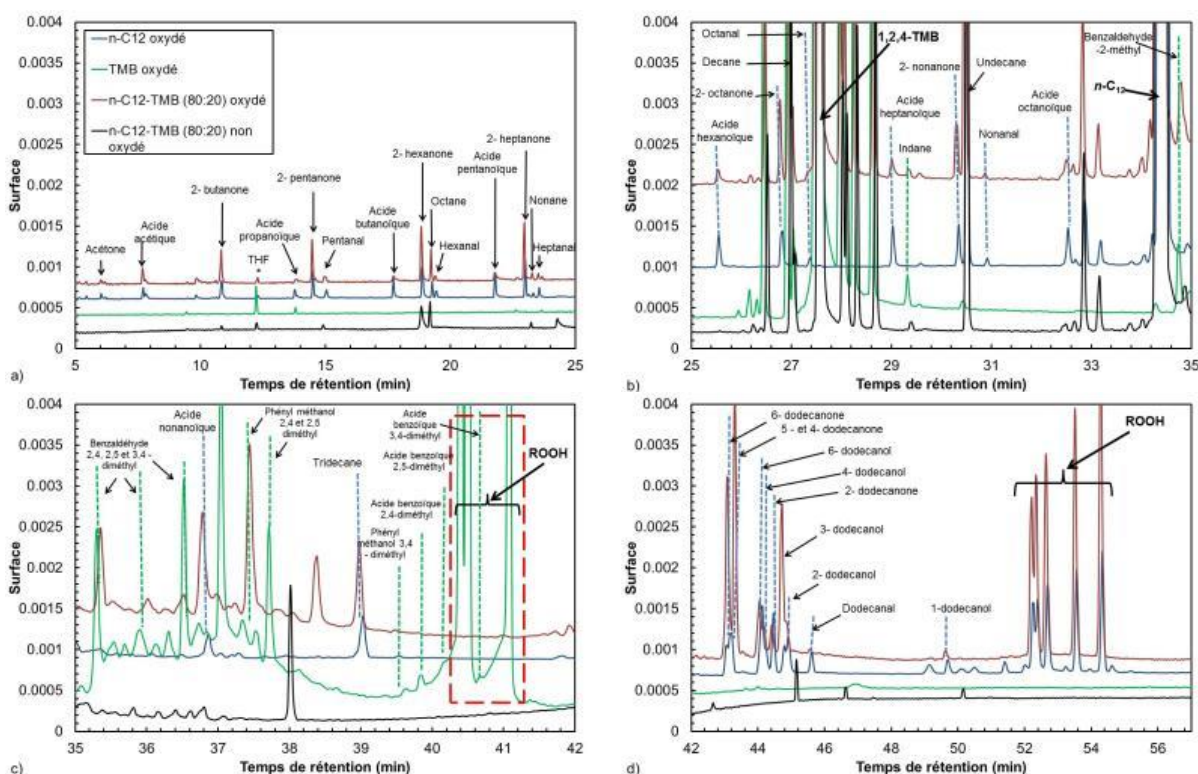


Figure V.1.12 - Chromatogrammes obtenus par CPG comparant les phases liquides après l'oxydation du $n\text{-C}_{12}$, du TMB et du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$).

La surface cumulée de chaque famille de composés a été calculée en fonction de l'avancement. Les résultats sont représentés sur la Figure V.1.13. Celle-ci montre que la quantité de produits d'oxydation primaire (les hydroperoxydes) et secondaire, tels que les alcools, les cétones, les aldéhydes et les acides carboxyliques, augmentent linéairement avec l'avancement de la réaction. Les principaux produits sont les hydroperoxydes suivis des cétones.

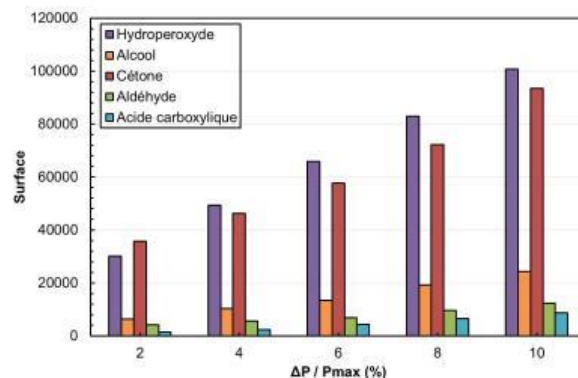


Figure V.1. 13- Suivi, parCPG, des produits d'oxydation formés dans la phase liquide au cours de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) (T = 160 °C, P_{O2} = 700 kPa)

Pour confirmer les résultats de la CPG, différents dosages chimiques ont été effectués. L'indice d'hydroperoxyde (Ip), le nombre total d'acidité (TAN) et la teneur en eau sont représentés sur la Figure V.1. 14.

L'évolution des Ip est cohérente avec celle observée par CPG (Figure V.1. 14.a) : leur quantité augmente de façon linéaire pour ΔP/P_{max}, entre 2 et 10 % (entre 32 et 82 mmol/L de ROOH, respectivement). En revanche, l'évolution des TAN n'est pas tout à fait en accord avec les résultats de GC (Figure V.1. 14.b.). En effet, ces derniers montrent une augmentation linéaire avec ΔP/P_{max} tandis que les valeurs de TAN montrent une évolution plus rapide pour les valeurs intermédiaires de ΔP/P_{max} = 4 à 8 %.

En ce qui concerne la quantité d'eau formée, celle-ci augmente rapidement et linéairement entre les valeurs extrêmes de ΔP/P_{max}, soit 2 à 10 % (305,49 à 981,95 ppm, respectivement) sachant que le modèle partiel en contient initialement 39,84 ppm. (Figure V.1. 14.c.).

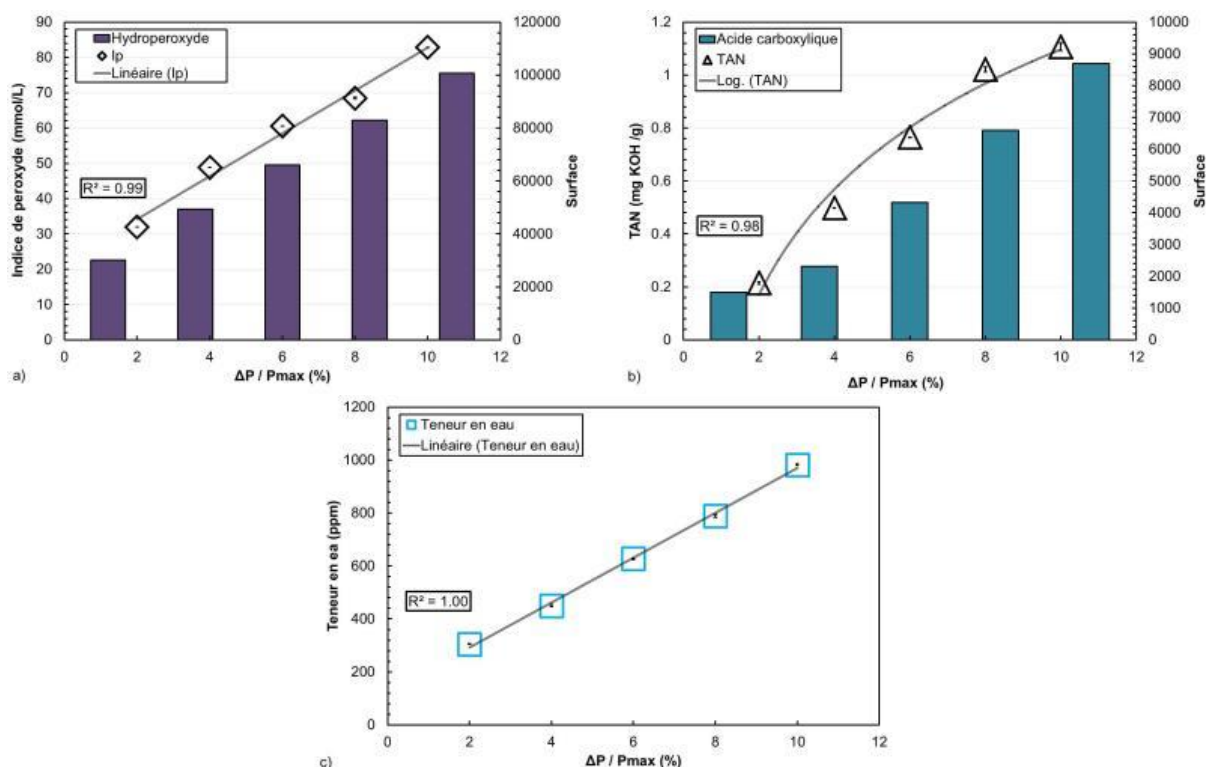


Figure V.1. 14 - Suivi dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde (Ip), b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) à différents avancements (T = 160 °C, P_{O2} = 700 kPa)

V. 1.1.4. Caractérisation de la phase solide

À l'issue des essais, un gel épais a été observé au fond du creuset. (Figure V.1. 15).

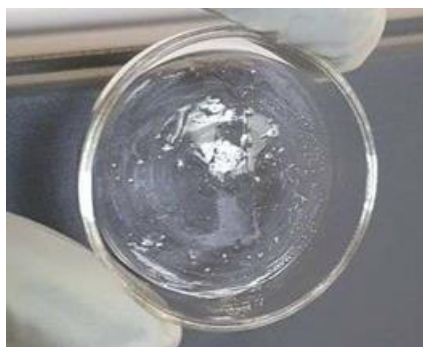


Figure V.1. 15 – Vue du gel formé à l'issue de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20)
($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Bien que la quantité de gel récupérée soit faible, celle-ci a toutefois été suffisante pour l'analyser par spectroscopie IRTF. L'analyse révèle deux bandes supplémentaires par rapport à la phase liquide oxydée :

- une bande à 1712 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$;
- un massif large entre 3000 et 3700 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$.

Ces résultats indiquent que le gel est composé d'une quantité importante de fonctions OH et C=O pouvant être attribuées, entre autres, à des acides carboxyliques.

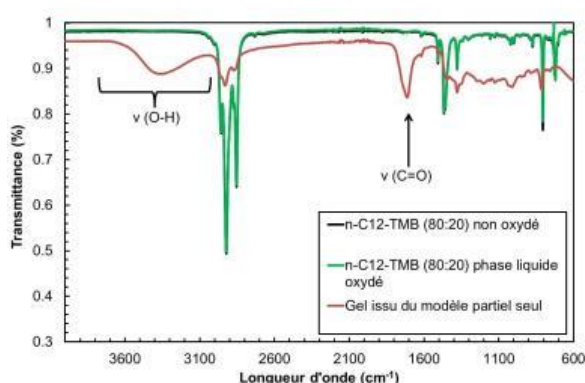


Figure V.1. 16 Spectres IRTF du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) initial et après oxydation ainsi que du gel
($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

V. 1.2. Influence de la température

V. 1.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, les essais ont été réalisés à $\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$ et trois températures : 140, 150 et 160 °C. L'évolution de la pression pour les trois tests est représentée sur la Figure V.1. 17. Toutes les courbes ont des formes similaires mais le temps pour atteindre le $\Delta P/P_{max}$ visé diminue avec l'augmentation de la température. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure V.1. 17.b.

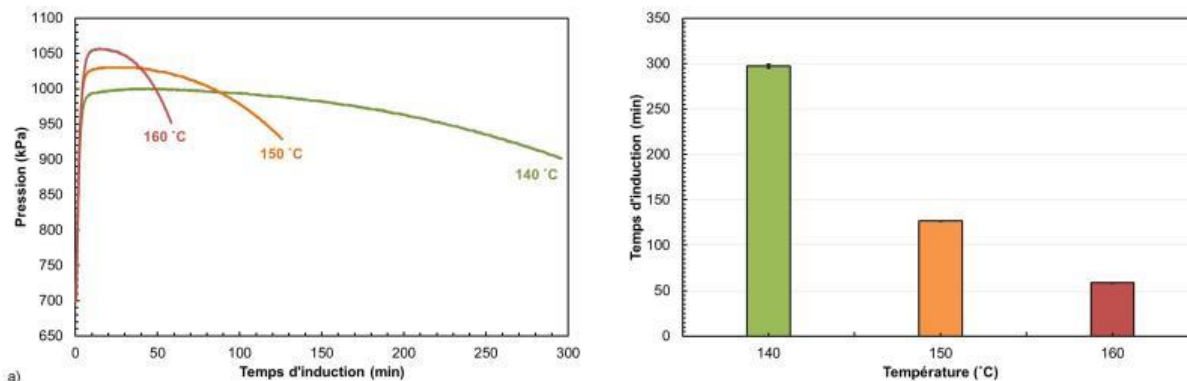


Figure V.1. 17 - Évolution de a) la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, des échantillons du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) oxydés avec le PetroOXY ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

L'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant le taux de gazéification et les conversions de dioxygène et du mélange du n-C₁₂ et du TMB (80:20). Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure V.1. 18.a.

Les taux de gazéification sont très faibles pour les trois températures. La consommation de dioxygène augmente avec la température de 16 à 20 % tandis que la conversion du carburant modèle partiel reste faible en augmentant d'environ 0,2 % à chaque intervalle de températures considéré, passant de 0,52 à 0,78 puis 0,95 %. Ainsi le dioxygène et le modèle partiel sont consommés de manière similaire. Il est important de noter que le nombre de moles de dioxygène et de modèle partiel consommés sont proches et présentent un écart de 0,2 à 0,3 mmoles (Figure V.1. 18.b.).

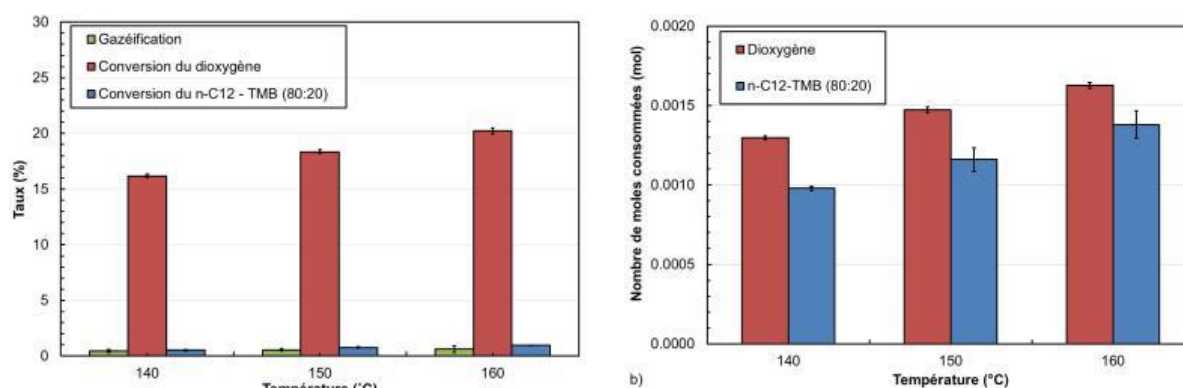


Figure V.1. 18 - Évolution a) des taux de gazéification et de conversion du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) et du dioxygène et b) du nombre de moles de dioxygène et de TMB consommées, obtenus lors de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

Les résultats indiquent que la température a un impact important sur le temps d'induction. En effet, plus la température est élevée, plus le temps d'induction est court. Ainsi, la température accélère la vitesse consommation du dioxygène qui passe de $4,3 \cdot 10^{-3}$ mmol/min à 140 °C à $2,7 \cdot 10^{-2}$ mmol/min à 160 °C.

Toutefois, pour une même valeur de $\Delta P/P_{max}$, les conversions du dioxygène ne sont pas identiques : elles sont de 0,016 et 0,013 mmoles à 140 et à 160 °C. Ainsi, pour mettre en évidence l'impact réel de la température, les tests auraient dû être faits à iso-conversion du dioxygène et pas au même $\Delta P/P_{max}$. Pour cela, les tests réalisés à une température inférieure à 160 °C auraient dû durer plus longtemps. Les t_{ind} corrigés pour avoir une même consommation d'O₂ théorique sont présentés dans le Tableau V.1. 1 et seront utilisés pour l'étude cinétique.

Tableau V.1. 1 - Temps d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement avant et après correction ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Temperature (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimentaux (min)	297	127	59
t_{ind} corrigés (min)	373	140	59

V. 1.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats de spectroscopie IRTF et de micro-CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température (Figure A. V.1. 1 et Figure A. V.1. 2).

Il a également été possible de quantifier les différents produits d'oxydation comme le montre la Figure V.1. 19. La température, au moins dans le domaine étudié, n'a pas d'impact sur la répartition des espèces produites puisque les proportions des molécules entre elles restent équivalentes.

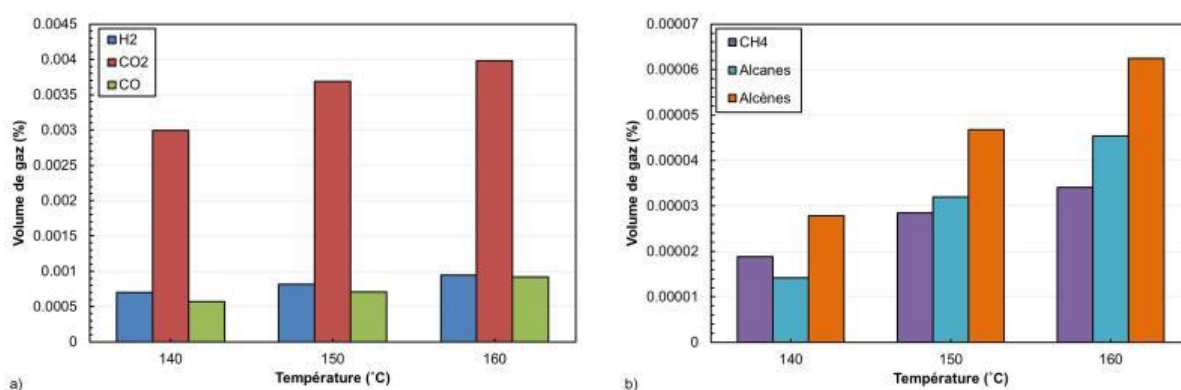


Figure V.1. 19 - Suivi par micro-CPG de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 et CO et b) CH_4 , alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du modèle partiel $n-C_{12}$ -TMB (80:20) à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

V. 1.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La caractérisation de la phase liquide a été effectuée par IRTF, CES, CLHP, CPG/SM. Les produits d'oxydation sont identiques quelle que soit la température (Figure A. V.1. 3 à Figure A. V.1. 6).

L'évolution quantitative des différentes espèces est présentée sur la Figure V.1. 20. La nature et les proportions des molécules formées ne varient pas avec la température. Les principaux produits sont les hydroperoxydes suivis des cétones puis alcools, aldéhydes, acides carboxyliques. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par le suivi quantitatif des Ip et TAN présentés sur la Figure V.1. 21.

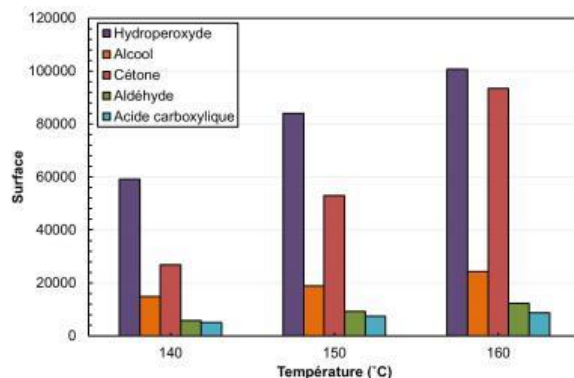


Figure V.1. 20 - Suivi dans la phase liquide par CPG des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

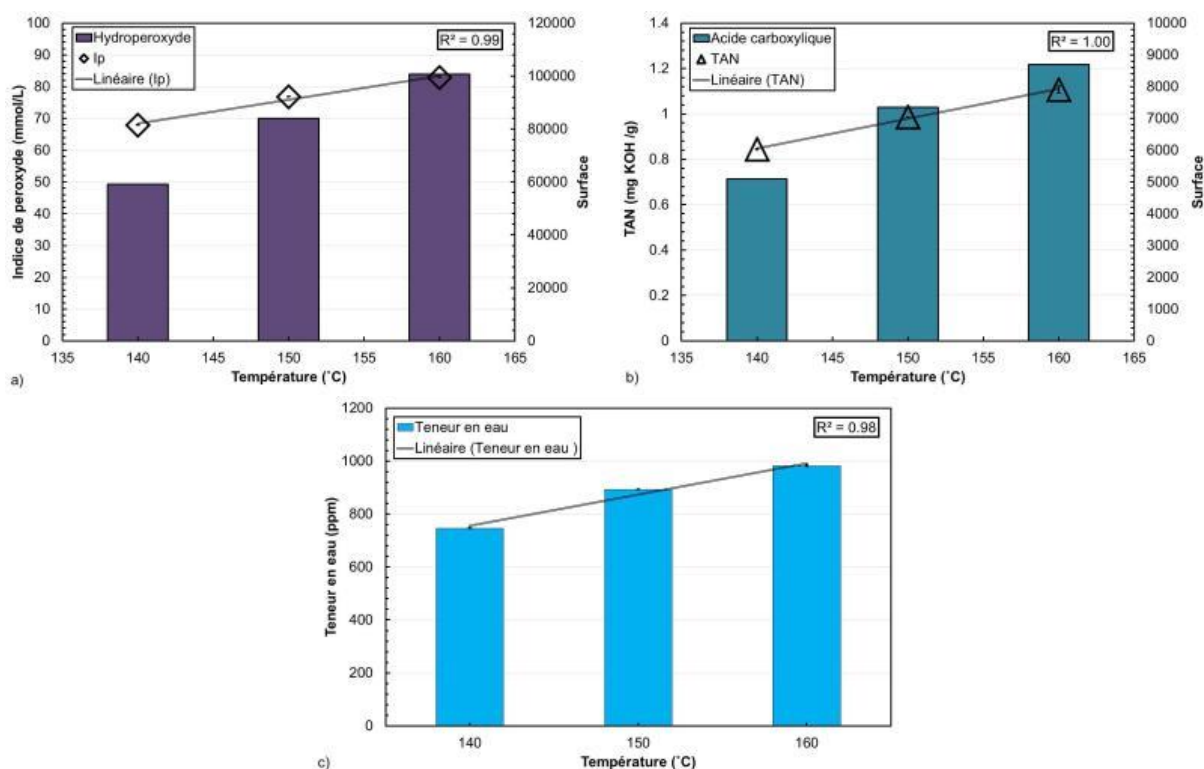


Figure V.1. 21 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde (I_p), b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) à différentes températures ($\Delta P / P_{max} = 10$ %, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 1.3. Mécanisme d'autoxydation du modèle simple (partiel) de n-dodécane-1,2,4-triméthylbenzène (80:20)

V.1.3.1. Espèces formées

En phase gazeuse, les produits identifiés sont CO₂, CO, H₂, des alcanes et des alcènes courts ainsi que le CH₄. D'autres molécules polaires, telles que l'eau, le formaldéhyde, le méthanol, l'éthanol et l'acétone ont également été observées. Cependant, le produit principalement formé est le CO₂.

En phase liquide, l'analyse CPG a mis en évidence que l'ensemble des produits d'oxydation du modèle partiel est la combinaison des produits d'oxydation obtenus expérimentalement au cours de l'oxydation individuelle du n-C₁₂ et du TMB. Ce résultat est important dans la mesure où il indique qu'il n'y a pas d'interaction entre les produits d'oxydation du n-C₁₂ et du TMB qui constituent le modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20). Les produits d'oxydation observés sont des hydroperoxydes, des alcools (primaires et secondaires), des cétones, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des molécules d'eau. Cependant il est très important de noter que, dans le cas de l'oxydation du modèle partiel, 3 pics sont absents. Il s'agit des 3 pics des hydroperoxydes du TMB.

Aussi, compte tenu de la nature des molécules identifiées, il est possible d'associer les hydroperoxydes et les cétones encore présents dans la phase liquide aux produits d'oxydation issus du n-dodécane. Les alcools, les aldéhydes et les acides carboxyliques obtenus sont issus de l'oxydation du n-C₁₂ et du TMB.

La présence des phényl méthanol, des benzaldéhydes et des acides benzoïques suggère que des hydroperoxydes du TMB ont bien été formés mais leur absence des chromatogrammes suggère qu'ils ont été très rapidement consommés. Par conséquent, la vitesse de consommation des hydroperoxydes du TMB dans le mélange partiel est plus importante que celle dans le TMB seul.

Enfin, un gel a été observé et analysé par spectrométrie IRTF. Les résultats ont montré la présence de fonction alcools et acides carboxyliques. Ces espèces polaires pourraient avoir précipité à cause de la différence de polarité avec les alcanes linéaires et les mono aromatiques.

En tenant compte des résultats des analyses et du fait que les produits d'oxydation du modèle partiel sont respectivement ceux obtenus expérimentalement lors des oxydations individuelles du n-dodécane et du TMB, il est possible de les diviser en 5 grandes classes :

- les isomères X -dodécyl-hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 12 atomes de carbone, comme le n-dodécane ;
- les autres produits avec une chaîne carbonée inférieure à 12 atomes de carbone ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 9 atomes de carbone comme le TMB ;
- une phase solide.

V.1.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du $n\text{-C}_{12}$, du TMB et du modèle simple (partiel) : $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20)

Pour une température et un $\Delta P/P_{\max}$ fixé ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P/P_{\max} = 10\%$), les temps d'induction obtenus au cours de l'oxydation individuelle des molécules modèles et du modèle partiel de carburant sont très différents (Figure V.1. 22.a.). En effet, le modèle partiel présente une période d'induction deux fois supérieure à celle des molécules modèle qui le constituent. Ce résultat est surprenant dans la mesure où, compte tenu des proportions des hydrocarbures, on aurait pu s'attendre à une période d'induction intermédiaire entre les molécules modèles. Les valeurs théoriques des temps d'induction du modèle partiel ont été calculées. Les résultats, tracés sur Figure V.1. 22..b. montrent un écart positif allant de 10 à 15 min entre les t_{ind} expérimentaux et théoriques (Tableau A. V.1. 2).

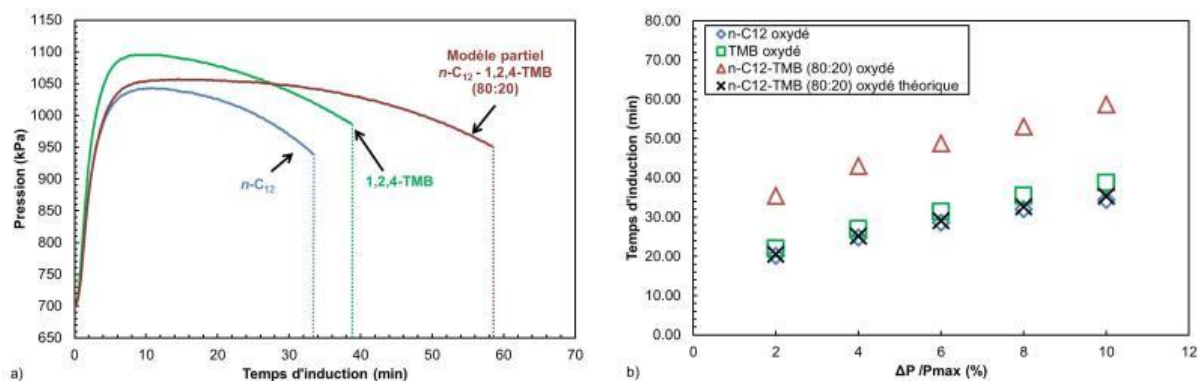


Figure V.1. 22 - Évolution a) de la pression en fonction du temps ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P/P_{\max} = 10\%$) et b) du temps d'induction en fonction de $\Delta P/P_{\max}$ lors de l'oxydation des échantillons de $n\text{-C}_{12}$ et TMB oxydés individuellement et du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20)

En ce qui concerne la consommation de dioxygène, les résultats de la Figure V.1. 23 indiquent que celui-ci est consommé à peu près comme attendu. Le fait le plus marquant est qu'il a été consommé beaucoup plus lentement (Tableau A. V.1. 3).

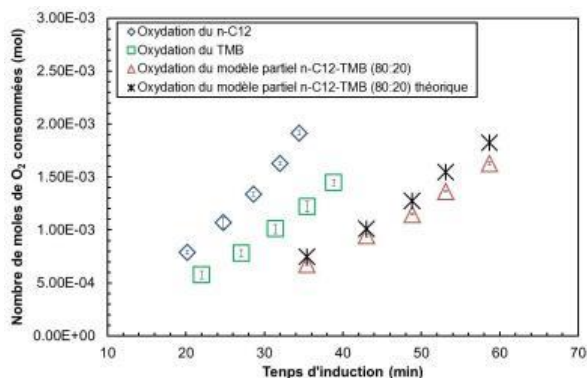


Figure V.1. 23 - Comparaison des nombres de moles de O_2 consommées au cours de l'oxydation du $n\text{-C}_{12}$, du TMB et du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{-TMB}$ (80:20) ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

La consommation des molécules hydrocarbonées a également pu être comparée comme présenté sur la Figure V.1. 24. La quantité de moles d'hydrocarbures consommées lors de l'oxydation du carburant modèle est supérieure à celle obtenue lors de l'oxydation individuelle des molécules modèles.

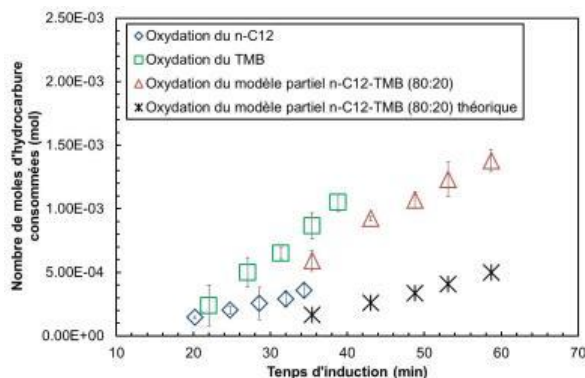


Figure V.1. 24 - Comparaison des nombres de mole d'hydrocarbure consommées en fonction du temps d'induction au cours de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Une comparaison des mesures d'Ip, de TAN et de teneur en eau (Figure V.1. 25) a également été effectuée. Elle met en évidence de nombreux éléments intéressants.

Tout d'abord, en ce qui concerne les hydroperoxydes, les données comparatives présentées sur la Figure V.1. 25.a. indiquent qu'il y a une différence entre les valeurs Ip expérimentales et théoriques. Les écarts entre les deux Ip vont respectivement de 0,9 à 10,4 mmol/L de ROOH entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10 % et de 0,8 à 10,4 mmol/L de ROOH pour les températures de 140 et de 160 °C à $\Delta P/P_{\max} = 10$ % (Tableau A. V.1. 5). Ainsi, lorsque $\Delta P/P_{\max}$ et la température augmentent, la quantité d'hydroperoxydes dans la phase liquide devient plus faible qu'attendu. Il est possible qu'une partie des hydroperoxydes ait précipité au fond du creuset, d'autant que les hydroperoxydes du TMB n'ont pas été mis en évidence dans les chromatogrammes de la phase liquide (Figure V.1. 11).

Des résultats similaires ont été constatés en comparant les valeurs des TAN, comme le montre la Figure V.1. 25.b. En effet, la quantité d'acide mesurée expérimentalement est inférieure à celle devant être obtenue théoriquement. Les écarts entre les TAN expérimentaux et théoriques vont respectivement de 0,07 à 0,51 mg KOH/g entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 % et de 0,02 à 0,51 mg KOH/g pour les températures de 140 et 160 °C. (Tableau A. V.1. 6). Il est possible de penser que, soit les acides carboxyliques n'ont pas été formés dans les quantités attendues du fait de la précipitation partielle des hydroperoxydes, soit les acides carboxyliques ont précipité au fond du creuset et n'ont donc pas été quantifiés dans la phase liquide. Cette dernière hypothèse est corroborée par les mesures FTIR qui ont montré la présence de bandes caractéristiques des liaisons O-H et C=O dans le gel (Figure V.1. 16).

Enfin, il apparaît que, cette fois, la quantité d'eau mesurée expérimentalement est supérieure à la valeur théorique (Figure V.1. 25.c.). Les écarts entre les teneurs en eau expérimentales et théoriques vont respectivement de 21,9 à 112,3 ppm d'eau en plus entre les valeurs de $\Delta P/P_{\max}$ de 2 à 10 % et de 150,8 à 112,3 ppm d'eau pour les températures de 140 et 160 °C (Tableau A. V.1. 7).

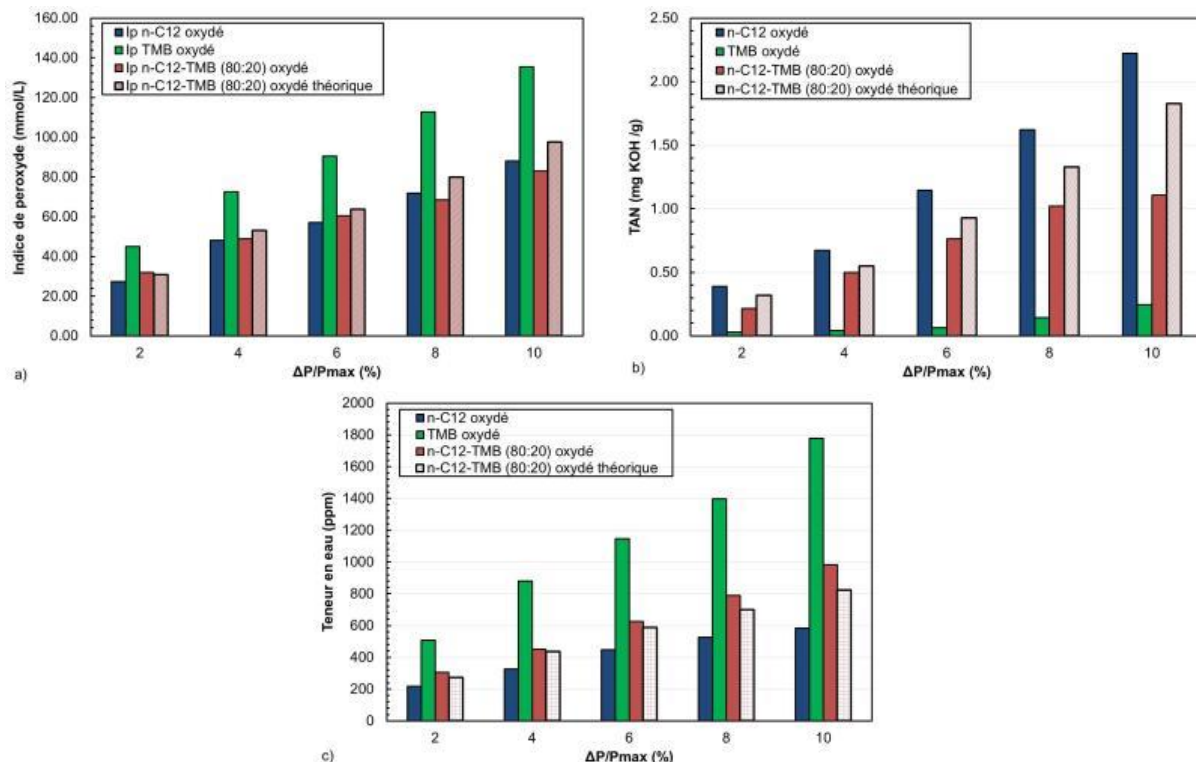


Figure V.1. 25 - Comparaison des évolutions a) des indices de peroxydes (I_p), b) des TAN et c) des teneurs en eau mesurés dans la phase liquide en fonction de $\Delta P/P_{max}$, au cours de l'oxydation du $n-C_{12}$, du TMB et du modèle partiel $n-C_{12}$ -TMB (80:20) ($T = 160^\circ C$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

V.1.4. Cinétique de dégradation du modèle simple (partiel) $n-C_{12}$ -TMB (80:20)

Comme pour les molécules modèles oxydées individuellement, la constante k a été calculée à partir des conversions des réactifs, à savoir O_2 et le modèle partiel de carburant $n-C_{12}$ -TMB (80:20), déterminées expérimentalement (Tableau V.1. 1) et des valeurs de t_{ind} corrigées. Une droite représentant la période d'induction en fonction de l'inverse de la température (Figure V.1. 26) a été obtenue, validant une loi cinétique d'ordre 1. Les constantes cinétiques de dégradation de la réaction d'oxydation du modèle partiel sont présentées dans le Tableau V.1. 2 pour chaque température d'essai avec $E_a = 128,98\text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,22.10^{+12}\text{ s}^{-1}$, calculées avec l'équation suivante :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(C_{12} - TMB(80:20))t_{ind}}\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(C_{12}\text{-TMB}_{(80:20)})$: les nombres de moles de dioxygène et du modèle partiel de carburant, $n-C_{12}$ -TMB (80:20), consommées ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

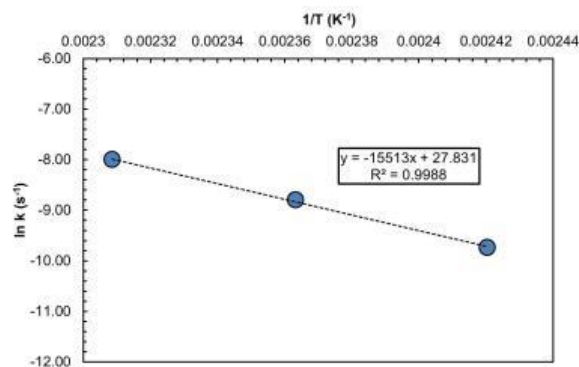


Figure V.1. 26 – Loi cinétique de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20)

Tableau V.1. 2 - Constantes cinétiques de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 128,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,22.10^{+12} \text{ s}^{-1}$.

Température (°C)	140	150	160
k (s⁻¹)	$5,92.10^{-5}$	$1,51.10^{-4}$	$3,35.10^{-4}$

De plus, comme pour les molécules modèles, à partir des valeurs I_p obtenues expérimentalement (Tableau A. V.1. 8), il a été possible de déterminer la constante de dissociation des hydroperoxydes k_2 pour chaque température testée (Tableau V.1. 3).

Tableau V.1. 3 - Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde dans le cas de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
k₂ (s⁻¹)	$7,51.10^{-4}$	$1,51.10^{-3}$	$2,00.10^{-3}$

Les constantes cinétiques E_a et A obtenues lors de l'oxydation du modèle partiel sont proches de celles obtenues pour le n-C₁₂ (Tableau V.1. 4). Ce résultat peut s'expliquer du fait des proportions des réactifs. En effet, le n-C₁₂ étant présent à 80 %, c'est le réactif majoritaire. Ainsi l'oxydation du modèle partiel suit une cinétique de dégradation guidée par celle du n-C₁₂. L'une des manières de vérifier cette hypothèse aurait été de tester un modèle partiel de n-C₁₂-TMB (20:80) pour vérifier si c'est bien la proportion des réactifs qui impacte la cinétique de dégradation.

Tableau V.1. 4 - Constantes cinétiques d'Arrhenius obtenues expérimentalement lors de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

	E_a (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)
n-C₁₂	128,79	$2,86.10^{+12}$
TMB	102,73	$1,48.10^{+9}$
n-C₁₂-TMB (80:20)	128,98	$1,2.10^{+12}$

Après calculs des constantes cinétiques globales k , il apparaît que sa valeur dans le cas du modèle partiel est inférieure à celles du n-C₁₂ et du TMB (Tableau V.1. 5).

Tableau V.1. 5 - Constantes cinétiques de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20) déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

k	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂	1,49.10 ⁻⁴	3,61.10 ⁻⁴	8,39.10 ⁻⁴
TMB	1,49.10 ⁻⁴	3,24.10 ⁻⁴	5,91.10 ⁻⁴
n-C₁₂-TMB (80:20)	5,92.10 ⁻⁵	1,51.10 ⁻⁴	3,35.10 ⁻⁴

Les valeurs des constantes k_2 sont toujours supérieures aux constantes k (Tableau V.1. 6). Par ailleurs, la valeur de k_2 du mélange est intermédiaire avec celle des molécules seules. Ce n'est donc pas la réaction de dissociation des hydroperoxydes qui pourrait expliquer le temps d'induction plus long du mélange.

Tableau V.1. 6 – Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde lors de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20), déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $P = 700\text{ kPa}$)

k₂	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂	3,10.10 ⁻⁴	5,50.10 ⁻⁴	9,96.10 ⁻⁴
TMB	2,04.10 ⁻³	3,29.10 ⁻³	7,70.10 ⁻³
n-C₁₂-TMB (80:20)	7,51.10 ⁻⁴	1,51.10 ⁻³	2,00.10 ⁻³

V.1.5. Conclusion

L'étude du comportement thermo-oxydatif du modèle partiel n-C₁₂-TMB aura permis de comparer le comportement des molécules lorsque celles-ci sont oxydées individuellement et en mélange.

La première constatation qui a été faite est une période d'induction doublée pour le mélange par rapport aux molécules seules. Ensuite, les quantités de dioxygène et d'hydrocarbures consommés sont équivalentes, ce qui diffère encore par rapport aux molécules seules pour lesquelles un rapport 5 était au minimum observé. La modification de ce rapport est liée à une augmentation de la quantité d'hydrocarbures consommée. Cela laisse à penser que le dioxygène a majoritairement réagi avec le réactif et non avec les produits secondaires d'oxydation.

Tous les produits présents dans les phases gazeuse et liquide sont identiques et sont issus des oxydations individuelles de chacune des molécules modèles qui constituent le mélange. Il n'a pas été observé de nouvelles molécules qui auraient pu découler d'une interaction éventuelle. L'élément le plus notable est l'absence, dans la phase liquide, des hydroperoxydes du TMB. Dans la mesure où des produits secondaires d'oxydation (phényl méthyl, benzaldéhyde et acide benzoïque) du TMB ont été observés, des hydroperoxydes ont quand même été formés transitoirement.

L'analyse quantitative de la phase liquide a montré des écarts entre les quantités d'hydroperoxydes et d'acides carboxyliques expérimentalement obtenues pour le mélange et théoriques, calculées à partir des valeurs des molécules prises séparément. Ils sont présents en quantité plus faible par rapport aux valeurs attendues. À l'inverse, une quantité d'eau plus élevée a été mise en évidence.

Enfin, un gel a été récupéré au fond du creuset en quantité significativement plus importante que dans le cas des molécules seules. Les analyses ont montré que celui-ci contenait des fonctions chimiques polaires (O-H, C=O, O-O).

Dans l'ensemble, les produits formés ont été répartis en 5 classes :

- les isomères X-dodécyl-hydroperoxydes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 12 atomes de carbone comme le n-dodécane ;
- les autres produits avec une chaîne carbonée inférieure à 12 atomes ;
- les produits oxydés à chaîne carbonée à 9 atomes de carbone comme le TMB ;
- un gel.

La différence de comportement entre le modèle partiel et les molécules seules pourrait être expliquée par le fait que les hydroperoxydes sont les premières espèces formées lors de la réaction d'oxydation. Dans le cas d'une précipitation de ces molécules ou d'une diminution de leur vitesse de formation, la réaction serait fortement ralentie. De plus, les produits d'oxydation secondaire étant formés plus lentement ou précipitant plus facilement, le dioxygène ne réagirait plus avec eux et réagirait donc principalement avec les hydrocarbures de départ. Le gel étant potentiellement constitué de toutes sortes de molécules oxydées, dont des acides carboxyliques et des hydroperoxydes, toutes ces molécules continueraient à réagir entre elles. Une réaction d'estérification pourrait être à l'origine de la formation d'eau observée en excédent. Pour confirmer ces hypothèses, une étude complémentaire permettant de mieux caractériser la nature du gel formé est nécessaire.

Les valeurs plus faibles des constantes cinétiques globales calculées pour le modèle partiel sont le reflet des temps d'induction plus longs observés. La valeur plus grande de la constante de dissociation des hydroperoxydes laisse à penser que cette réaction ne piloterait pas la réaction globale. Dans le mécanisme global de l'oxydation, trois réactions la précèdent : les réactions de formation des radicaux, d'addition d'un atome de dioxygène avec le radical, la formation d'un hydroperoxyde. L'une de ces réactions pourrait être la réaction limitante dans le cas de l'oxydation du mélange partiel.

V.2. Oxydation du carburant modèle

Après avoir oxydé les molécules modèles séparément, l'étape suivante est d'étudier leur comportement ensemble, comme dans un mélange réel avec les proportions d'un carburant Jet A-1, dans le but de se rapprocher progressivement d'un substitut du kérosène. (Tableau V.2. 1)

Tableau V.2. 1 – Récapitulatif des molécules modèles constitutives du carburant modèle élaboré dans les proportions d'un kérosène Jet A-1

Familles d'hydrocarbures constitutives du kérosène Jet A- 1	Molécules modèles	Proportion (% volumique)
Alcanes linéaires	n-C ₁₂	19
Alcanes ramifiés	MTK C ₁₂	31
Cyclo-alcanes	BC	33
Mono-aromatiques	1, 2, 4-TMB	15
Di-aromatiques	1-MN	2

V.2.1. Avancement de la réaction

V. 2.1.1. Consommation des réactifs

L'oxydation du carburant modèle a été réalisée, avec le dispositif PetroOXY, à une température de 160 °C, une pression initiale de dioxygène de 700 kPa et pour différentes valeurs d'avancements de $\Delta P/P_{\max} = 2, 4, 6, 8$ et 10 %.

La Figure V.2. 1 présente les courbes montrant l'évolution de la pression en fonction du temps. La superposition des courbes et les valeurs données en Tableau A. V.2. 1 montrent bien la répétabilité des résultats.

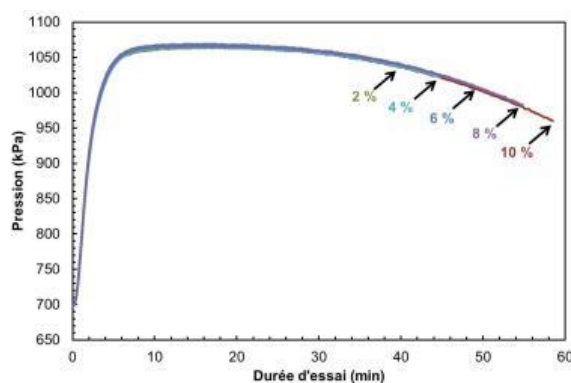


Figure V.2. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du carburant modèle avec le PetroOXY ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

L'évolution des temps d'induction, ainsi que des taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du carburant modèle sont tracés sur la Figure V.2. 2.

De la même manière que pour l'oxydation des molécules constitutives du carburant modèle, le temps d'induction augmente de façon linéaire, allant jusqu'à 59 min à $\Delta P/P_{\max} = 10$ % (Figure V.2. 2.a.) avec des écarts de temps toujours inférieurs à 1 % (Tableau A. V.2. 1).

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu'à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, soit après 37 min de réaction, 7,1 % de dioxygène et 0,2 % des molécules du carburant ont été consommés (Figure V.2. 2.b.). À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, la conversion du dioxygène a triplé tandis que celle du carburant modèle a été multipliée par 5 (pour atteindre 19,2 % et 1, %, respectivement). En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure V.2. 2.b.), celui-ci reste très faible pour $\Delta P/P_{\max}$ entre 2 et 10 % (0,2 à 0,7 %, respectivement) : la formation de produits gazeux est très limitée.

L'évolution des consommations des molécules de dioxygène et du carburant modèle en fonction du temps d'induction est donnée sur la Figure V.2. 3. La consommation des deux réactifs est équivalente bien que légèrement supérieure pour le carburant modèle. En effet, à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, les valeurs pour le carburant modèle et le dioxygène sont de 0,66 et 0,57 mmoles, respectivement. À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, on obtient une consommation de 1,65 mmoles pour le carburant modèle et 1,54 mmoles pour le dioxygène.

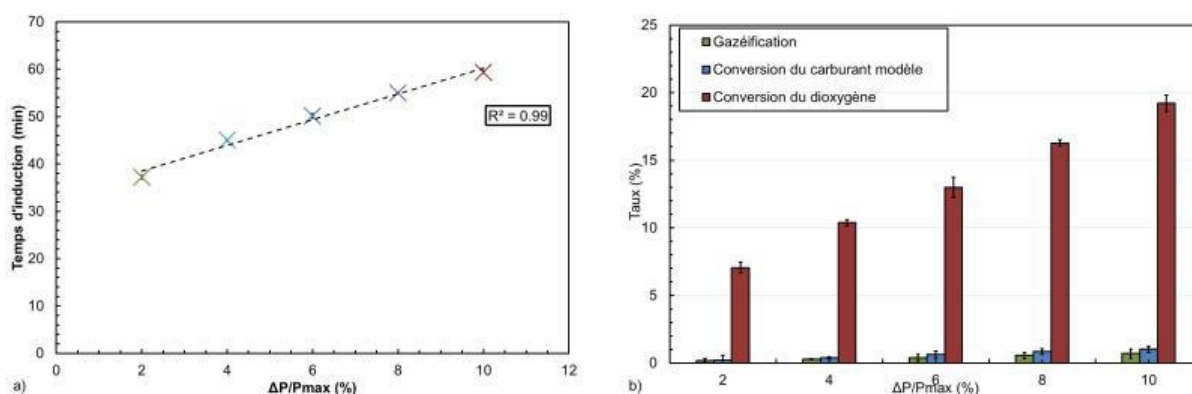


Figure V.2. 2 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du carburant modèle et du dioxygène en fonction des différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

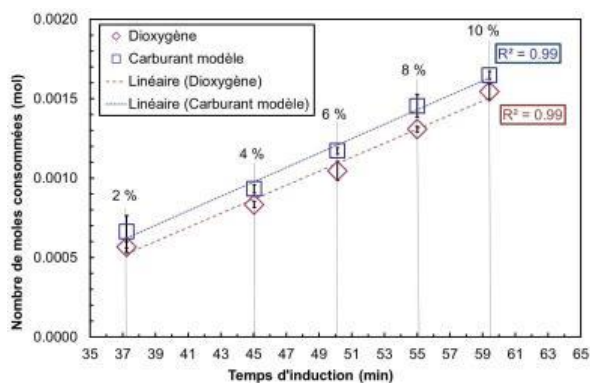


Figure V.2. 3 - Évolution de la quantité de moles de dioxygène et du carburant modèle consommées en fonction de l'avancement lors de l'oxydation du carburant modèle ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

V. 2.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Dans un premier temps, l'analyse de la phase gazeuse a été réalisée par spectroscopie IRTF. Le spectre, présenté sur la Figure V.2. 4, montre l'apparition de bandes caractéristiques des espèces oxydées qui pourraient être des alcools, des cétones, des acides carboxyliques et des aldéhydes. En effet, on identifie le massif compris entre 3425 et 3969 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(\text{O-H})}$ caractéristique notamment des alcools et des acides carboxyliques ; la bande à 2760 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$ caractéristique des aldéhydes, ainsi que la bande à 1744 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=O})}$ pouvant être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. De plus, la présence de la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=O})}$ à 2120 et 2177 cm^{-1} révèle la formation de monoxyde de carbone.

Par ailleurs, la présence des bandes de vibration $\nu_{(\text{C-H})}$ des groupes CH_2 et CH_3 à 2851, 2928, 2985 ainsi qu'à 1370 et 1456 cm^{-1} indiquent la présence de chaînes carbonées, pouvant également être attribuées aux molécules d'intérêt non oxydées et à leurs produits d'oxydation. Une bande de faible intensité est également observable à 3089 cm^{-1} . Elle est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C-H})}$ du méthane. La présence d'alcène est révélée par la bande à 1680 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(\text{C=C})}$. L'intensité de toutes ces bandes augmente avec l'avancement de la réaction.

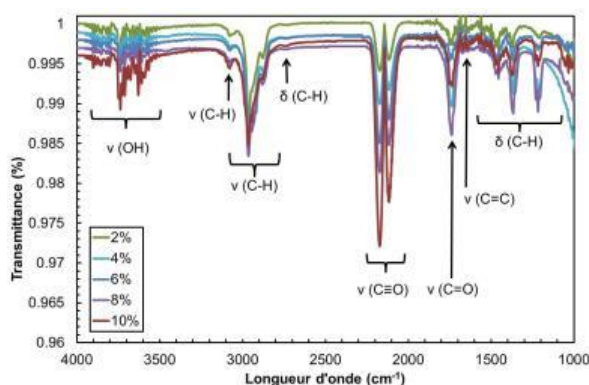


Figure V.2. 4 - Spectres IRTF de la phase gazeuse à différents avancements de l'oxydation du carburant modèle ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700 \text{ kPa}$)

La phase gazeuse a ensuite été analysée par micro-CPG pour identifier plus spécifiquement les molécules formées. Les chromatogrammes montrant les produits de l'oxydation du carburant modèle aux différents avancements sont regroupés sur la Figure V.2. 5 a. à c. en fonction de la colonne utilisée. Ils indiquent la formation de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , d'alcane et d'alcènes, ainsi que des molécules polaires telles que l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus en IRTF (Figure V.2. 4). Les alcanes et alcènes identifiés ont une longueur de chaîne allant de C_2 à C_4 . Toutes ces molécules sont formées dès $\Delta P/P_{\text{max}} = 2 \%$.

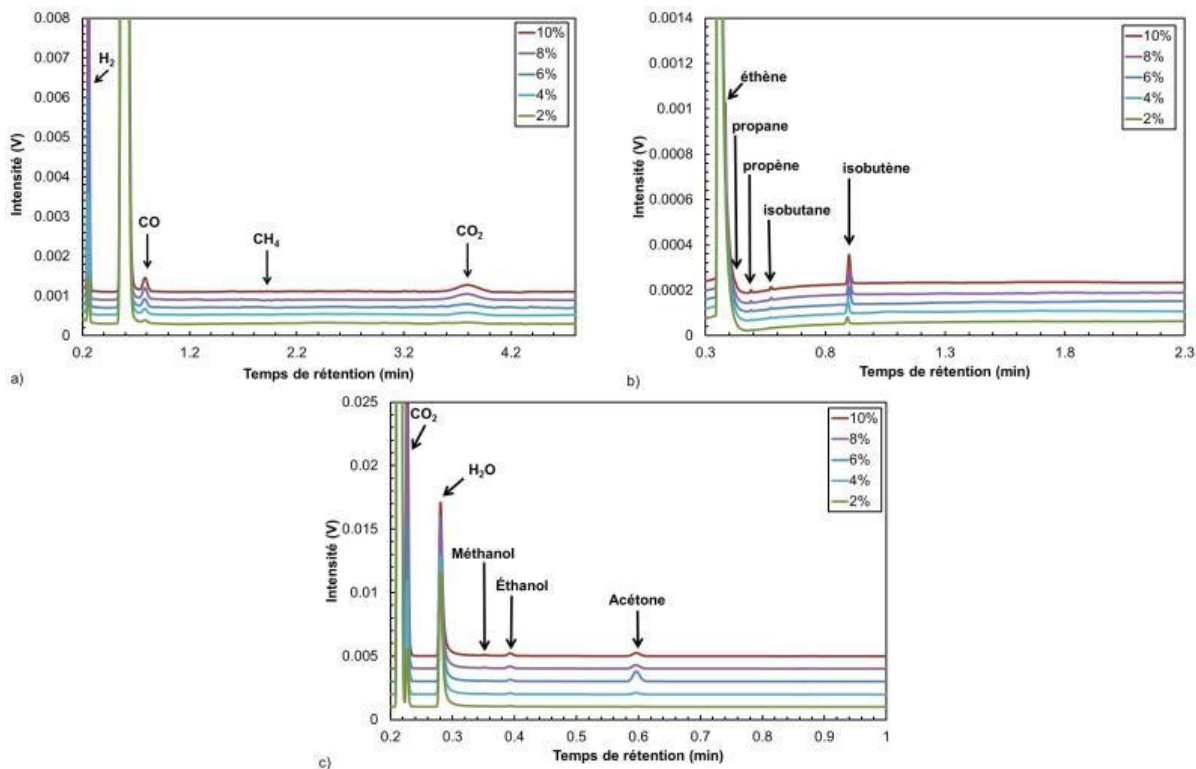


Figure V.2. 5 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec différentes voies d'analyse a) COX, b) Al_2O_3 et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du carburant modèle ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

La quantification des volumes d'espèces gazeuses détectées sur les colonnes COx et Al_2O_3 est représentée sur la Figure V.2. 6. Le CO_2 est le gaz formé en majorité et son volume augmente de façon linéaire entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 % (Figure V.2. 6.a.). Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en terme de quantité sont : le H_2 , le CO, les alcènes, le CH_4 et les alcanes.

Les hydrocarbures gazeux sont formés en quantités plus faibles (Figure V.2. 6.b.). La quantité d'alcènes formée est significativement plus importante que celle des alcanes. De plus, elle augmente plus rapidement avec l'avancement de la réaction que celle du CH_4 et des alcanes.

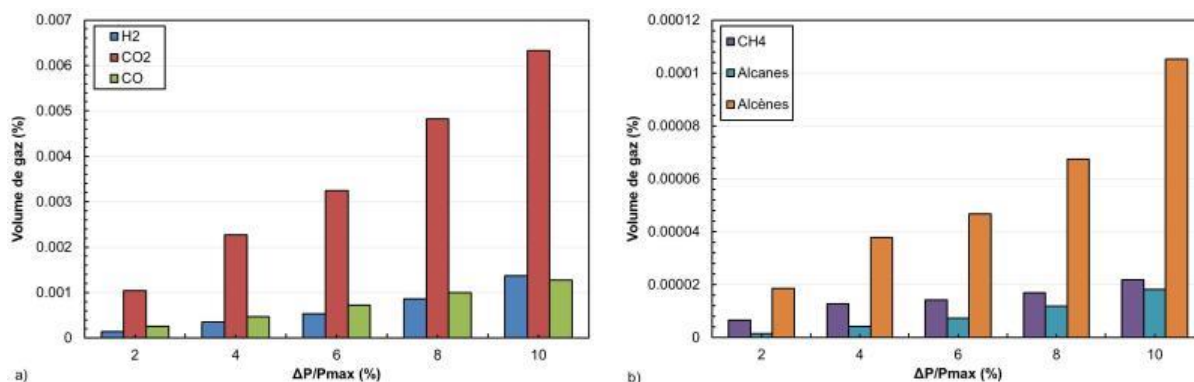


Figure V.2. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 et CO et b) CH_4 , alcanes et alcènes, obtenue par micro-CPG au cours de l'oxydation du carburant modèle ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

V. 2.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

L'analyse de la phase liquide a également été effectuée par CES (Figure V.2. 8) et par CLHP (Figure V.2. 9).

En comparant les chromatogrammes obtenus pour les hydrocarbures seuls et dans ce mélange, il semble que ce sont les mêmes produits formés, à savoir des molécules oxydées de tailles :

- inférieures ou égales à celles du n-C₁₂ et du MTK C₁₂
- inférieures, supérieures et égales à celle du BC.
- supérieur ou égale du TMB et du MN

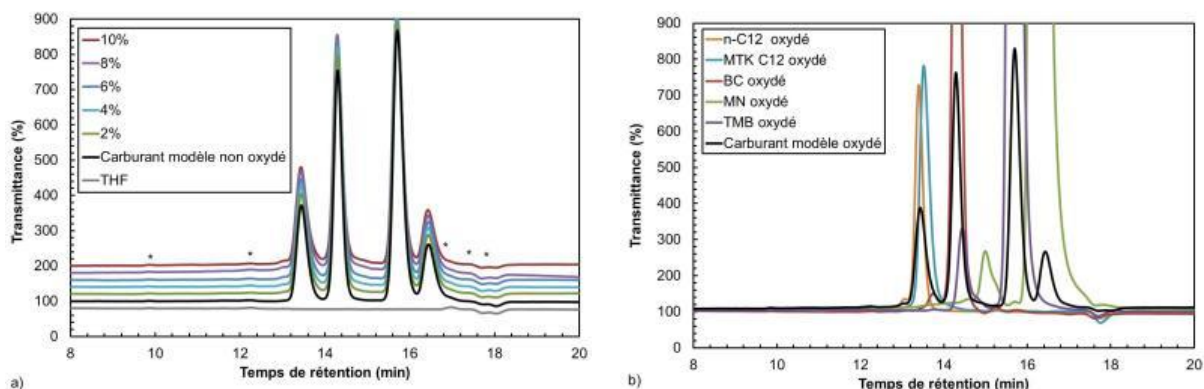


Figure V.2. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec le détecteur IR, a) de la phase liquide du carburant modèle et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P / P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés du THF, et b) comparant les phases liquides des molécules et le carburant modèles oxydés ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P / P_{max} = 10\%$)

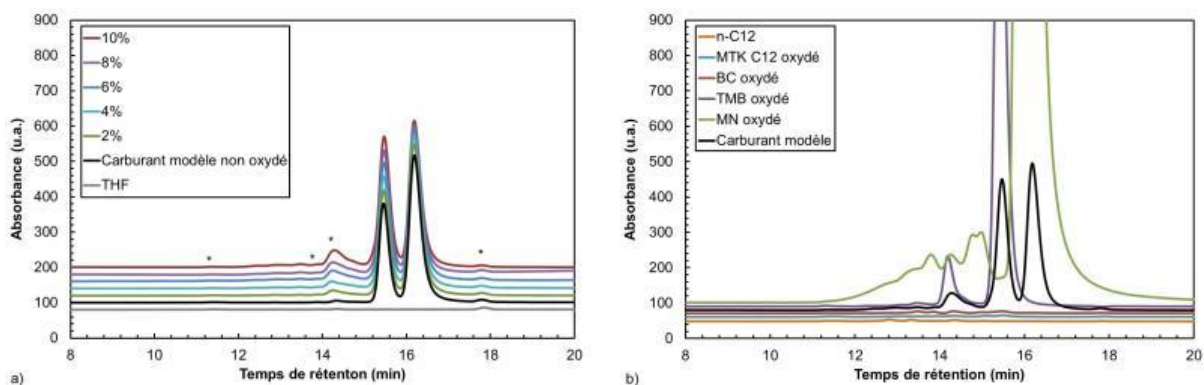


Figure V.2. 8 - Chromatogrammes CES obtenus avec le détecteur UV, a) de la phase liquide du carburant modèle et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P / P_{max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés du THF, et b) comparant les phases liquides des molécules et le carburant modèles oxydés ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P / P_{max} = 10\%$)

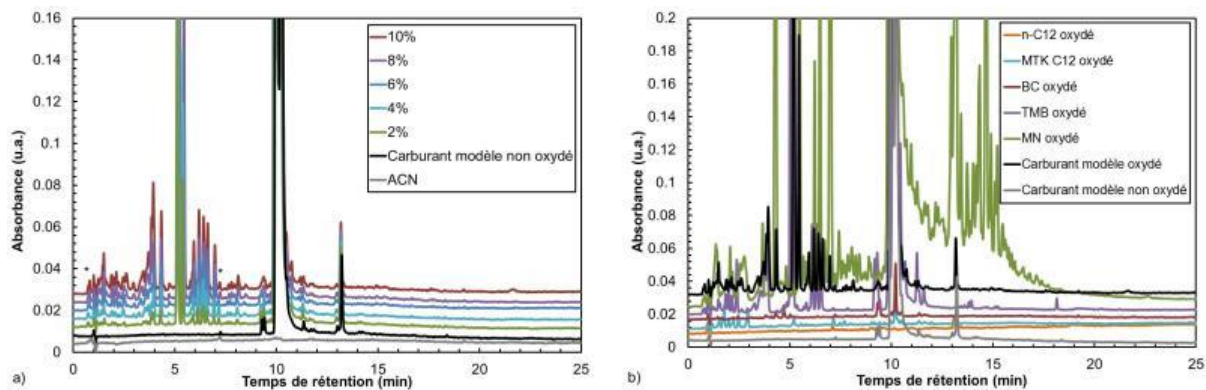


Figure V.2. 9 - Chromatogramme CLHP, détecteur UV, de a) la phase liquide du carburant modèle et au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%) avec (*) les impuretés de ACN, et b) comparant les phases liquides des molécules et le carburant modèles oxydés ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

L'analyse, par spectroscopie IRTF, de la phase liquide du carburant modèle avant et après oxydation à différents avancements est présentée sur la **Figure V.2. 10**.

Les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ présentes à 2856 , 2927 et 2959 cm^{-1} et les bandes de déformation entre 870 et 1244 et entre 1366 et 1396 cm^{-1} , caractéristiques des groupes CH_2 et CH_3 , sont observées. Elles sont dues aux chaînes hydrocarbonées du $n\text{-C}_{12}$, du MTK C_{12} et du BC. En outre, les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$ présentes à 1449 , 1479 et 1508 cm^{-1} et les bandes de déformation $\delta_{(C=C)}$ à 720 cm^{-1} et $\delta_{(C-H)}$ entre 771 et 806 cm^{-1} , caractéristiques des molécules aromatiques, sont également présentes. Celles-ci peuvent être attribuées au TMB et au MN. L'ensemble de ces bandes est visible sur tous les spectres avant et après oxydation.

Aucune bande supplémentaire révélant la présence de produits oxydés n'a pu être détectée.

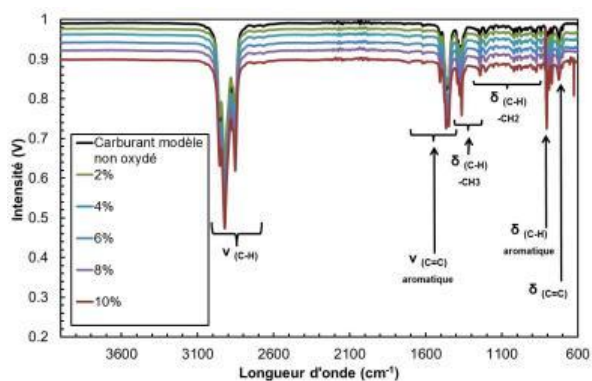


Figure V.2. 10 - Spectres IRTF de la phase liquide obtenus avant et après oxydation du carburant modèle ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Afin de caractériser les produits issus de l'oxydation de carburant modèle, l'analyse de la phase liquide a été réalisée par CPG. La **Figure V.2. 11** présente une vue d'ensemble des produits obtenus aux différents avancements. Les pics de rétention sont identiques quel que soit l'avancement de la réaction et leur intensité augmente. Toutefois, les intensités sont plutôt faibles. La quantité de produits formés est limitée. La spectroscopie IRTF ayant une sensibilité médiocre, cela expliquerait pourquoi aucune fonction de produits oxydés n'a pu être observée dans la phase liquide.

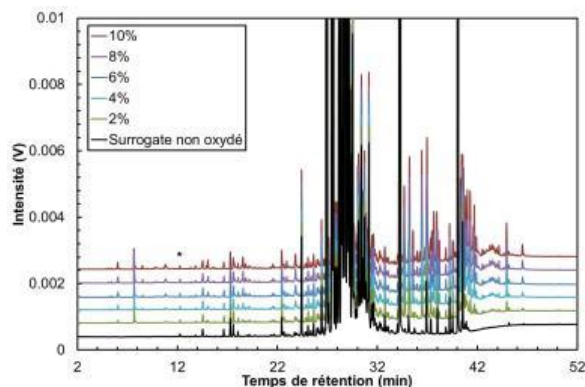


Figure V.2. 11- Chromatogrammes CPG de la phase liquide obtenus avant et après oxydation du carburant modèle ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés du THF

La Figure V.2. 12 compare les chromatogrammes CPG de la phase liquide du carburant modèle oxydé avec ceux obtenus lors de l'oxydation individuelle des molécules modèles qui le constituent. On constate que l'ensemble des produits d'oxydation présents dans le carburant modèle oxydé est une superposition de produits obtenus dans le cas de l'oxydation individuelle des molécules modèles, à savoir des produits d'oxydation primaire (hydroperoxydes) et secondaire (alcools, cétones, aldéhydes et acides carboxyliques). Toutefois, certaines molécules sont manquantes comme par exemple des hydroperoxydes du n-dodécane (temps de rétention $> 52\text{ min.}$).

Les hydroperoxydes, les alcools et les acides carboxyliques viennent de toutes les molécules modèles. Les cétones sont uniquement issues des alcanes (n-C₁₂, MTK C₁₂ et BC). Les aldéhydes sont également issus de l'ensemble des molécules à l'exception du MTK C₁₂.

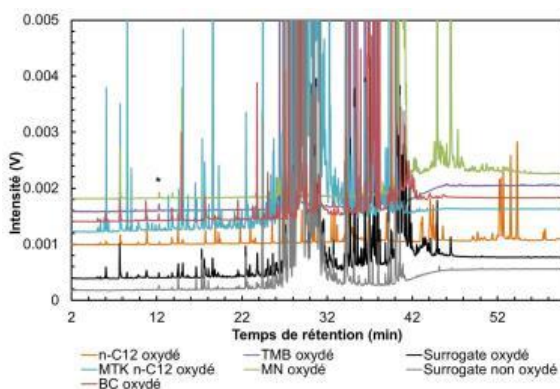


Figure V.2. 12 - Chromatogrammes CPG des phases liquides obtenus pour le carburant modèle (surrogate) non oxydé et oxydé et les molécules oxydées séparément ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

La présence des hydroperoxydes et des alcools a été confirmée en réalisant un dosage indirect basé sur leur réduction en alcools en présence de TPP (Figure V.2. 13).

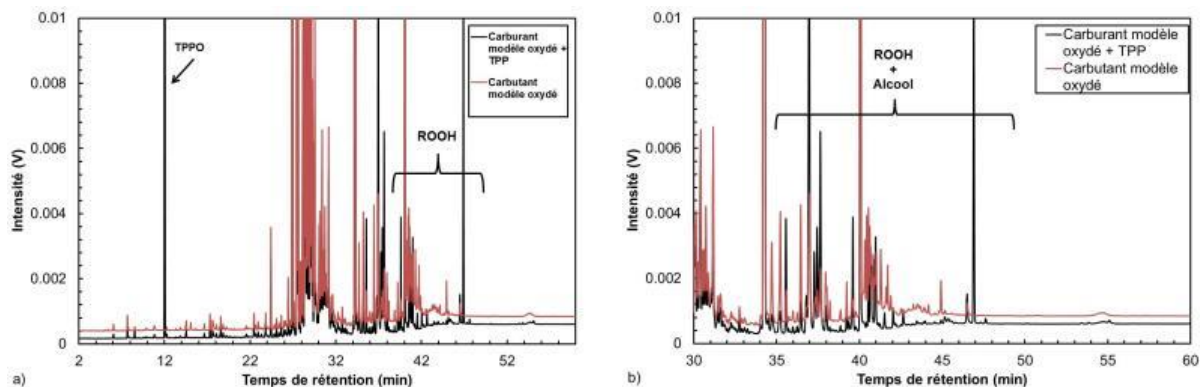


Figure V.2. 13 - Comparaison des chromatogrammes de la phase liquide a) entre 2 et 60 min et b) entre 42 et 50 min, obtenus par GC après oxydation du carburant modèle avant et après ajout de TPP ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

L'attribution de chacun des pics obtenus dans le cas du carburant modèle a été réalisée en utilisant celle effectuée dans le cas de l'oxydation individuelle des molécules modèles. Une analyse semi-quantitative a ensuite été réalisée en comparant les surfaces des pics. La surface cumulée de chaque famille de composés calculée en fonction des $\Delta P/P_{max}$ est représentée sur la Figure V.2. 14. Les espèces formées en majorité sont les alcools et les aldéhydes, suivi des cétones et hydroperoxydes et enfin les acides carboxyliques.

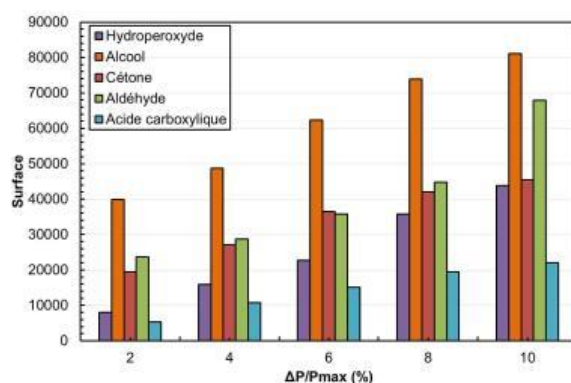


Figure V.2. 14 - Suivi par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du carburant modèle à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Pour confirmer les résultats de la CPG et la présence des hydroperoxydes et des acides, les dosages permettant de mesurer l'indice de peroxyde (I_p), le nombre total d'acidité (TAN), ainsi que la teneur en eau ont été effectués. Les résultats sont représentés sur la Figure V.2. 15.

Les évolutions d' I_p et de TAN sont cohérentes avec celles observées par CPG (Figure V.2. 14) : ces valeurs augmentent de façon linéaire pour $\Delta P/P_{max}$ entre 2 et 10 % (28, 8 à 78,8 mmol/L de ROOH respectivement et 0,22 à 1,32 mg KOH/g, respectivement) (Figure V.2. 15.a. et b.).

La teneur initiale en eau dans le mélange est de 72,6 ppm et elle passe de 178,8 à 707,1 ppm pour $\Delta P/P_{max}$ entre 2 et 10 % (Figure V.2. 15.c.).

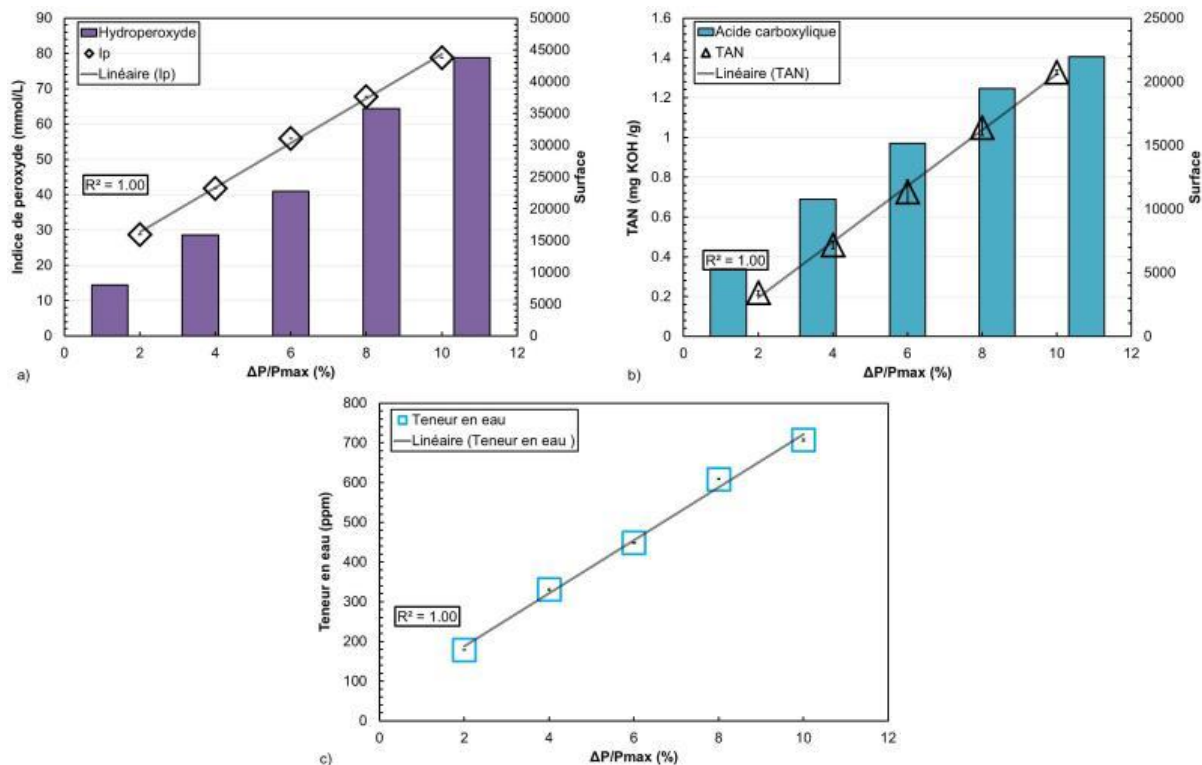


Figure V.2. 15 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde (I_p), b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée au cours de l'oxydation du carburant modèle à différents avancements ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 2.1.4. Caractérisation de la phase solide formée

Un gel épais a été observé au fond du creuset (Figure V.2. 16). Étant présent en faible quantité, ce dernier a été dissous dans de l'acétonitrile pour être analysé par spectroscopie IRTF.



Figure V.2. 16 - Vue du gel formé lors de l'oxydation du carburant modèle ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

La Figure V.2. 17 compare les spectres du carburant modèle oxydé et du gel issu de son oxydation. Trois bandes supplémentaires apparaissent :

- à 1098 cm^{-1} , de faible intensité, pouvant être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{(C-O)}}$;
- à 1621 cm^{-1} pouvant être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{(C=C)}}$;
- entre 3200 et 3700 cm^{-1} , un massif large pouvant être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{\text{(O-H)}}$.

Ces résultats indiquent que le gel issu de l'oxydation du carburant modèle est composé d'une quantité importante d'espèces polaires. Dans la mesure où il n'a pas été possible de réaliser d'autres caractérisations, il n'est pas possible de préciser leur nature. Il pourrait tout à la fois s'agir d'hydroperoxydes, d'alcools, de cétones, d'acides carboxyliques, d'esters...

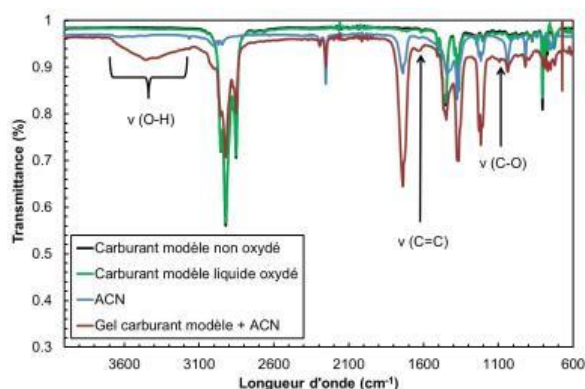


Figure V.2. 17 – Spectres IRTF du carburant modèle avant et après oxydation et du gel ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$)

V. 2.2. Influence de la température

V. 2.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, le paramètre $\Delta P/P_{\text{max}}$ a été fixé à 10 % avec la même pression initiale de dioxygène de 700 kPa que précédemment et l'oxydation a été réalisée à trois températures différentes : 140, 150 et 160 °C.

L'évolution de la pression est représentée sur la Figure V.2. 18. Les temps d'induction, déduits de ces courbes et donnés sur la Figure V.2. 18.b, diminuent avec l'augmentation de la température.

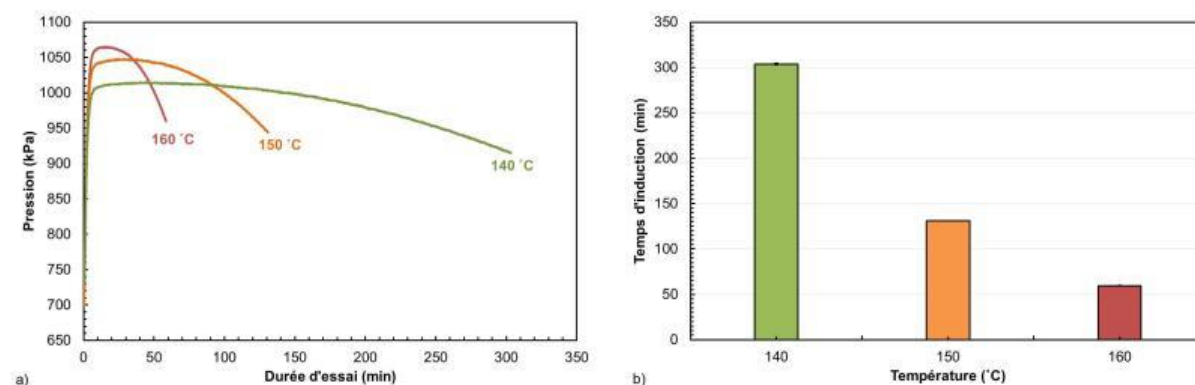


Figure V.2. 18 - Évolution a) de la pression en fonction du temps pour différentes températures d'essais et b) du temps d'induction, en fonction de la température, des échantillons du carburant modèle oxydés avec le PetroOXY ($P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$).

L'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant le taux de gazéification et les conversions de dioxygène et du carburant modèle. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure V.2. 19. Les taux de gazéification sont faibles. Le dioxygène comme le carburant modèle présentent des consommations équivalentes quelle que soit la température. (Figure V.2. 19.b.).

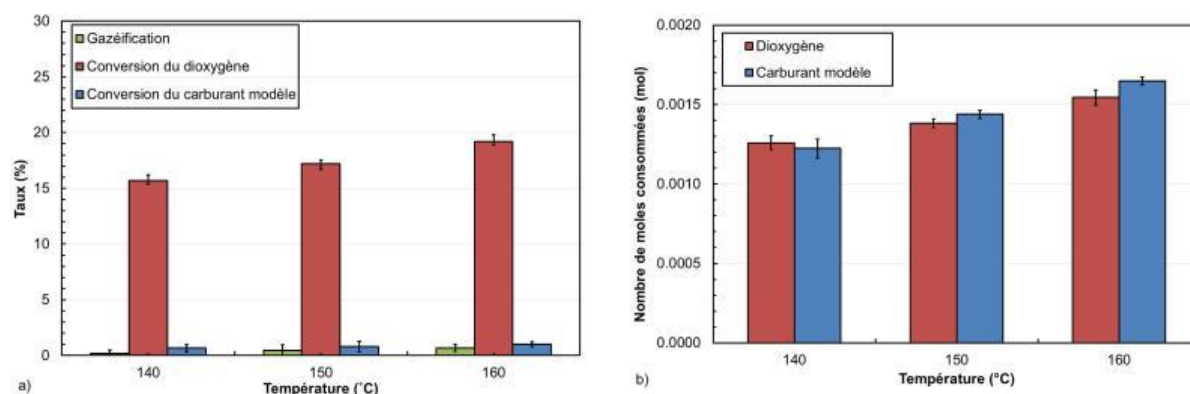


Figure V.2. 19 - Évolution a) des taux de gazéification et de conversion du carburant modèle et du dioxygène et b) des nombres de moles de dioxygène et du carburant modèle consommées, obtenus lors de l'oxydation du carburant modèle ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

Comme pour les cas précédents, la température accélère la consommation du dioxygène qui passe de $4,1 \cdot 10^{-3}$ mmol/min à 140 °C à $2,6 \cdot 10^{-2}$ mmol/min à 160 °C.

Le Tableau V.2. 2 présente les temps d'induction corrigés pour obtenir les conversions du dioxygène équivalentes.

Tableau V.2. 2 - Temps d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement et après correction ($P_{O_2} = 7$ bar, $\Delta P/P_{max} = 10$ %)

Température (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimentaux (min)	304	131	59
t_{ind} corrigés (min)	373	146	59

V. 2.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats de spectroscopie IRTF et de micro-CPG mettent en évidence des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse, quelle que soit la température, et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements (Figure A. V.2. 1 et Figure A. V.2. 2). Les différents produits d'oxydation ont été quantifiés (Figure V.2. 20). Les proportions des molécules entre elles restent équivalentes ; la température n'a pas d'impact sur la répartition des espèces produites dans le domaine étudié.

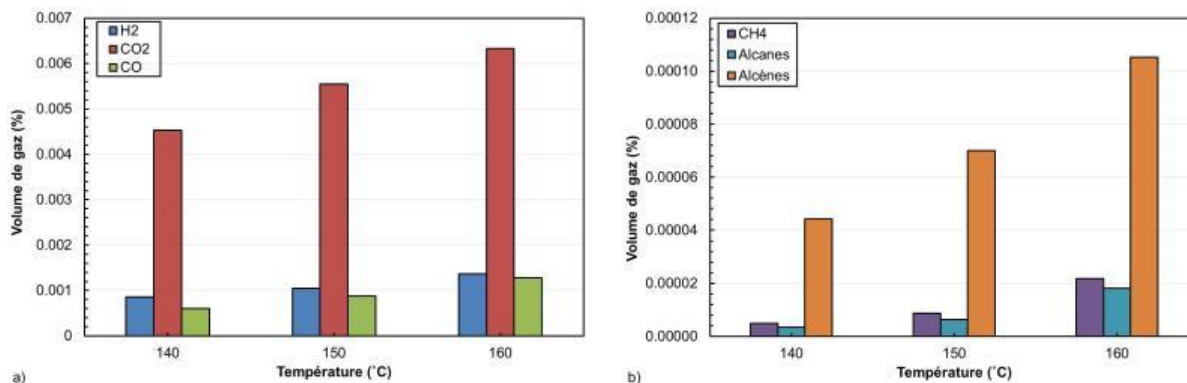


Figure V.2. 20 - Suivi par micro-CPG des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H₂, CO₂ et CO et b) CH₄, alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du carburant modèle à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 2.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La phase liquide a été caractérisée par IRTF et CPG/SM. Ces techniques mettent en évidence les mêmes produits d'oxydation quelle que soit la température (Figure A. V.2. 3 à Figure A. V.2. 6). De plus, les produits d'oxydation identifiés sont identiques à ceux observés précédemment. La nature et les rapports des molécules formées ne varient pas significativement avec la température (Figure V.2. 21).

Les produits majoritaires sont les alcools et les aldéhydes, suivis des cétones, des hydroperoxydes et des acides carboxyliques. Le suivi quantitatif de l'Ip, du TAN et de la quantité d'eau sont présentés sur la Figure V.2. 22. Toutes ces valeurs augmentent linéairement avec la température.

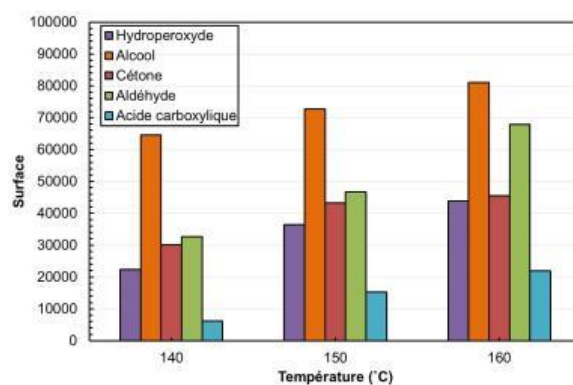


Figure V.2. 21 - Suivi par CPG dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du carburant modèle à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

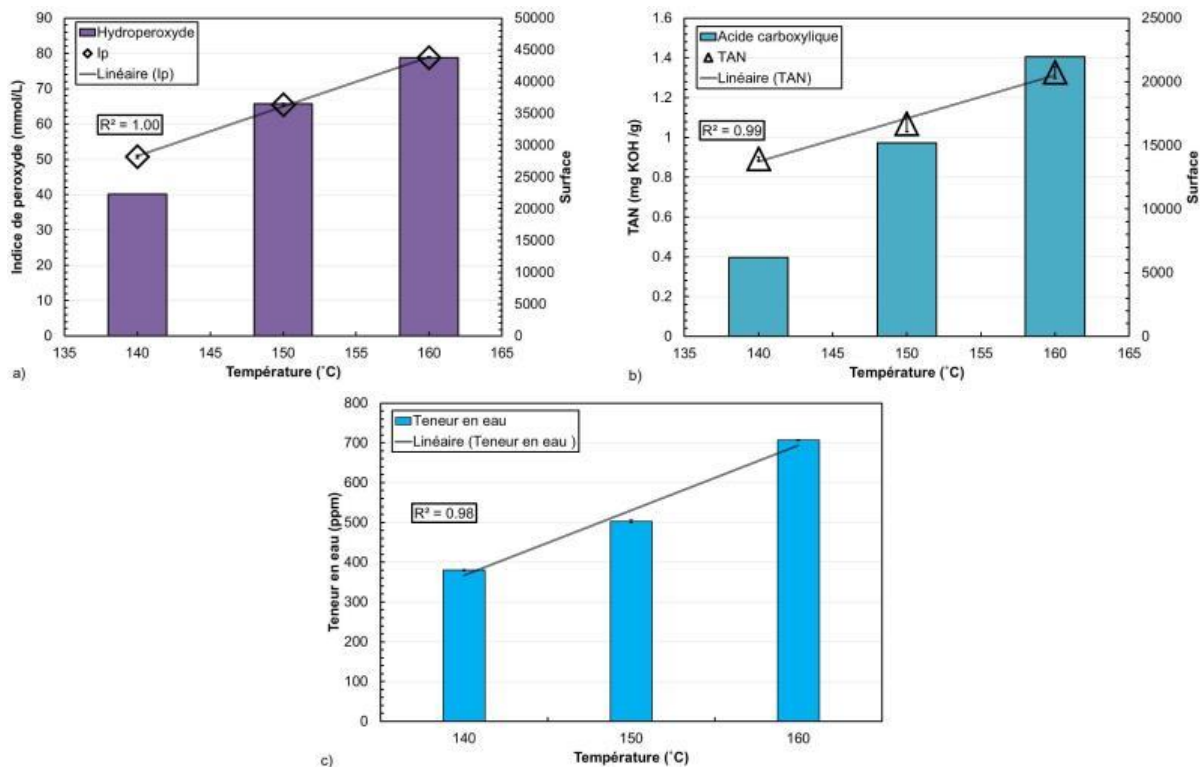


Figure V.2. 22 - Suivi dans la phase liquide a) de l'indice de peroxyde, b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée au cours de l'oxydation du carburant modèle à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

V. 2.3. Mécanisme d'autoxydation du carburant modèle

V.2.3.1. Espèces formées

En phase gazeuse, le produit majoritairement formé est le CO_2 . Du CO , de l' H_2 , du CH_4 , des alcanes et des alcènes courts (C_2 à C_4), des alcools (le méthanol et l'éthanol) et de l'acétone ont également été observés. L'ensemble des hydrocarbures est présent en très faibles quantités.

En phase liquide, l'analyse CPG a mis en évidence que l'ensemble des produits d'oxydation du carburant est la combinaison des produits d'oxydation obtenus expérimentalement au cours de l'oxydation individuelle des molécules modèles. En effet, aucun pic supplémentaire n'a été détecté. Ce résultat est important dans la mesure où il indique qu'il n'y pas d'interaction entre les produits d'oxydation.

Les produits d'oxydation observés sont donc des hydroperoxydes, des alcools (primaires et secondaires), des cétones, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des molécules d'eau. Le plus surprenant est que les quantités d'alcools et d'aldéhydes sont les plus importantes. Cela pourrait être expliqué par le fait que ces derniers résultent de la contribution de l'ensemble des molécules modèles oxydées. À l'inverse, les cétones ne sont formées qu'à partir de l'oxydation des molécules alcanes.

Enfin, un gel a été observé et analysé par spectrométrie IRTF. Les résultats ont montré la présence de fonctions hydroxyle et carbonyle. Ces espèces polaires pourraient avoir précipité en raison de la différence de polarité avec les molécules alcanes et aromatiques.

En tenant compte des résultats des analyses, il est possible de diviser les molécules formées en 6 grandes classes :

- les molécules présentant 12 atomes de carbone, associées à l'oxydation du $n\text{-C}_{12}$ et du MTK C_{12} ;
- les molécules présentant une longueur de chaîne inférieure à 12 atomes de carbone issues de la rupture de chaîne lors de l'oxydation du $n\text{-C}_{12}$ et du MTK C_{12} ;
- les molécules présentant 10 atomes de carbone, pouvant être associées à l'oxydation du BC ;
- les molécules présentant une longueur de chaîne inférieure à 10 atomes de carbone, pouvant être formées par rupture de chaîne lors de l'oxydation du BC ;
- les molécules présentant 9 atomes de carbone, issues de l'oxydation des molécules aromatiques (TMB et MN) ;
- un gel.

V.1.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du mélange et des molécules modèles

Le temps d'induction ($T = 160\text{ °C}$, $\Delta P/P_{\max} = 10\%$) du mélange modèle est particulièrement long (1 h) si on le compare avec celui des molécules modèles (environ 30 min), exception faite de celui du MN qui est de 10 h (Figure V.2. 23.a).

Les valeurs théorique et expérimentale du temps d'induction du carburant modèle ont été représentées sur la Figure V.2. 23.b. La valeur t_{ind} théorique a été déterminée en considérant les t_{ind} des molécules modèles obtenues expérimentalement en fonction de leurs proportions dans le carburant modèle. Les résultats de cette figure indiquent que le t_{ind} théorique du carburant modèle présente un écart d'environ 20 min avec le t_{ind} expérimental (Tableau A. V. 3. 2).

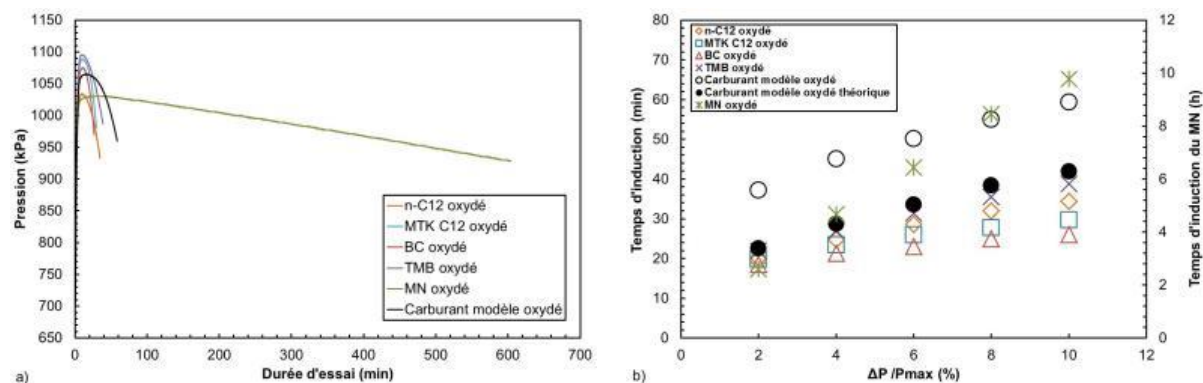


Figure V.2. 23 - Évolution de a) la pression en fonction du temps (à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$) et b) du temps d'induction en fonction de $\Delta P/P_{\max}$ lors de l'oxydation des échantillons du carburant modèle et des molécules qui le constituent ($P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $T = 160\text{ °C}$)

En ce qui concerne la consommation de dioxygène, les résultats sont présentés sur la Figure V.2. 24. Le nombre de moles de dioxygène consommées par le mélange modèle est dans le domaine attendu, c'est-à-dire équivalent à celui des molécules modèles oxydées toutes seules. En effet, à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, la quantité de moles de dioxygène consommées pour les molécules modèles (à l'exception du MTK C_{12}) est comprise entre 1,3 et 1,9 mmoles. Pour le carburant modèle, elle est de 1,5 mmoles. En fait, l'élément le plus marquant est le décalage dans le temps. Tout se passe comme si la réaction d'oxydation avait été ralentie.

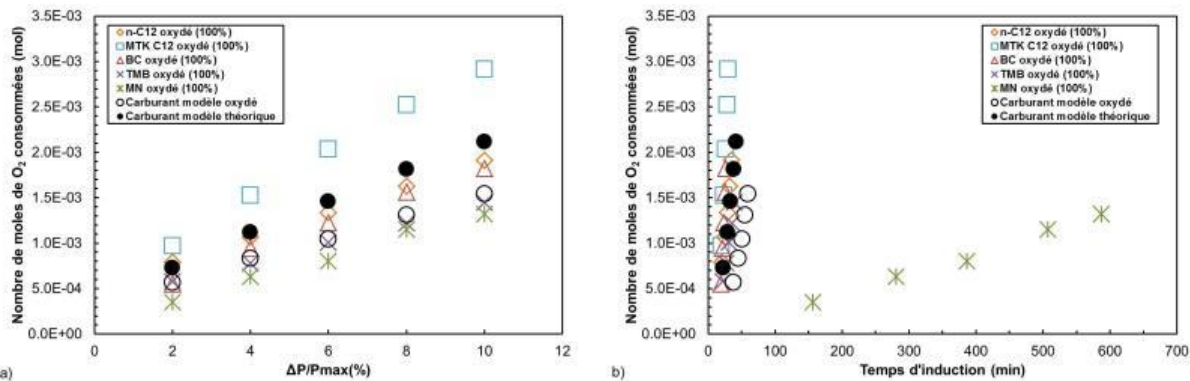


Figure V.2. 24 - Comparaison des nombre de mole de O_2 consommées au cours de l'oxydation du carburant modèle et des molécules qui le constituent en fonction a) de $\Delta P/P_{max}$ et b) du temps d'induction ($T=160^\circ C$, $P_{O_2}=700\text{ kPa}$)

La consommation des molécules hydrocarbonées a également été comparée comme présenté sur la Figure V.2. 25. La quantité de moles de carburant modèle consommées est bien plus élevée que celle des molécules modèles.

À $\Delta P/P_{max} = 10\%$, elle est environ 5 fois supérieure à celle de l'ensemble des autres molécules modèles oxydées individuellement.

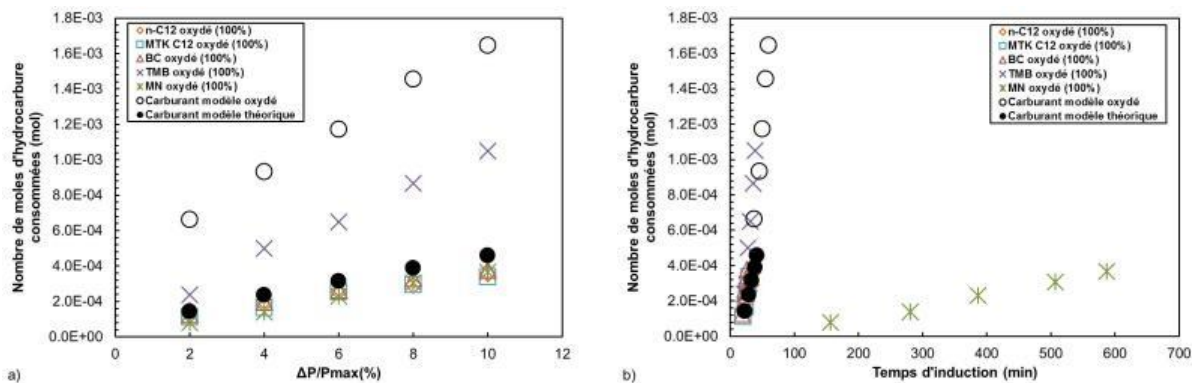


Figure V.2. 25 - Comparaison des nombres de moles d'hydrocarbure consommées au cours de l'oxydation du carburant modèle et des molécules qui le constituent a) de $\Delta P/P_{max}$ et b) du temps d'induction ($T=160^\circ C$, $P_{O_2}=700\text{ kPa}$)

Les valeurs d' I_p présentées sur la Figure V.2. 26.a. montrent que les quantités d'hydroperoxydes mesurées expérimentalement et estimées théoriquement présentent des écarts très faibles (Tableau A. V. 3. 5).

En revanche, les valeurs de TAN obtenues expérimentalement sont environ 50 % plus faibles que celles censées être obtenues en théorie (Figure V.2. 26.b. et Tableau A. V. 3. 6).

En ce qui concerne les valeurs de la teneur en eau présentées sur la Figure V.2. 26.c, les valeurs expérimentales sont supérieures d'environ 20 % aux valeurs théoriques avec des écarts pouvant aller jusqu'à 122 ppm (Tableau A. V. 3. 8).

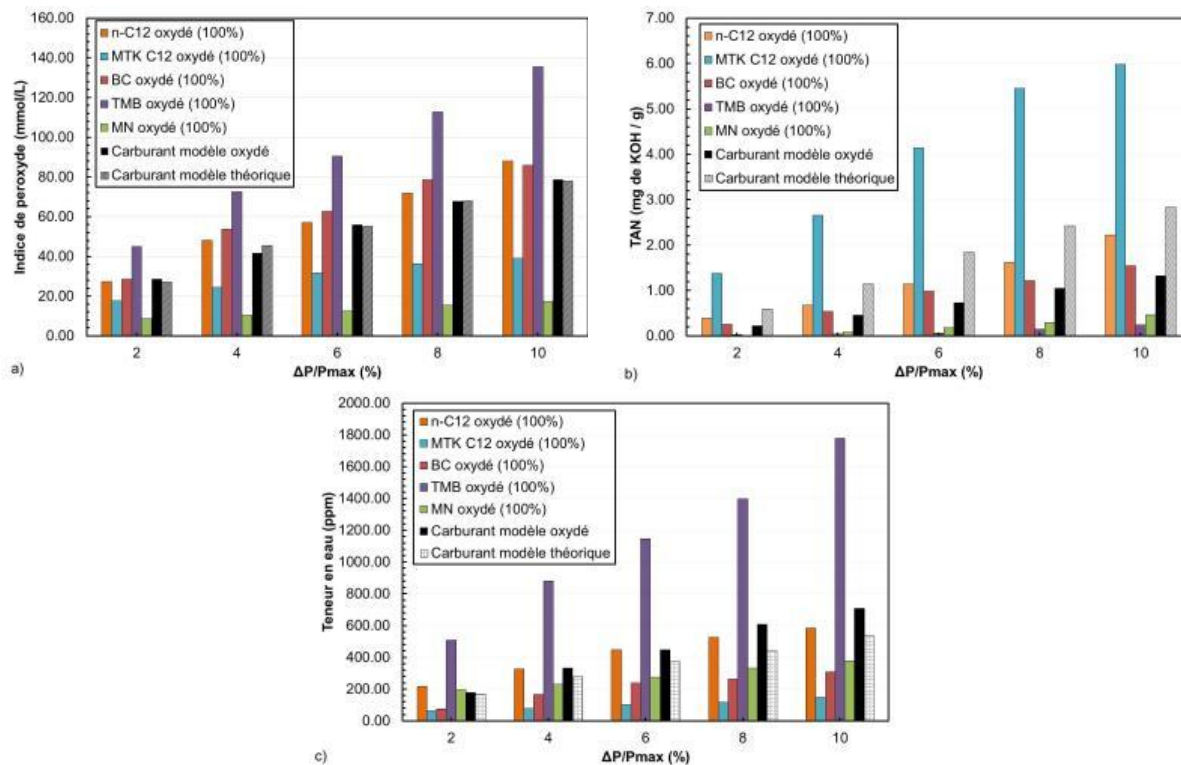


Figure V.2. 26 - Comparaison des évolutions a) des indices de peroxydes (I_p), b) des TAN et c) des teneurs en eau mesur es dans la phase liquide en fonction de $\Delta P/P_{max}$ au cours de l'oxydation du carburant modèle et des molécules qui le constituent ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V.2.4. Cinétique de dégradation du carburant modèle

Comme pour le modèle partiel, la constante k a été calcul e à partir des conversions des réactifs (O_2 et carburant modèle) d termin es expérimentalement (Tableau V.2. 2) et des valeurs de t_{ind} corrig es. Une droite représentant la période d'induction en fonction de la température (Figure V.2. 27) a été obtenue, validant une loi cinétique d'ordre 1. Les constantes cinétiques de dégradation de la réaction d'oxydation du modèle partiel sont pr esent es dans le Tableau V.2. 3 pour chaque température d'essai avec $E_a = 129,61$ kJ.mol⁻¹ et $A = 1,11.10^{+12}$ s⁻¹, calcul es avec l'équation suivante :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(\text{Carburant modèle}) t_{ind}}\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(\text{carburant modèle})$: les nombres de moles de dioxygène et du carburant modèle, consomm es ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

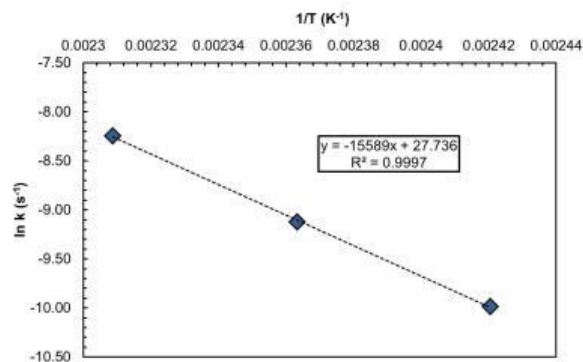


Figure V.2. 27 – Loi cinétique de l'oxydation du carburant modèle

Tableau V.2. 3 - Constantes cinétiques de l'oxydation du carburant modèle déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 129,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,11.10^{+12} \text{ s}^{-1}$.

Température (°C)	140	150	160
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$4,40.10^{-5}$	$1,09.10^{-4}$	$2,63.10^{-4}$

À partir des valeurs de I_p obtenues expérimentalement (Tableau A. V.2. 2), il a été possible de déterminer la constante de dissociation des hydroperoxydes k_2 (Tableau V.2. 4).

Tableau V.2. 4 - Constantes cinétiques de dissociation de l'hydroperoxyde en fonction de la température dans le cas de l'oxydation du carburant modèle ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$6,68.10^{-4}$	$8,74.10^{-4}$	$1,50.10^{-3}$

Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (A) obtenues expérimentalement pour le mélange modèle sont proches de celles des alcanes (Tableau V.1. 4). Ce résultat peut s'expliquer du fait des proportions de ces réactifs. Comme pour le modèle partiel, une façon permettant de vérifier cette hypothèse aurait été de tester un carburant modèle avec des proportions de molécule d'alcanes et d'aromatique inversées.

Tableau V.2. 5 - Constantes cinétique d'Arrhenius obtenues expérimentalement lors de l'oxydation du carburant modèle et des molécules modèles qui le constituent ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$
n-C₁₂H₂₄	128,79	$2,86.10^{+12}$
MTK C₁₂	128,36	$1,42.10^{+13}$
BC	131,79	$2,36.10^{+13}$
TMB	102,73	$1,48.10^{+9}$
MN	80,03	$1,25.10^{+6}$
Carburant modèle	129,61	$1,11.10^{+12}$

Les constantes de vitesse globales de la réaction k calculées pour le mélange modèle reflètent, logiquement, les temps d'induction plus longs observés expérimentalement (Tableau V.2. 6.). Pour le carburant modèle, les valeurs des constantes globale k sont également inférieures aux constante de dissociation des hydroperoxydes k_2 , ce qui indique que les hydroperoxydes sont consommés très rapidement après leur formation (Tableau V.2. 7).

Tableau V.2. 6- Constantes cinétiques k de l'oxydation du carburant modèle et des molécules modèles qui le constituent déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

T	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	1,49.10 ⁻⁴	3,61.10 ⁻⁴	8,39.10 ⁻⁴
MTK C₁₂	8,63.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻³	4,85.10 ⁻³
BC	5,23.10 ⁻⁴	1,22.10 ⁻³	3,08.10 ⁻³
TMB	1,49.10 ⁻⁴	3,24.10 ⁻⁴	5,91.10 ⁻⁴
MN	9,65.10 ⁻⁵	1,61.10 ⁻⁴	2,83.10 ⁻⁴
Carburant modèle	4,40.10 ⁻⁵	1,09.10 ⁻⁴	2,63.10 ⁻⁴

Tableau V.2. 7 – Constantes de vitesse de dissociation de l'hydroperoxyde k_2 lors de l'oxydation du carburant modèle et des molécules modèles qui le constituent déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

T	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	3,10.10 ⁻⁴	5,50.10 ⁻⁴	9,96.10 ⁻⁴
MTK C₁₂	3,79.10 ⁻³	7,48.10 ⁻³	1,81.10 ⁻²
BC	1,72.10 ⁻³	3,36.10 ⁻³	4,35.10 ⁻³
TMB	2,04.10 ⁻³	3,29.10 ⁻³	7,70.10 ⁻³
MN	2,12.10 ⁻⁴	5,34.10 ⁻⁴	1,16.10 ⁻³
Carburant modèle	6,68.10 ⁻⁴	8,74.10 ⁻⁴	1,50.10 ⁻³

III.2.5. Conclusion

L'étude du comportement thermo-oxydatif d'un carburant modèle constitué à partir de toutes les molécules étudiées précédemment seules aura permis d'observer leur comportement lorsqu'elles sont mises interaction. Les conditions expérimentales ont été conservées : T = 140 à 160 °C, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$ et $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10 %.

La consommation des réactifs a pu être suivie en fonction des différents paramètres considérés. Il s'avère que la consommation du dioxygène et du carburant modèle sont quasiment identiques.

Le temps d'induction du mélange modèle est significativement supérieur à celui qui serait calculé en faisant une moyenne des temps d'induction des molécules seules.

Tous les produits présents dans les phases gazeuse et liquide sont issus des oxydations individuelles de chacune des molécules modèles qui constituent le mélange. De plus, la nature des produits obtenus ne varie pas, quel que soit le paramètre considéré et il n'y a pas eu de nouvelles molécules formées issues d'une interaction éventuelle des hydrocarbures.

Les molécules présentes dans la phase gazeuse sont équivalentes à celles obtenues au cours de l'oxydation individuelle des molécules modèles. Les produits identifiés sont CO₂, CO, H₂, des alcanes et des alcènes courts ainsi que le CH₄. D'autres molécules polaires telles que l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone ont été observées. Cependant le gaz formé en quantité majoritaire est le CO₂. De plus, leur quantité est la somme des quantités des produits obtenus dans le cas de l'oxydation des molécules modèles oxydées individuellement pondérées de leurs proportions respectives.

En phase liquide, les produits d'oxydation obtenus sont identiques à ceux observés dans le cas de l'oxydation individuelle des molécules modèles. Les espèces formées sont : les hydroperoxydes et les cétones du *n*-C₁₂, MTK C₁₂ et BC, les alcools primaires des molécules alcanes et aromatiques, ainsi que les molécules aldéhydes et acides carboxyliques issues de leur oxydation et les alcools secondaires des molécules alcanes.

L'analyse quantitative de la phase liquide a montré des écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques des acides carboxyliques. Ces derniers sont présents en quantité plus faibles par rapport aux valeurs théoriques. De plus, une quantité d'eau supplémentaire a été mise en évidence expérimentalement.

Enfin, un gel a été récupéré et analysé à l'issue de l'oxydation du modèle partiel. Les analyses ont montré que celui-ci était de nature polaire. Les résultats suggèrent une réaction de précipitation des espèces oxydées qui sédimentent au fond du creuset.

En corrélant les résultats de quantification de la phase liquide avec celles du gel analysé, l'une des hypothèses émises a été une potentielle réaction d'estérification. Pour confirmer cela, une étude supplémentaire permettant de caractériser la nature du gel formé est nécessaire.

Dans l'ensemble, les produits formés ont été répartis en 6 classes :

- les molécules présentant 12 atomes de carbone, associées à l'oxydation des molécules du *n*-C₁₂ et du MTK C₁₂ ;
- les molécules présentant une longueur de chaîne inférieure à 12 atomes de carbone, issues du mécanisme de rupture de chaîne lors de l'oxydation des molécules du *n*-C₁₂ et du MTK C₁₂ ;
- les molécules présentant 10 atomes de carbone, issues de l'oxydation du BC ;
- les molécules présentant une longueur de chaîne inférieure à 10 atomes de carbone, issues du mécanisme de rupture de chaîne lors de l'oxydation du BC ;
- les molécules présentant 9 atomes de carbone, issues de l'oxydation des molécules aromatiques (TMB et MN) ;
- un gel, résultant d'une réaction de précipitation éventuelle des espèces oxydées.

Enfin, il a été possible de calculer, en fonction de la température, la constante cinétique globale de la réaction d'oxydation et la constante cinétique de dissociation des hydroperoxydes.

V.3. Oxydation du kérosène Jet A-1

Afin de pouvoir comparer et valider les résultats d'oxydation du carburant modèle, une étude comparative a été réalisée avec un carburant réel : le kérosène Jet A-1.

V.3.1. Avancement de la réaction

V. 3.1.1. Consommation des réactifs

Cette étude a été réalisée selon la même méthodologie et avec des paramètres similaires à ceux utilisés précédemment : $T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2, 4, 6, 8$ et 10% .

L'évolution de la pression, correspondant à la consommation de dioxygène et à la production de gaz en fonction du temps est présentée sur la Figure V.3. 1. Les courbes sont toujours superposées, montrant la répétabilité des résultats.

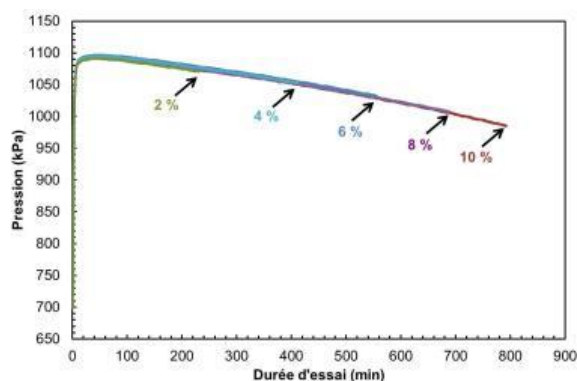


Figure V.3. 1 - Évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation du kérosène Jet A-1 avec le PetroOXY ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

L'évolution des temps d'induction (Figure V.3. 2) ainsi que des taux de gazéification et de conversion du dioxygène et du kérosène Jet A-1 sont tracés sur la Figure V.3. 2.

De la même manière que lors des études précédentes, le temps d' induction de l' oxydation du Jet A-1 augmente de façon linéaire, allant jusqu'à 13 h à $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ (Figure V.3. 2.a.).

Le suivi de la conversion des réactifs indique qu' à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, soit après 4 h de réaction, 7,1 % de dioxygène et 0,8 % de Jet A-1 ont été consommés (Figure V.3. 2.b.). À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, la conversion du dioxygène a triplé pour atteindre 19,7 % tandis que celle du Jet A-1 a été doublé pour atteindre 1,54%.

En ce qui concerne le taux de gazéification (Figure V.3. 2.b.), celui-ci est multiplié par 5 entre $\Delta P/P_{\max} = 2$ et 10% (0,2 à 1,2 %, respectivement). Compte tenu de sa faible valeur, cela implique que la formation de produits gazeux est très limitée.

L' évolution de la consommation des molécules de dioxygène et du Jet A-1 en fonction du temps d'induction est donnée sur la Figure V.3. 3. Les résultats de cette figure montrent. que la consommation des deux réactifs est équivalente. En effet, la consommation du dioxygène et du Jet A-1 présente un rapport 1,1.

À $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, les valeurs pour le dioxygène et pour le Jet A-1 sont de 0,6 et de 0,4 mmoles respectivement.

À $\Delta P/P_{\max} = 10\%$, la consommation des deux réactifs à environs triplée, et on obtient une consommation de dioxygène et de Jet A-1 de 1,6 et 1,4 mmoles respectivement.

Il est intéressant de noter que les consommations du dioxygène et du Jet A-1 ne sont pas linéaires en fonction du temps, mais présentent plutôt une évolution exponentielle. Cette évolution est très différente de celles observées précédemment.

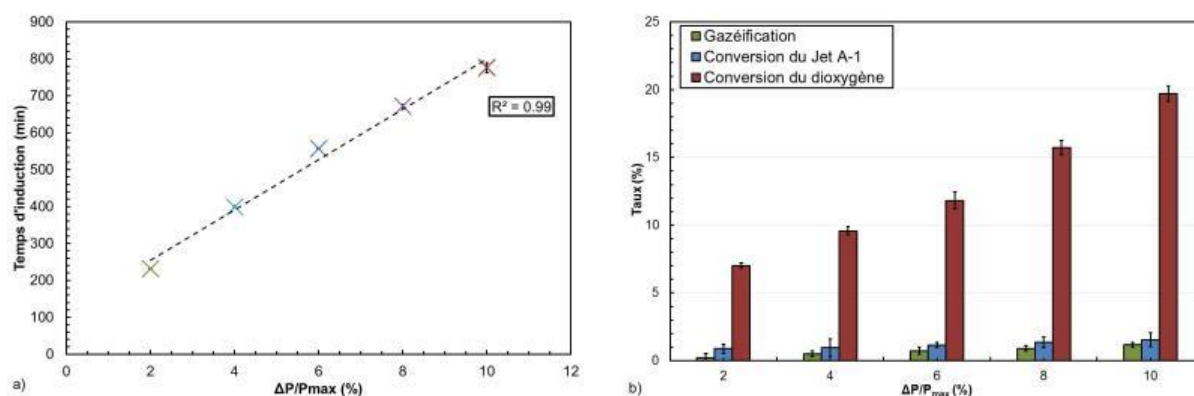


Figure V.3. 2 - Évolution a) des temps d'induction et b) des taux de gazéification et de conversion du kérosène Jet A-1 et du dioxygène, en fonction de différents avancements obtenus lors de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

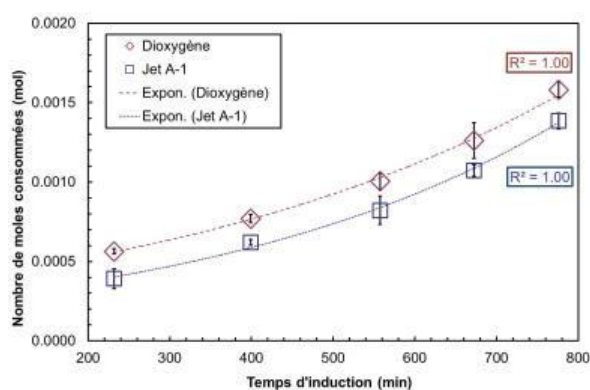


Figure V.3. 3 - Évolution du nombre de moles de dioxygène et du kérosène Jet A-1 consommées en fonction du temps d'induction ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 3.1.2. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase gazeuse

Les résultats d'analyse des produits gazeux obtenus par spectroscopie IRTF (Figure V.3. 4) indiquent la présence des mêmes bandes caractéristiques d'espèces oxydées qu'observées auparavant : alcools, cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. En effet, le massif compris entre 3415 et 3805 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des alcools et des acides carboxyliques, la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ caractéristique des aldéhydes est observée à 2729 cm^{-1} et la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ à 1736 cm^{-1} peut être attribuée aux espèces de type cétones, acides carboxyliques et aldéhydes. La formation de monoxyde de carbone est mise en évidence par la double bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=O)}$ présente à 2116 et 2165 cm^{-1} . La présence de méthane est également révélée par la vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ à 3029 cm^{-1} . De plus, une bande caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$, pouvant être attribuée aux alcènes, est observable à 1610 cm^{-1} . Par ailleurs, les vibrations $\nu_{(C-H)}$ des groupes CH_2 et CH_3 sont visibles à 2878 , 2934 , 2969 cm^{-1} ainsi qu'à 1219 , 1369 , et 1466 cm^{-1} . Celles-ci peuvent également être attribuées aux alcanes et aux molécules oxydées.

L'intensité de toutes ces bandes augmente progressivement avec le degré d'avancement. Le maximum d'émission est observé aux alentours de 13 h d'oxydation, soit $\Delta P/P_{max} = 10$ %.

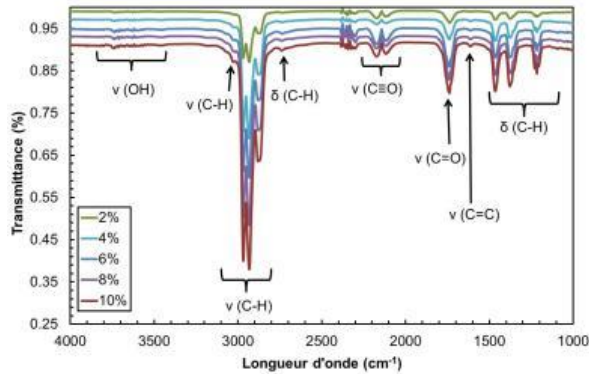


Figure V.3. 4 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus à différents avancements de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2\text{ à }10\text{ \%}$)

Les résultats obtenus par micro-CPG ont permis d'identifier les produits d'oxydation du Jet A-1 aux différents avancements. Ils sont regroupés sur la Figure V.3. 5.

Les chromatogrammes obtenus selon les différentes colonnes utilisées confirment les résultats de spectroscopie IRTF et indiquent la formation de H_2 , CO et CO_2 (colonne CO_x), d'alcane et alcènes à chaînes courtes allant de C_2 à C_4 (colonne Al_2O_3), des molécules polaires telles que H_2O , du méthanol et de l'acétone (colonne 5CB).

Toutes ces molécules sont formées dès $\Delta P/P_{\max} = 2\text{ \%}$. Toutefois l'intensité des pics est plus importante à $\Delta P/P_{\max} = 10\text{ \%}$.

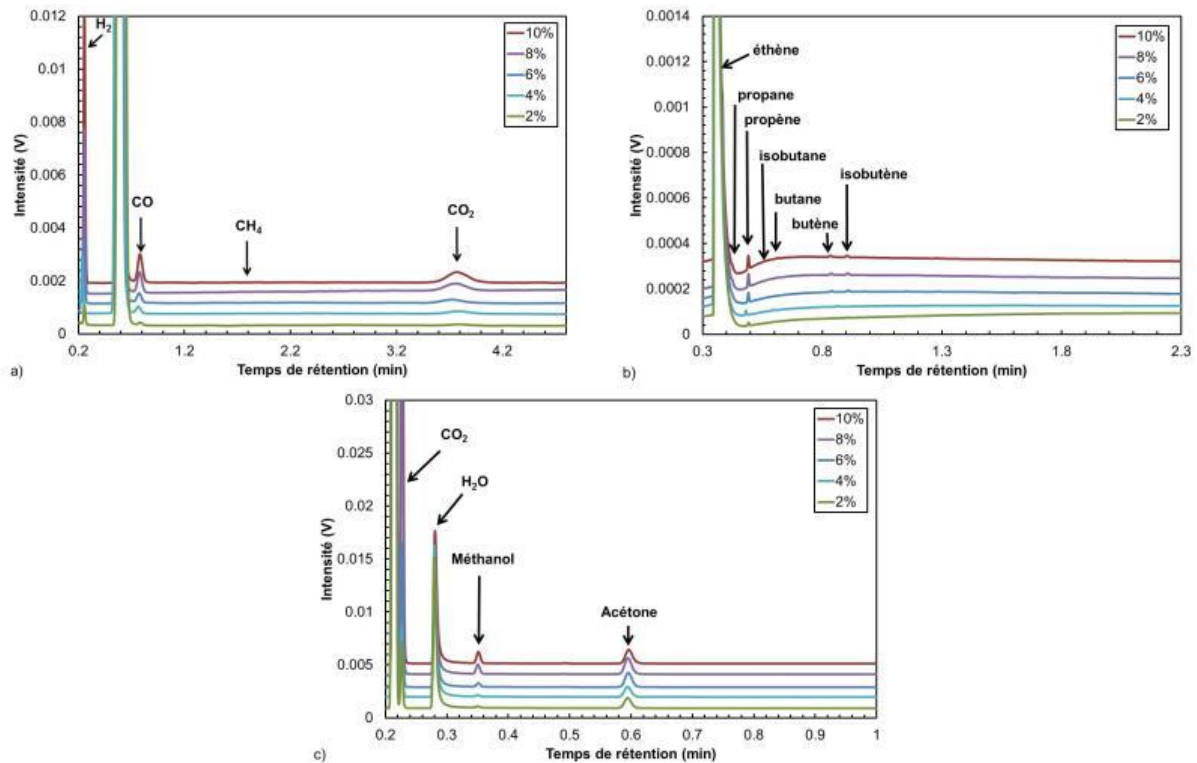


Figure V.3. 5 - Chromatogrammes obtenus par micro-CPG de la phase gazeuse avec différentes colonnes d'analyse a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB à différents avancements de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2\text{ à }10\text{ \%}$)

La quantification des volumes d'espèces gazeuses détectées sur les colonnes CO_x et Al_2O_3 est représentée sur la Figure V.3. 6. Celle-ci met en évidence que la quantité de l'ensemble des espèces gazeuses identifiées augmente avec l'avancement de la réaction, même si ces quantités restent faibles.

Le CO₂ est le gaz formé en majorité et son volume augmente de façon linéaire pour $\Delta P/P_{\max}$ évoluant entre 2 et 10 % (Figure V.3. 6.a.). Les autres gaz identifiés qui lui succèdent en termes de quantité sont le CO, le H₂, le CH₄, les alcènes et les alcanes.

Les hydrocarbures gazeux sont formés en très faibles quantités (Figure V.3. 6.b.). Il est intéressant de noter que les alcènes apparaissent en premier, et ceci dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, alors que les alcanes courts (C₂ à C₄) sont en quantités significatives seulement à partir de $\Delta P/P_{\max} = 6\%$. Toutefois, le CH₄ est l'hydrocarbure formé en majorité.

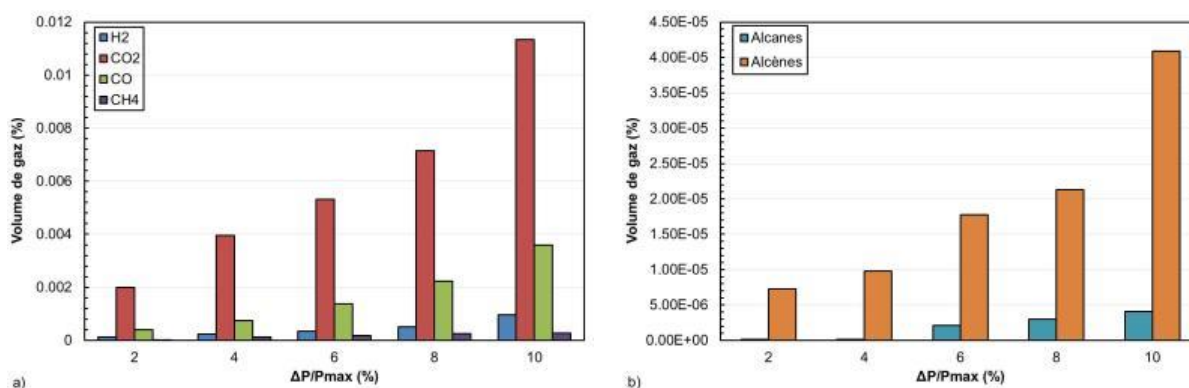


Figure V.3. 6 - Évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H₂, CO₂, CO et CH₄ et b) alcanes et alcènes, obtenus par micro-GC au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 0$ à 10 %)

V. 3.1.3. Caractérisation des produits oxydés formés dans la phase liquide

L'analyse de la phase liquide a également été effectuée par CES (Figure V.3. 7) et par CLHP (Figure V.3. 8).

Le chromatogramme CES de la phase liquide, présenté sur la Figure V.3. 7.a. (détecteur IR), montre un massif de pics compris entre 12,5 et 17,5 min. Dans ce large massif, 7 pics sont distingués à 13,5, 14,1, 14,6, 15,1, 15,8, 16,1 et 16,6 min. L'intensité des pics croît avec l'avancement de la réaction. Ce résultat implique des produits d'oxydation de tailles équivalentes à celles des molécules constitutives du kérosène Jet A-1, c'est-à-dire des molécules hydrocarbonées allant de C₈ à C₁₆.

De plus, aucun pic supplémentaire n'a été détecté au-delà du massif de pics principal, ce qui indique que peu de molécules de chaînes inférieure à 9 ou supérieure à 12 atomes de carbone ont été formées, ou alors en quantité très faible. Ces résultats sont par ailleurs confirmés avec le détecteur UV (Figure V.3. 7 b). Les chromatogrammes CLHP (Figure V.3. 8) présentent plusieurs pics entre 1 et 8 min mais encore de faible intensité.

Ainsi, il est possible de conclure que, si des espèces polaires ont été formées dans la phase liquide, elles sont présentes en quantités très faibles.

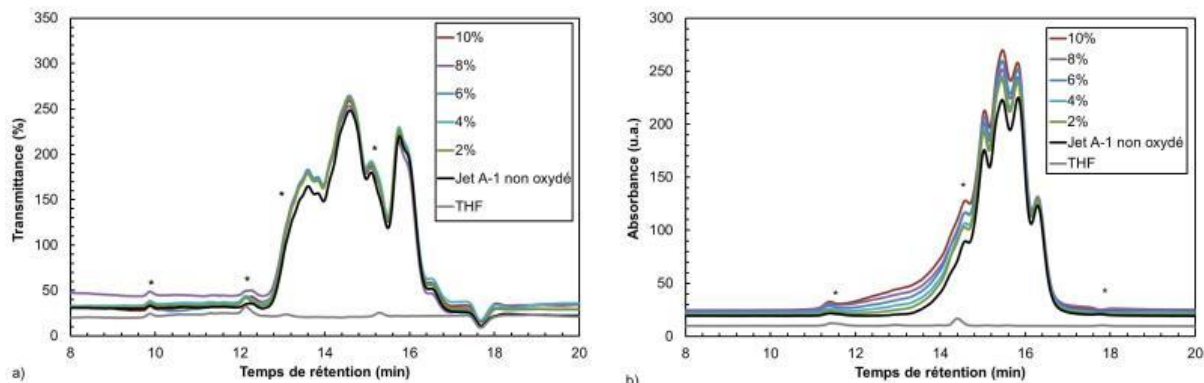


Figure V.3. 7 - Chromatogrammes CES obtenus avec le détecteur a) IRET b) UV de la phase liquide du kérosène Jet A-1 au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%) avec (*) les impuretés du THF

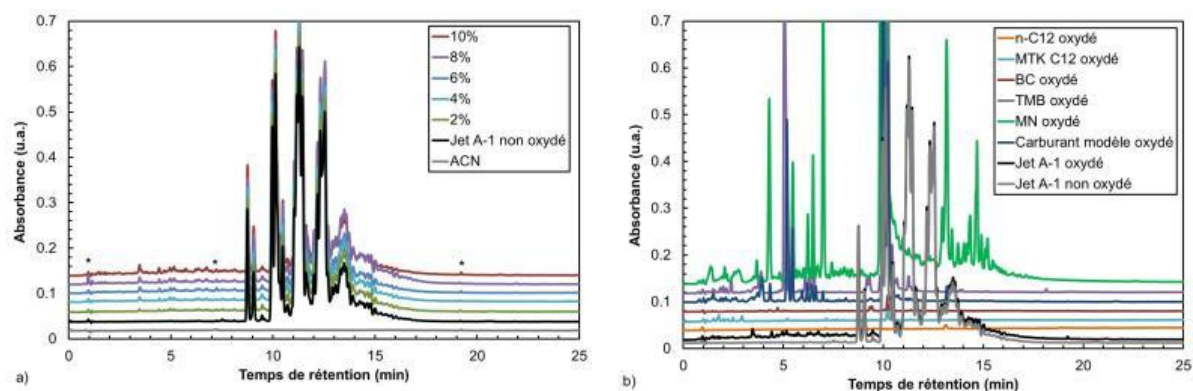


Figure V.3. 8 - Chromatogrammes CLHP, détecteur UV, a) de la phase liquide du kérosène Jet A-1 au cours de son oxydation à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile et b) comparant les phases liquides des molécules et du kérosène Jet A-1 oxydés ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

L'analyse par spectroscopie IRTF de la phase liquide du Jet A-1 avant et après oxydation à différents avancements est présentée sur la Figure V.3. 9. Les bandes de vibration d'élongation $\nu_{(C-H)}$ présentes à 2857 , 2924 et 2956 cm^{-1} et les bandes de déformation entre 666 et 850 ainsi qu'à 1376 et 1466 cm^{-1} , caractéristiques des groupes CH_2 et CH_3 , sont visibles sur tous les spectres avant et après oxydation. Elles sont dues aux chaînes carbonées des molécules constitutives du kérosène Jet A-1 et éventuellement des produits d'oxydation. Toutefois, aucune bande supplémentaire révélant la présence de produits oxydés n'a pu être détectée.

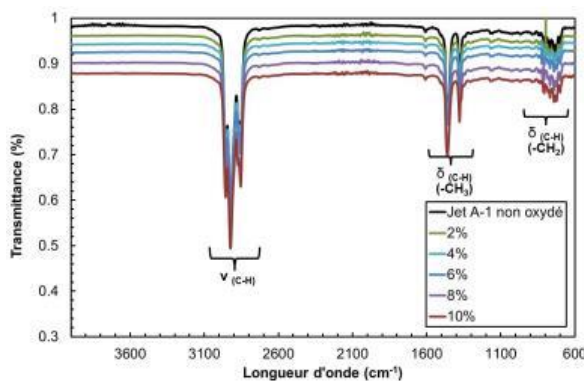


Figure V.3. 9 - Spectres IRTF de la phase liquide obtenus avant et après oxydation du kérosène Jet A-1 à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10%)

La Figure V.3. 10 présente les chromatogrammes GC de la phase liquide du Jet A-1, avant et après oxydation. Ils sont rigoureusement identiques. La complexité du carburant rend difficile la mise en évidence de nouvelles molécules oxydées formées. Les pics des produits d'oxydation sont probablement co-élués avec les pics du Jet A-1 non oxydé, ce qui rend difficile une analyse semi-quantitative, comme effectuée auparavant pour l'oxydation individuelle et couplée des molécules modèles.

Toutefois, si l'on se réfère aux résultats obtenus par CES, HPLC et FTIR, des molécules polaires sont peut-être présentes dans la phase liquide du Jet A-1 oxydé mais en quantités très faibles.

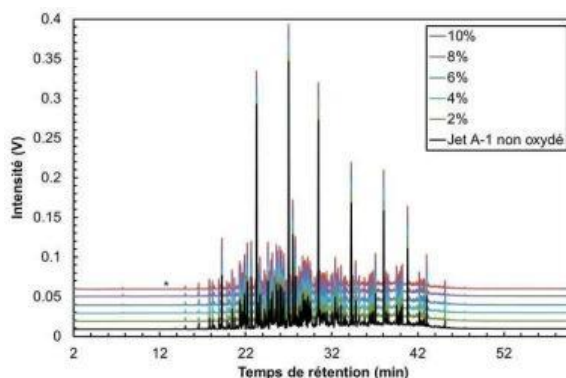


Figure V.3. 10- Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du kérosène Jet A-1 à différents avancements ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 2\text{ à }10\%$) avec (*) les impuretés du THF

Il a été possible de confirmer la présence de produits d'oxydation tels que des hydroperoxydes, des acides ou encore de l'eau en effectuant des dosages permettant de mesurer l'indice de peroxyde (Ip), le nombre total d'acidité (TAN), ainsi que la teneur en eau. Les résultats sont représentés sur la Figure V.3. 11. Les évolutions des Ip et des TAN sont similaires et croissent avec $\Delta P/P_{\max}$ (Figure V.3. 11.a.).

Les Ip passent de 1,1 à 7,5 mmol/L de ROOH entre 2 et 10 % d'avancement, sachant que, dans le Jet A-1 non oxydé, leur quantité est de 0,1 mmol/L de ROOH. Ainsi, la quantité d'hydroperoxydes augmente d'un facteur 10 entre le moment où le Jet A-1 est non oxydé et le moment où il est oxydé à $\Delta P/P_{\max} = 2\%$, soit 4 h de réaction.

Conformément à la norme ASTM D1655-16, les mesures expérimentales ont montré une valeur de TAN dans le Jet A-1 non oxydé de 0,01 mg KOH/g. Dans le cas de son oxydation entre 2 et 10 % d'avancement, les valeurs de TAN augmentent d'un facteur 7, passant de 0,08 à 0,54 mg KOH/g.

Enfin, la quantité d'eau formée augmente linéairement (Figure V.3. 11.b.), entre 2 et 10 % d'avancement, de 65,1 à 108,1 ppm, sachant que celle-ci est de 42,1 ppm avant oxydation.

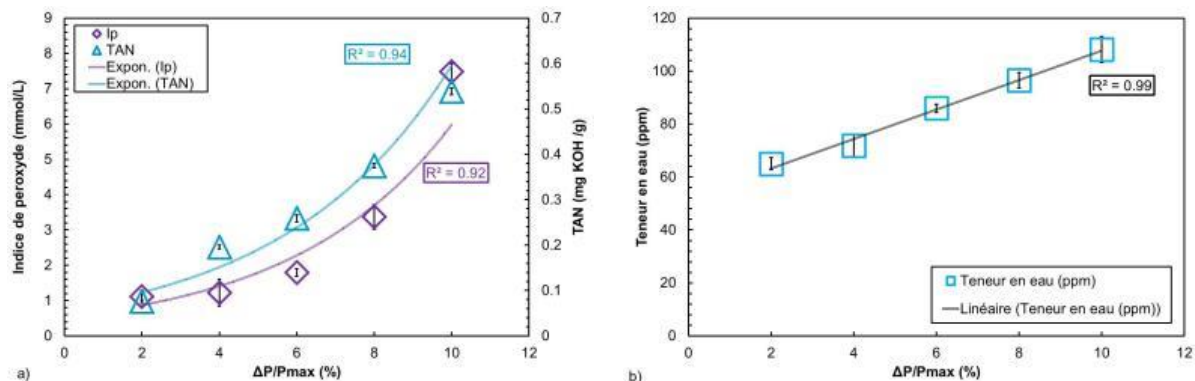


Figure V.3. 11 - Suivi de l'évolution dans la phase liquide a) de l'Ip et du TAN et b) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 à différents avancements ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2 \text{ à } 10 \%$.)

V. 3.1.4. Caractérisation de la phase solide

À l'issue des essais, la couleur du kérosène initialement incolore est devenue orange. Sur la Figure V.3. 12.a. des gouttelettes de couleur plus foncée sont observables au fond du creuset. Après récupération de la phase liquide, un gel est observable (Figure V.3. 12.b.). Ce dernier a été dissous avec de l'acétonitrile pour être analysé par spectroscopie IRTF.

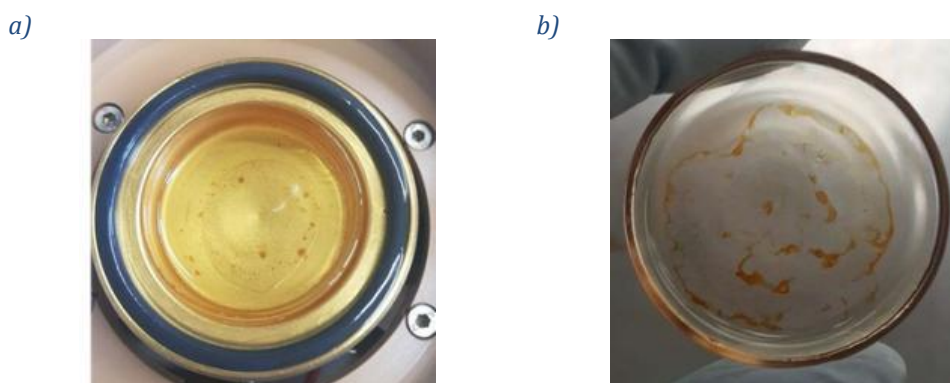


Figure V.3. 12 - Vues du gel formé à l'issue de l'oxydation du kérosène Jet A-1 a) avant et b) après récupération de la phase liquide oxydée ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

La Figure V.3. 13 compare les spectres de la phase liquide du Jet A-1 non oxydé et oxydé et du gel issu de son oxydation. Deux bandes supplémentaires apparaissent pour le gel :

- la bande à 1624 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{(C=C)}$ caractéristique des hydrocarbures insaturés ;
- le massif large entre $3200 \text{ et } 3700 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à la vibration d'élongation $\nu_{(O-H)}$ caractéristique des fonctions hydroxyles.

Ces résultats indiquent que le gel issu de l'oxydation du Jet A-1 est composé d'une quantité importante d'espèces polaires.

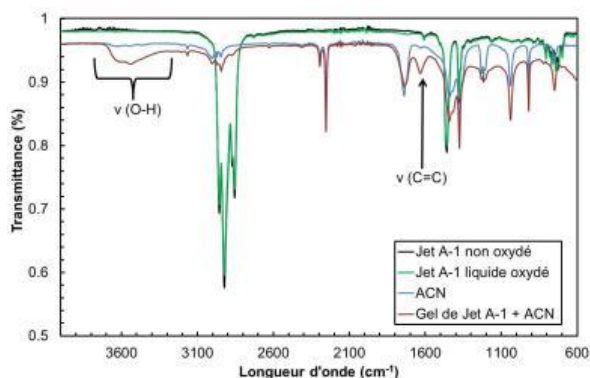


Figure V.3. 13 – Spectres IRTF du Jet A-1 avant et après oxydation et du gel
($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

V. 3.2. Influence de la température

V. 3.2.1. Consommation des réactifs et évolution des valeurs de t_{ind}

Dans un second temps, $\Delta P/P_{max}$ a été fixé à 10 % avec la même pression initiale de dioxygène de 700 kPa que précédemment mais trois températures initiales ont été testées : 140, 150 et 160 °C.

L'évolution de la pression au fur et à mesure que la réaction se déroule pour les trois températures est représentée sur la Figure V.3. 14. Toutes les courbes ont des formes similaires mais la pression maximale atteinte augmente avec l'augmentation de la température tandis que le temps pour atteindre le $\Delta P/P_{max}$ visé diminue. Les temps d'induction, déduits de ces courbes, sont donnés sur la Figure V.3. 14.b. Les valeurs confirment que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation.

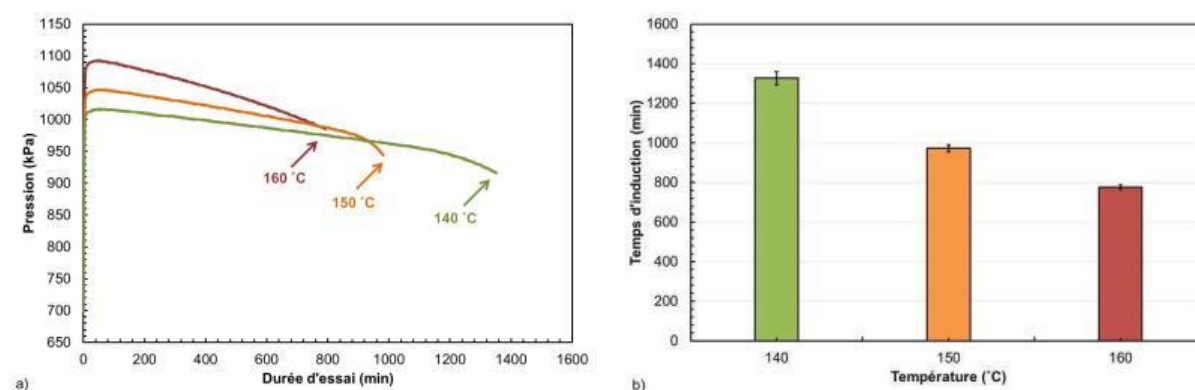


Figure V.3. 14 - Évolution a) de la pression en fonction du temps pour différents temps d'essais et b) du temps d'induction en fonction de la température, des échantillons du kérosène Jet A-1 oxydés avec le PetroOXY
($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$).

Comme précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydation est suivie en utilisant les taux de gazéification et les conversions de dioxygène et du kérosène Jet A-1. Ces valeurs sont tracées pour les trois températures considérées sur la Figure V.3. 15.a. Les taux de gazéification sont toujours très faibles. Le dioxygène est le réactif consommé en majorité. En effet, la quantité de molécules de dioxygène consommée est trois à quatre fois plus élevée que celle du Jet A-1, quelle que soit la température (Figure V.3. 15.b).

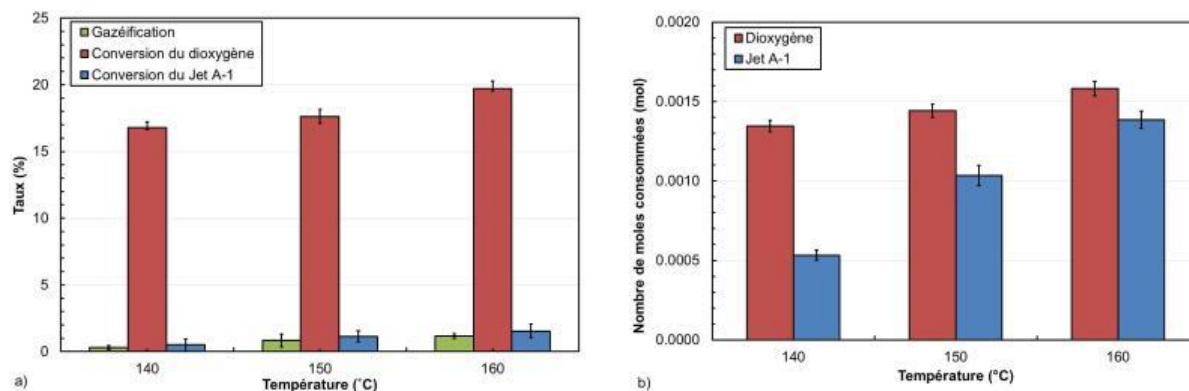


Figure V.3. 15 - Évolution a) des taux de gazéification et de conversion du kérosène Jet A-1 et du dioxygène et b) du nombre de moles de dioxygène et de Jet A-1 consommées, lors de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Comme précédemment, l'augmentation de température réduit le temps d'induction et accélère la consommation du dioxygène qui double en passant de $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/min}$ à 140 °C à $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/min}$ à 160 °C . Au terme des essais, les mesures montrent que les conversions du dioxygène ne sont pas identiques : elles sont de 1,3 et 1,6 mmoles à 140 et 160 °C, respectivement. Le temps d'essai supplémentaire nécessaire pour se placer dans une situation d'iso-conversion du dioxygène a été calculé avec la consommation du dioxygène déterminée précédemment. Les nouveaux t_{ind} présentés dans le [Tableau V.3. 1](#) seront utilisés ultérieurement dans l'étude cinétique.

Tableau V.3. 1 - Temps d'induction (t_{ind}) obtenus expérimentalement et après correction ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

Température (°C)	140	150	160
t_{ind} expérimental (min)	1326	972	776
t_{ind} corrigé (min)	1559	1065	776

V. 3.2.2. Caractérisation de la phase gazeuse

Les résultats d'analyse par spectroscopie IRTF et par micro CPG montrent des produits d'oxydation similaires en phase gazeuse quelle que soit la température et identiques à ceux obtenus précédemment pour les différents avancements ([Figure A. V.3. 1](#) et [Figure A. V.3. 2](#)). Le CO_2 est toujours le produit formé en majorité et sa quantité augmente significativement lorsque la température passe de 140 à 160 °C ([Figure V.3. 16](#)). Les gaz qui lui succèdent sont le CO et le H_2 , dont la quantité est trois fois plus faible que celle du CO. Quant aux hydrocarbures (CH_4 , alcènes et alcanes), leurs proportions ne semblent pas varier avec la température.

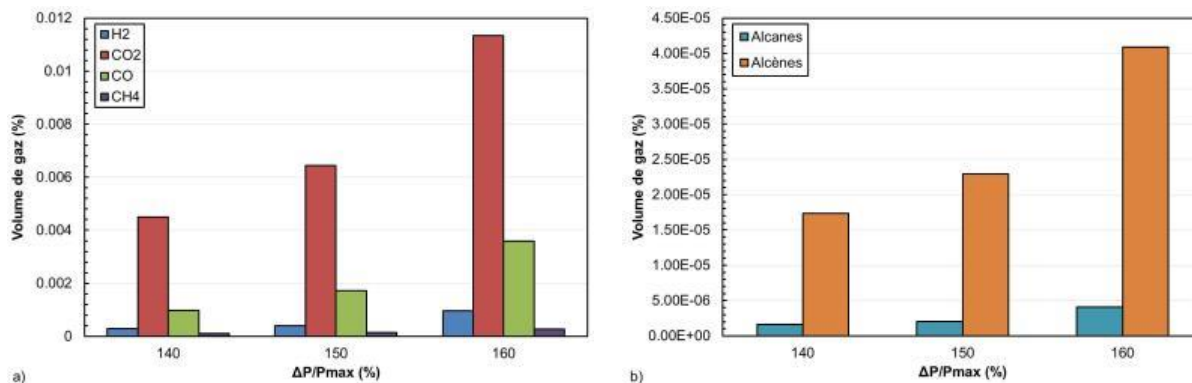


Figure V.3. 16 - Suivi par micro-CPG de l'évolution des produits d'oxydation formés dans la phase gazeuse a) H_2 , CO_2 , CO et CH_4 , et b) alcanes et alcènes, au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

V. 3.2.3. Caractérisation de la phase liquide

La caractérisation de la phase liquide a été effectuée par IRTF, CES, CLHP et CPG. Très peu de produits d'oxydation ont pu être mis en évidence (Figure A. V.3. 3 à Figure A. V.3. 6). Bien que l'analyse semi-quantitative n'ait pu être effectuée du fait du phénomène de co-élution, une analyse quantitative des hydroperoxydes, des espèces acides et des molécules d'eau a été réalisée. Celle-ci est présentée sur la Figure V.3. 17 qui montre que la quantité de chacune de ces espèces augmente avec la température.

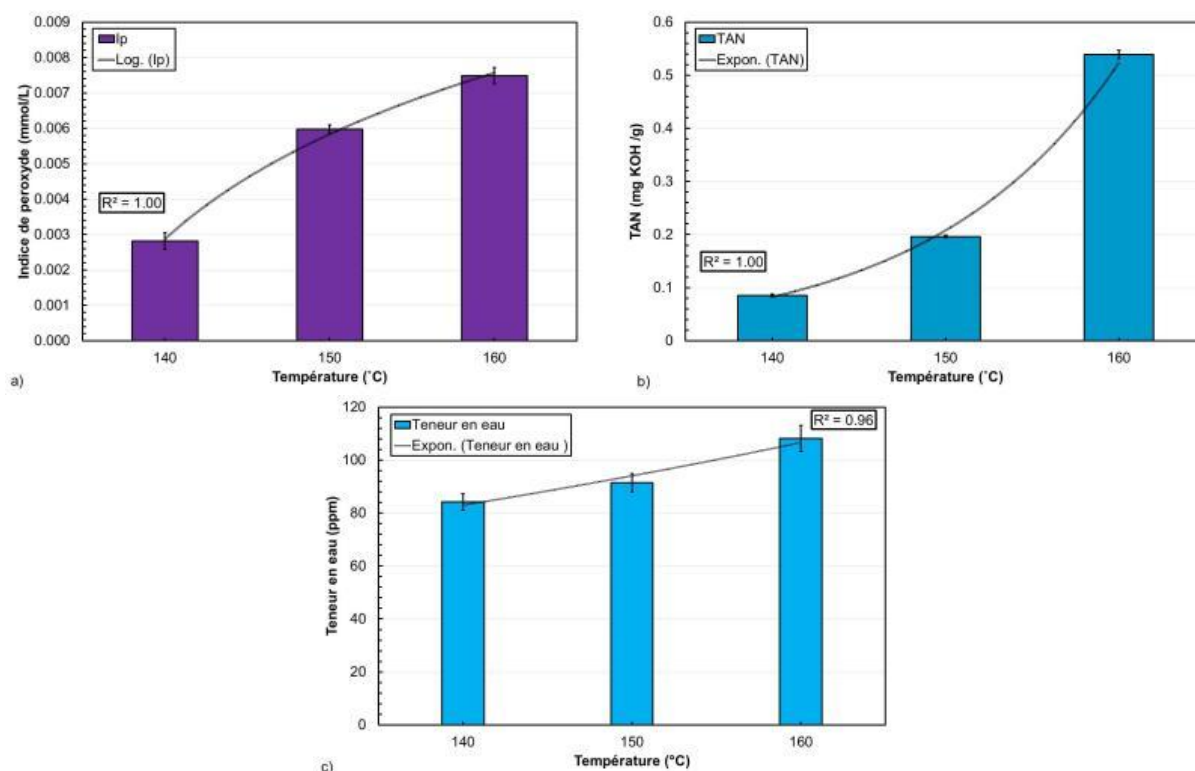


Figure V.3. 17 - Suivi dans la phase liquide de l'évolution a) de l'Ip, b) du TAN et c) de la quantité d'eau formée, au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

V. 3.3. Mécanisme d'autoxydation du kérosène Jet A-1

V.3.3.1. Espèces formées

En phase gazeuse, les produits identifiés sont CO₂, majoritairement, CO, H₂, CH₄ des alcènes et des alcanes courts (C₂ à C₄). D'autres molécules polaires, telles que l'eau, le méthanol et l'acétone ont également été observées. L'ensemble des hydrocarbures est présent en très faibles quantités.

En phase liquide, l'analyse CPG n'a pas permis de montrer spécifiquement les produits d'oxydation obtenus. En effet, la complexité du kérosène Jet A-1 et de ses composés ne permet pas d'identifier les molécules oxydées. De plus, certaines molécules oxydées sont probablement co-éluées avec les molécules hydrocarbonées du Jet. Toutefois, les analyses CES et CLHP ont mis en évidence la formation de très peu de composés polaires.

Bien que les analyses qualitatives et semi quantitative n'aient pu être effectuées par CPG/SM et CPG, il a été possible de confirmer la présence de quelques produits oxydés au travers de dosages chimiques (hydroperoxydes, molécules acides et molécules d'eau) et de les quantifier. Dans l'ensemble, les résultats d'analyse ont montré que les valeurs d'Ip de TAN et de teneur en eau augmentent avec l'avancement de la réaction et la température. Toutefois, il convient de préciser que, contrairement aux molécules modèles, toutes ces valeurs restent très faibles. Ainsi, des produits d'oxydation ont bien été formés dans la phase liquide mais en quantités très faibles.

Enfin, les résultats ont montré la formation d'un gel sous forme de gouttelettes au fond du creuset à l'issue des essais. Les analyses IRTF ont montré la présence de fonctions polaires (hydroxyles). Aussi, est-il possible d'envisager que les espèces oxydées formées aient précipité au fond du creuset du fait de la différence de polarité avec les autres espèces hydrocarbonées du Jet A-1.

V.3.3.2. Comparaison des résultats d'autoxydation du kérosène Jet A-1 et des molécules constitutives

Après avoir oxydé le kérosène Jet A-1 ainsi que les molécules modèles, de manière individuelle et/ou couplée, il est possible de comparer les comportements de ces hydrocarbures sous contraintes thermo-oxydatives.

Les temps d'induction obtenus au cours de l'oxydation du Jet A-1 sont nettement plus élevés que pour les autres molécules et mélanges (Figure V.3. 18. a.). Par exemple, pour une température de 160 °C et un $\Delta P/P_{\max}$ fixé à 10 %, le temps d'induction du Jet A-1 est de 776 min soit 13 h d'oxydation (Tableau A. V. 3. 2), valeur plus élevée que celle du MN qui est de 10 h (Figure V.3. 18. b.).

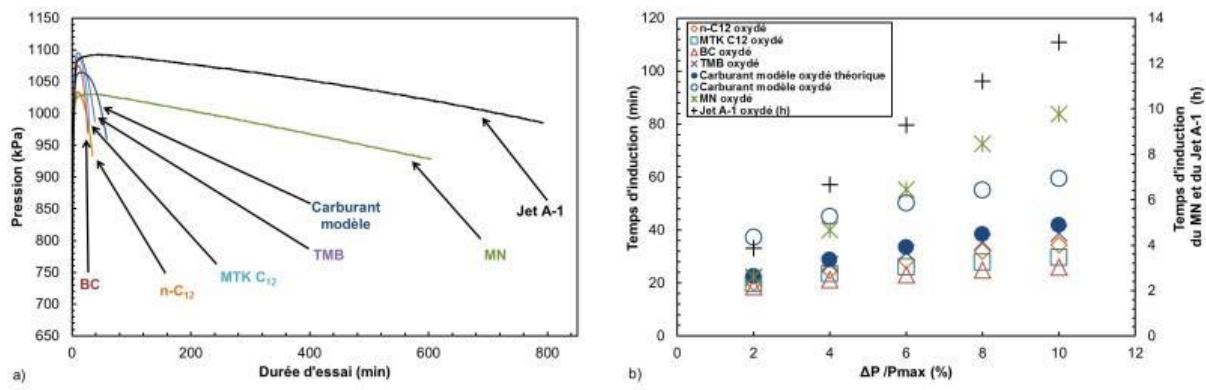


Figure V.3. 18 - Évolution de a) la pression en fonction du temps ($\Delta P/P_{max} = 10\%$) et b) du temps d'induction, (en minutes et en heures, en fonction de $\Delta P/P_{max}$ après oxydation des molécules modèles, du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$))

Les résultats présentés sur la Figure V.3. 19 indiquent que le nombre de moles de dioxygène consommées dans le cas de l'oxydation du Jet A-1 est proche de celui attendu et comparable aux autres consommations. Ceci est normal dans la mesure où les essais ont été réalisés pour les mêmes valeurs de $\Delta P/P_{max}$. En revanche, le temps a été considérablement augmenté.

Le comportement de consommation du dioxygène suivi par le Jet A-1 est par ailleurs proche de celui du MN. (Figure V.3. 19.b.)

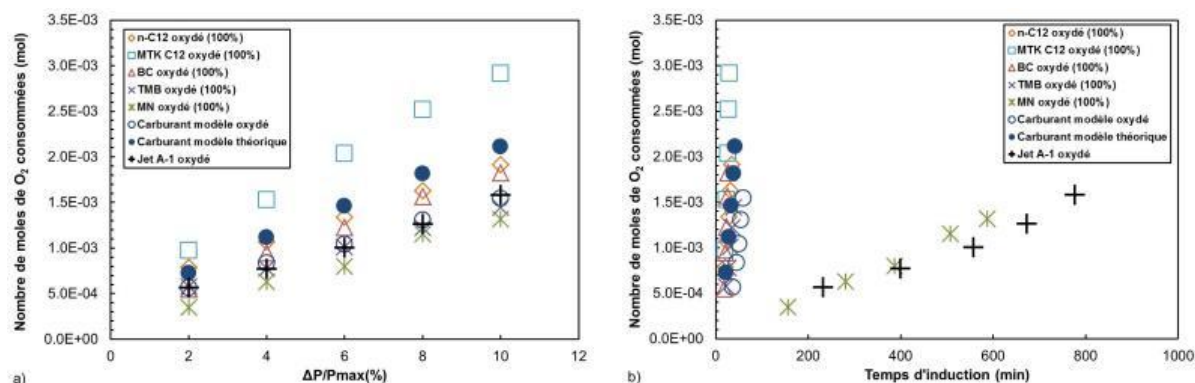


Figure V.3. 19 - Comparaison des nombres de mole de O₂ consommées au cours de l'oxydation des molécules modèles, du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 en fonction a) de $\Delta P/P_{max}$ et b) du temps d'induction ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

En ce qui concerne la consommation de Jet A-1, les résultats de la Figure V.3. 20 indiquent que celle-ci est plus proche des molécules alcanes (n-C₁₂, MTK C₁₂ et BC) et du MN. Un écart important entre la consommation des hydrocarbures et le dioxygène avait été observé pour ces composés (Tableau A. V. 3. 4).

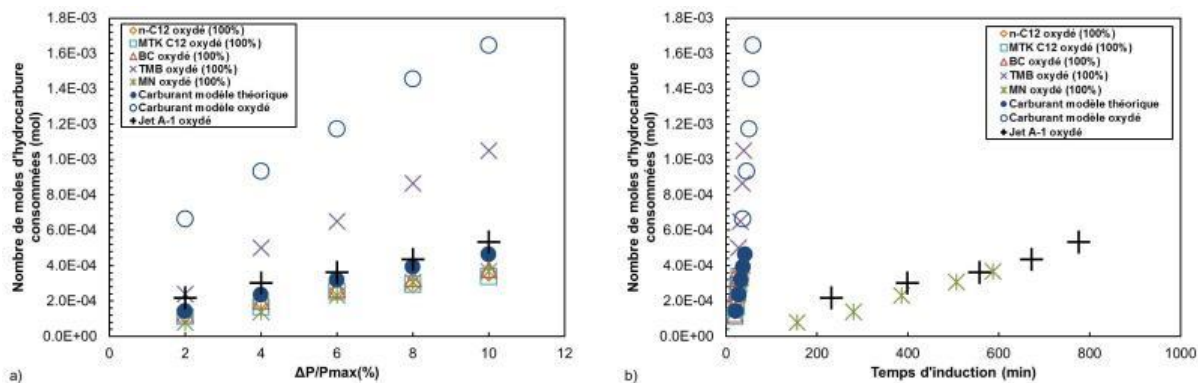


Figure V.3. 20 - Comparaison des nombres de mole d'hydrocarbure consomm es au cours de l'oxydation des molécules modèles, du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 en fonction de a) $\Delta P/P_{max}$ et b) du temps d'induction ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Les résultats des mesures d' I_p , de TAN et de teneur en eau sont présentés sur la Figure V.3. 21.

Les valeurs des I_p (Figure V.3. 21.a) après oxydation du Jet A-1 sont bien plus faibles que dans le cas des autres produits. Les écarts peuvent aller de 20 à 60 mmol/L de ROOH pour un avancement entre 2 et 10 % (Tableau A. V. 3. 5).

Des résultats similaires sont observés pour les valeurs de TAN et de teneur en eau (Figure V.2. 26.b. et c.). Typiquement, les TAN présentent un écart pouvant aller de 0,05   3,8 mg de KOH/g pour un avancement entre 2   10 % (Tableau A. V. 3. 6), et les teneurs en eau de 1,2 à 1181 ppm (Tableau A. V. 3. 7).

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que la quantité de produits d'oxydation dans la phase liquide oxyd e du kérosène Jet A-1 est très faible.

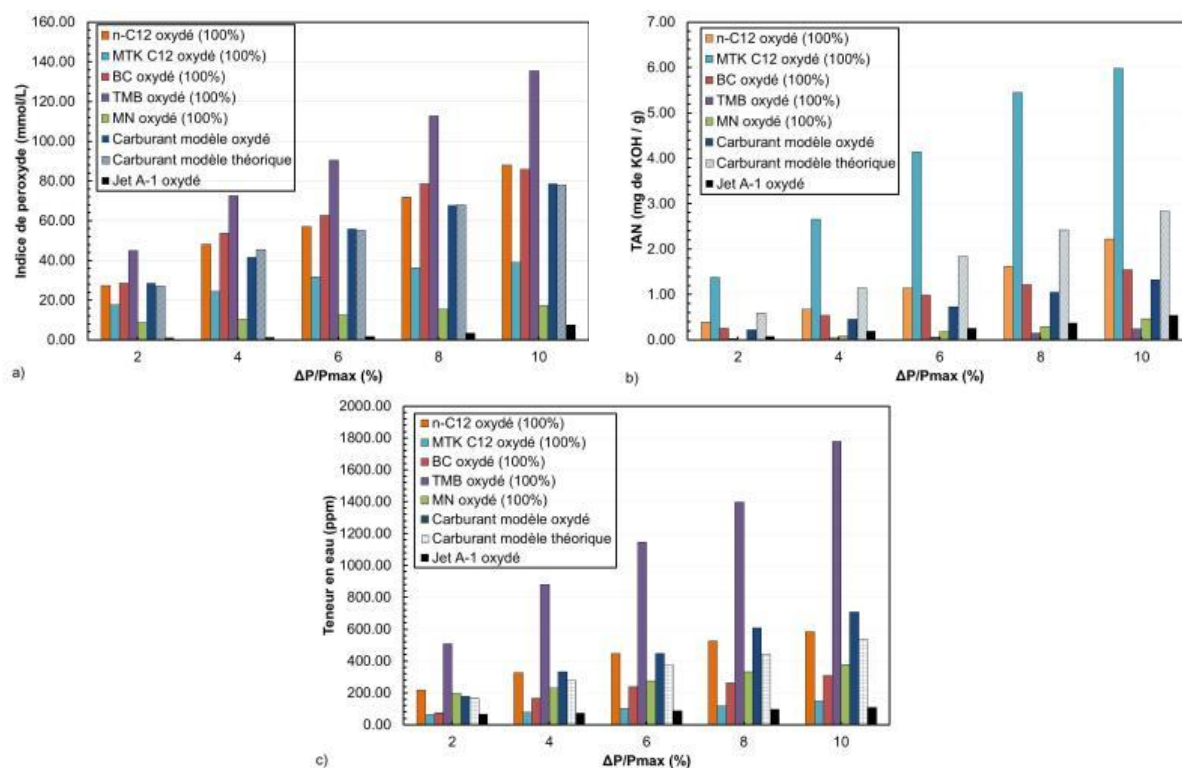


Figure V.3. 21 - Comparaison des évolutions a) des indices de peroxydes (I_p), b) des TAN et c) des teneurs en eau mesurés dans la phase liquide en fonction de $\Delta P/P_{max}$, au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1, du carburant modèle et des molécules qui le constituent ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

V.3.4. Cinétique de dégradation du Jet A-1

Comme pour l'ensemble des molécules oxydées dans cette étude (individuellement et de manière couplée), la constante k a été calculée à partir des conversions des réactifs (O_2 et Jet A-1) déterminées expérimentalement (Tableau V.3. 1) et des valeurs de t_{ind} corrigées.

Il a été possible d'obtenir une droite représentant la période d'induction en fonction de l'inverse de la température (Figure V.3. 22) validant une loi cinétique d'ordre 1. Les constantes cinétiques de la réaction d'oxydation du carburant Jet A-1 sont présentées dans le Tableau V.3. 2 pour chaque température d'essai avec $E_a = 107,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 2,57.10^{+09} \text{ s}^{-1}$, calculées avec l'équation suivante :

$$\ln\left[\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta n(Jet A1)t_{ind}}\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Avec :

- $\Delta n(O_2)$ et $\Delta n(Jet A-1)$: les nombres de moles de dioxygène et du kérosène Jet A-1, consommés ;
- t_{ind} : le temps d'induction exprimé en secondes.

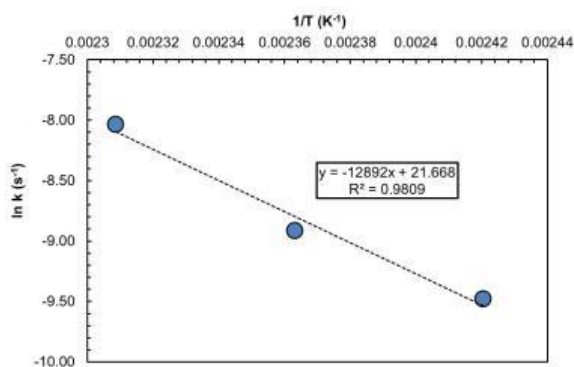


Figure V.3. 22 – Loi cinétique du kérosène Jet A-1

Tableau V.3. 2 - Constantes cinétiques de l'oxydation du kérosène Jet A-1 déterminées à l'aide des données expérimentales avec $E_a = 107,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 2,57.10^{+09} \text{ s}^{-1}$.

Température (°C)	140	150	160
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7,64.10^{-5}$	$1,34.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$

La constante de dissociation des hydroperoxydes k_2 a été déterminée à partir des I_p obtenus expérimentalement (Tableau A. V. 3. 8). Les valeurs obtenues pour chaque température testée sont présentées dans le Tableau V.3. 3.

Tableau V.3. 3 - Constantes cinétiques de dissociation des hydroperoxydes dans le cas de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,98.10^{-2}$	$2,37.10^{-2}$	$3,23.10^{-2}$

Les constantes cinétique E_a et A obtenues expérimentalement, après correction des t_{ind} , lors de l'oxydation du kérosène Jet A-1 ont été comparées avec celles du carburant modèle et des molécules modèles et qui le constituent.

Les résultats indiquent que les E_a du TMB et du MN sont proches de celles de Jet A-1, et que le facteur pré-exponentielle A est par ailleurs proche de celui du TMB. (Tableau V.3. 4) .

Tableau V.3. 4 - Constantes cinétiques d'Arrhenius obtenues expérimentalement lors de l'oxydation des molécules modèles, du carburant modèle et du Jet A-1 ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
n-C₁₂	128,79	$2,86.10^{+12}$
MTK C₁₂	128,36	$1,42.10^{+13}$
BC	131,79	$2,36.10^{+13}$
TMB	102,73	$1,48.10^{+09}$
MN	80,03	$1,25.10^{+06}$
Carburant modèle	129,61	$1,11.10^{+12}$
Jet A-1	107,18	$2,57.10^{+09}$

Quant aux constantes cinétiques globales k , celles-ci sont présentées dans le Tableau V.3. 5

Les résultats indiquent que les constantes de vitesse globales de la réaction k calculées pour le Jet A-1 sont proches de celles des molécules aromatiques.

Le plus surprenant concerne les constantes de dissociation k_2 (

Tableau V.3. 6), qui présente un facteur 10 de différence avec l'ensemble des autres constantes, à l'exception du MTK à 160 °C. Ce qui indiquerait une consommation très rapides des hydroperoxydes.

Tableau V.3. 5 - Constantes cinétiques k de l'oxydation des molécules modèles, du carburant modèles et du Jet A-1 déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

Température	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂	$1,49.10^{-4}$	$3,61.10^{-4}$	$8,39.10^{-4}$
MTK C₁₂	$8,63.10^{-4}$	$1,92.10^{-3}$	$4,85.10^{-3}$
BC	$5,23.10^{-4}$	$1,22.10^{-3}$	$3,08.10^{-3}$
TMB	$1,49.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$	$5,91.10^{-4}$
MN	$9,65.10^{-5}$	$1,61.10^{-4}$	$2,83.10^{-4}$
Carburant modèle	$4,40.10^{-5}$	$1,09.10^{-4}$	$2,63.10^{-4}$
Jet A-1	$7,64.10^{-5}$	$1,34.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$

Tableau V.3. 6 – Constantes cinétiques k_2 de dissociation des hydroperoxydes lors de l'oxydation des molécules modèles, du carburant modèle et du Jet A-1 déterminées à l'aide des données expérimentales ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

Température	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-4}$
MTK C₁₂	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$7,48 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$
BC	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$
TMB	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$
MN	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$5,34 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$
Carburant modèle	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$8,74 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Jet A-1	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$

V.3.5. Conclusion

Le temps d'induction pour obtenir une valeur de $\Delta P/P_{max} = 10 \%$ avec le kérosène Jet A-1 est très long. Au terme des 13 h nécessaires, les consommations du dioxygène et du Jet A-1 se sont révélées équivalentes. Autre élément remarquable, ces consommations ne sont pas linéaires mais présentent une évolution exponentielle.

Les taux de gazéification sont faibles. Les principaux produits obtenus sont le CO₂, le CO, le H₂, le CH₄, des alcènes et des alcanes courts (C₂ à C₄) ainsi que de l'eau, du méthanol et de l'acétone.

En phase liquide, il n'a pas été possible d'identifier spécifiquement les produits d'oxydation formés. Toutefois, les analyses analytiques ont montré qu'ils étaient présents dans la phase liquide en quantités très faibles. En effet, les indices d'hydroperoxydes et d'acides, ainsi que l'eau sont inhabituellement bas.

Enfin un gel a été observé à l'issue de l'oxydation du Jet A-1 dans le fond du creuset. Les analyses ont montré que celui-ci était de nature polaire. Tout laisse donc à penser que la très grande majorité des produits d'oxydation formés dans la phase liquide a précipité.

Enfin, il a été possible de calculer, en fonction de la température, la constante cinétique globale de la réaction d'oxydation et de dissociation des hydroperoxydes.

V.4. Conclusion générale du Chapitre V

L'objectif de cette partie était de constituer un substitut du kérosène à partir des molécules oxydées individuellement qui composent les grandes familles d'hydrocarbures puis de comparer son comportement avec un carburéacteur réel, un kérosène Jet A-1. Une étape intermédiaire avait été réalisée en faisant un premier mélange partiel avec un alcane et un aromatique.

De manière inattendue, les temps d'induction des deux mélanges modèles se sont révélés largement supérieurs aux temps d'induction des molécules oxydées individuellement. C'est aussi le cas du kérosène Jet A-1 mais de façon encore plus marquée (Tableau V.4. 1). Cela indique clairement que la vitesse d'oxydation est ralentie lorsque le mélange devient de plus en plus complexe ou au moins que différentes natures d'hydrocarbures sont mises en présence. Toutefois, cela n'a pas changé la quantité de dioxygène consommée, ce qui est, au demeurant, logique dans la mesure où la même valeur de $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ a été fixée. En revanche, il n'en est pas de même pour la consommation des hydrocarbures. Dans le cas des deux mélanges modèles et du kérosène, les hydrocarbures ont été consommés de manière égale alors que pour les mélanges modèles, ce rapport était souvent très à l'avantage du dioxygène.

Tableau V.4. 1 - Tableau des valeurs de t_{ind} corrigés ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$ et $T = 140$ à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Température	140 °C	150 °C	160 °C
n-C₁₂H₂₄	209	78	33
MTK C₁₂	180	73	30
BC	193	67	26
TMB	192	83	39
MN	1676	993	587
n-C₁₂-TMB (80:20)	373	140	59
Carburant modèle	373	146	59
Jet A-1	1559	1065	776

Les taux de gazéification ont été toujours été très faibles et les mêmes molécules ont été observées.

Pour les deux mélanges modèles, les produits d'oxydation qui ont pu être observés dans les phases liquides étaient les mêmes que ceux formés lors de l'oxydation individuelle des hydrocarbures de référence. Toutefois, les quantités présentes sont de plus en plus faibles. C'est encore plus marqué pour le kérosène Jet A-1 où les molécules oxydées en phase liquide sont quasiment inexistantes. Pourtant, l'oxygène a bien été consommé ainsi que les hydrocarbures. Donc, des produits d'oxydation ont nécessairement été formés mais ils ne sont plus dans la phase liquide. Ils sont très probablement dans le dépôt qui se présente sous la forme d'un gel et qui a été retrouvé en quantité inhabituellement importante pour tous les mélanges. L'hypothèse qui est faite est qu'une grande partie des produits oxydés précipitent. Il n'a pas été possible de caractériser complètement cette phase, ce qui laisse une incertitude, et déterminer, parmi les hydroperoxydes, les alcools et les acides, quelles sont les espèces majoritaires. Un élément complémentaire va pourtant dans ce sens, c'est le rapport dioxygène consommé/hydrocarbures consommés. En effet, lors de l'oxydation des molécules modèles, ce rapport est très supérieur à l'unité. Pour expliquer ce phénomène, il a été proposé que le

dioxygène réagissait aussi avec les produits d'oxydation. Dans le cas des mélanges modèles et du kérosène, ce rapport est près de 1. L'explication proposée est que les produits primaires (hydroperoxydes) ou secondaires (alcools, acides carboxyliques) ayant précipités, le dioxygène réagit alors principalement avec les hydrocarbures. Ce peut être aussi une explication de la durée :

- courte des temps d'induction pour les molécules modèles. En effet, tous les produits d'oxydation (alcools, cétones, acides...) apparaissent très rapidement (dès $\Delta P/P_{\max} = 2\%$) dans la phase liquide. Ils sont formés rapidement et, restant en phase liquide, ils contribuent à la consommation du dioxygène et réduisent donc significativement la durée de la période d'induction ;
- importante des temps d'induction pour les mélanges modèles et le kérosène Jet A-1. Ainsi, si la réaction d'oxydation des hydrocarbures est significativement plus lente que celle des produits secondaires, alors la vitesse globale de la réaction est ralentie.

Les valeurs des énergies d'activations (E_a) et des facteurs pré-exponentiels (A) pour toutes les molécules modèles, les mélanges et le kérosène Jet A-1 sont regroupés dans le [Tableau V.4.2](#). Au vu des valeurs, il est possible de classer les composés en 2 grandes familles :

- les alcanes et les 2 mélanges modèles qui ont des valeurs d'énergies d'activation élevée ($> 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et des valeurs de facteurs pré-exponentiels élevées ($> 10^{+12}$) ;
- les aromatiques et le kérosène Jet A-1, avec des valeurs d'énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels un peu plus faible ($E_a < 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $A < 10^{+09}$).

Ces écarts pourraient être expliqués pour les valeurs des énergies d'activation par une « facilité » plus ou moins importante pour former les radicaux $R\bullet$.

Ainsi, les radicaux des alcanes et les mélanges qui sont constitués majoritairement par ces molécules présentent une barrière énergétique élevée car il faut pouvoir arracher un atome d'hydrogène et former un radical instable.

Dans le cas des aromatiques seuls, cette barrière est un peu plus faible car ces radicaux sont stabilisés par mésométrie sur un ou deux cycles.

Il reste expliquer le cas du Jet A-1 qui, constitué essentiellement d'alcanes comme les mélanges modèles, présente, lui, une énergie d'activation proche de celle des aromatiques.

Ce comportement singulier pourrait s'appréhender par la présence de molécules qui ne sont pas des hydrocarbures dans le kérosène.

En effet, ce dernier contient des molécules avec des hétéroatomes, des phénols par exemple. Même si elles sont en quantités faibles, quelques dizaines de ppm, elles sont considérées comme des agents antioxydants naturels (AH). Leur action serait de stabiliser les radicaux hydrocarbonés formés et ainsi limiter la dégradation des hydrocarbures. Pour qu'ils soient efficaces, il faut donc que l'énergie d'activation des AH soit la plus faible possible. Ce qui serait donc en accord avec la valeur d'énergie d'activation observée pour le kérosène.

Ensuite, pour les valeurs des facteurs pré-exponentiels, les chocs entre les radicaux et les dioxygènes sont d'autant plus efficaces que le radical est instable et localisé. C'est clairement le cas pour les alcanes.

Pour les aromatiques et les antioxydants du Jet A-1, stabilisés par mésomérie et encombrement stérique, le radical est fortement délocalisé, stabilisé et l'accès du dioxygène est plus difficile.

Tableau V.4. 2 - Valeurs des énergies d'activation (E_a) et A des facteurs pré-exponentiels déterminés pour les molécules et les mélanges modèles et le kérosène Jet A-1 ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $T = 140$ à 160 °C)

	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
n-C₁₂H₂₄	128,79	$2,86.10^{+12}$
MTK C₁₂	128,36	$1,42.10^{+13}$
BC	131,79	$2,36.10^{+13}$
TMB	102,73	$1,48.10^{+09}$
MN	80,03	$1,25.10^{+06}$
n-C₁₂-TMB (80 :20)	128,98	$1,2.10^{+12}$
Carburant modèle	129,61	$1,11.10^{+12}$
Jet A-1	107,18	$2,57.10^{+09}$

Les valeurs des constantes de vitesse globales de la réaction sont présentées dans le Tableau V.4. 3. Elles sont le reflet des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels et expliquent donc les écarts entre les temps d'induction.

Enfin, il a été possible de calculer la constante de la réaction de dissociation des hydroperoxydes k_2 . Tableau V.4. 4. La constante k_2 du Jet A-1 est très surprenante, dans la mesure où elle est 10 fois grande que celle des autres molécules et mélanges oxydés. Aussi, cela impliquerait que les hydroperoxydes dans le cas du Jet A-1 sont formés puis ils sont très rapidement consommés. Cela a été notamment confirmé par l'analyse quantitative (Ip) indiquant une quantité plus faible que pour les autres molécules oxydées.

Tableau V.4. 3 - Valeurs des constantes k de vitesse globales déterminées pour les molécules et les mélanges modèles et le kérosène Jet A-1 ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $T = 140$ à 160 °C)

Température	140	150	160
n-C₁₂H₂₆	$1,49.10^{-4}$	$3,61.10^{-4}$	$8,39.10^{-4}$
MTK C₁₂	$8,63.10^{-4}$	$1,92.10^{-3}$	$4,85.10^{-3}$
BC	$5,23.10^{-4}$	$1,22.10^{-3}$	$3,08.10^{-3}$
TMB	$1,49.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$	$5,91.10^{-4}$
MN	$9,65.10^{-5}$	$1,61.10^{-4}$	$2,83.10^{-4}$
n-C₁₂-TMB (80:20)	$5,92.10^{-5}$	$1,51.10^{-4}$	$3,35.10^{-4}$
Carburant modèle	$4,40.10^{-5}$	$1,09.10^{-4}$	$2,63.10^{-4}$
Jet A-1	$7,64.10^{-5}$	$1,34.10^{-4}$	$3,24.10^{-4}$

Tableau V.4. 4 - Valeurs des constantes k_2 de vitesses de dissociation ($\Delta P/P_{max} = 10\%$ et $T = 140$ à 160 °C)

Température (°C)	140	150	160
n-C₁₂H₂₆	$3,10.10^{-4}$	$5,50.10^{-4}$	$9,96.10^{-4}$
MTK C₁₂	$3,79.10^{-3}$	$7,48.10^{-3}$	$1,81.10^{-2}$
BC	$1,72.10^{-3}$	$3,36.10^{-3}$	$4,35.10^{-3}$
TMB	$2,04.10^{-3}$	$3,29.10^{-3}$	$7,70.10^{-3}$
MN	$2,12.10^{-4}$	$5,34.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$
n-C₁₂-TMB (80:20)	$7,51.10^{-4}$	$1,51.10^{-3}$	$2,00.10^{-3}$
Carburant modèle	$6,68.10^{-4}$	$8,74.10^{-4}$	$1,50.10^{-3}$
Jet A-1	$1,98.10^{-2}$	$2,37.10^{-2}$	$3,23.10^{-2}$

Conclusion générale

La dégradation thermo-oxydative du carburéacteur se manifeste par la formation de dépôts, solubles ou insolubles, au moment du stockage ou sous l'effet de la température. Elle est issue d'une succession de réactions d'oxydation dont l'origine repose sur l'interaction entre les molécules hydrocarbonées du carburant et le dioxygène de l'air, naturellement dissous. Ainsi, elle constitue une problématique majeure dans le secteur aéronautique dans la mesure où une accumulation progressive des dépôts formés peut conduire au dysfonctionnement des injecteurs et de certaines zones du circuit carburant.

Bien que les causes et les conséquences de ce phénomène soient connues dans leur globalité, la capacité à prédire les zones de formation des dépôts en fonction des conditions thermodynamiques (température, pression, temps de séjour...) subies par le carburant serait un atout majeur lors du design des nouveaux moteurs. Cependant, cette démarche nécessite une compréhension globale des mécanismes détaillés et une connaissance des constantes cinétiques de dégradation dans le but d'alimenter les futurs modèles de formation de dépôts et la simulation numérique associée.

Par conséquent, l'objectif de cette thèse a été de déterminer les mécanismes et les cinétiques des réactions d'autoxydation des différentes familles de molécules hydrocarbonées constitutives du kérosène Jet A-1, en élaborant un carburant modèle, afin de proposer un schéma réactionnel global applicable aux carburants réels.

Le kérosène est un mélange complexe, constitué majoritairement d'espèces hydrocarbonées (80 % d'alcane et 20 % d'aromatiques), d'espèces hétéroatomiques et de composés métalliques. C'est pourquoi, l'approche employée pour répondre à cet objectif a été simplifiée en travaillant sur des molécules-modèles, représentatives des différentes familles d'hydrocarbures constitutives du kérosène, afin de s'affranchir de la complexité d'un carburant réel qui contient des centaines de molécules.

Ainsi, le comportement sous contrainte thermo-oxydative, de molécules hydrocarbonées de types alcanes (linéaires, ramifiés et cyclo alcanes) et aromatiques (mono et di-), a été évalué à l'aide du dispositif PetroOXY.

Les molécules sélectionnées ont dans un premier temps été oxydées de manière individuelle, puis dans un deuxième temps de manière couplée en les associant progressivement, dans les proportions d'un kérosène Jet A-1 afin d'élaborer un substitut du kérosène.

Pour qu'une comparaison soit possible, l'oxydation a été étudiée dans les mêmes conditions pour chaque molécule hydrocarbonée, à savoir de faibles valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10 %) et à différentes températures ($T = 140$ à 160 °C et $P_{O_2} = 700$ kPa).

La mise en place d'un protocole original, n'ayant jamais été réalisé auparavant, avec une méthodologie rigoureuse assurant la reproductibilité des essais, a permis de déterminer les mécanismes impliqués au cours de ce processus, à travers le profil des espèces obtenues.

En couplant de nombreuses techniques de caractérisation analytiques (CPG, micro-CPG, CPG/SM, IRTF, CES, CLHP) et des techniques chimiques (indice de peroxyde, indice d'acide total, teneur en eau), il a été possible d'identifier et de quantifier les produits d'oxydation formés, dans les phases gazeuse et liquide.

D'autres paramètres ont également pu être comparés, tels que le temps d'induction des essais et la consommation du dioxygène et des molécules hydrocarbonées en fonction de la nature des molécules oxydées.

❖ Un premier volet expérimental, dédié au suivi de la réaction d'autoxydation et à la détermination des mécanismes mis en jeu, a d'abord été effectué pour de faibles valeurs d'avancement de la réaction d'oxydation ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10%) avec une température et une pression de dioxygène fixées ($T = 160\text{ °C}$ et $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$).

Dans le cas de l'oxydation individuelle des molécules modèles, l'ensemble des résultats expérimentaux a mis en évidence que **la relation « structure-réactivité »** des molécules modèles est très importante dans le processus d'autoxydation. Plusieurs points ont permis d'illustrer ce phénomène. Ils sont listés ci-après.

✓ La consommation de dioxygène

Au cours de l'oxydation individuelle des molécules modèles, alcanes et aromatiques, la consommation de dioxygène est largement supérieure à celle des hydrocarbures de départ. Cette consommation importante de dioxygène suggère que celui-ci intervient pour deux types de réactions compétitives : celle avec l'hydrocarbure de départ et celle avec les produits d'oxydation issus de l'oxydation de ce dernier.

Bien que la consommation de dioxygène présente, dans l'ensemble, un comportement similaire quelles que soient les molécules alcanes, il est important de souligner que, pour les molécules aromatiques, le comportement varie en fonction de leur structure. Les molécules mono-aromatiques présentent un rapport de molécules de dioxygène consommées par rapport aux molécules hydrocarbonées consommées beaucoup plus faible que les molécules di-aromatiques. Ce premier point est important car il montre clairement une différence de comportement en fonction de la nature et de la structure des molécules oxydées. Cette différence de comportement est directement liée à la sensibilité à l'oxydation des hydrocarbures, notamment illustrée par les temps d'induction.

✓ Les temps d'induction

Dans le cas des alcanes, il a été possible de mettre en évidence que le degré de ramification d'une molécule avait un impact sur sa réactivité : plus il y a de ramifications, plus le temps d'induction est court. Cela fut notamment confirmé lors de l'oxydation de la molécule di-aromatique, dont la structure lui confère une sensibilité beaucoup plus réduite à l'oxydation notamment traduite par une période d'induction très longue, pouvant aller jusqu'à 24 h d'oxydation.

✓ La nature des produits oxydés

En phase gazeuse, les quantités de produits gazeux formées sont très faibles. Cependant ces derniers sont identiques quelle que soit la nature de la molécule modèle. Il s'agit essentiellement du dihydrogène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, ainsi que de molécules polaires, telles que l'eau, des alcools et de l'acétone. La présence d'hydrocarbures, de types alcanes et alcènes court (C_2 à C_5) a également été observée, toutefois en quantité significativement plus faible.

Le gaz formé en quantité majoritaire est le dioxyde de carbone. Ce dernier, mais également les autres gaz, sont issus de la formation des produits d'oxydation en phase liquide.

En phase liquide, les produits d'oxydation formés sont identiques au sein d'une catégorie de molécules modèles oxydées et leur quantité augmente avec l'avancement de la réaction. Les mécanismes mis en jeu sont ainsi identiques quels que soient la température, la pression et degré d'avancement, dans l'intervalle considéré.

Pour l'ensemble des molécules modèles oxydées, les produits d'oxydation primaire, les hydroperoxydes, sont toujours formés. Les produits d'oxydation secondaire varient, quant à eux, en fonction de la structure, linéaire, ramifiée, cyclique ou aromatique, de la molécule initiale.

Dans le cas de l'oxydation des molécules alcanes, les produits secondaires sont les alcools primaires et secondaires, les cétones, les aldéhydes et les acides carboxyliques. Il en est de même pour les molécules aromatiques, à l'exception des alcools secondaires et des cétones.

Cela met davantage en exergue l'aspect « structure-réactivité » qui impacte directement et de manière importante la nature et la quantité des produits d'oxydation secondaire formés dans la phase liquide. En effet, il a été constaté que **le nombre d'atomes de carbone primaires, secondaires, voire tertiaires**, détermine les types d'alcools formés. Ainsi, si une molécule présente plusieurs atomes de carbone secondaires, alors les alcools secondaires et les cétones seront majoritairement formés.

Typiquement, lors de l'oxydation des alcanes, il a été possible de retrouver les rapports alcools secondaires/primaires théoriques, ce qui signifie que toutes les réactions sont équiprobables et qu'il n'y a pas d'espèce préférentiellement formée. En revanche, si la molécule initiale présente plusieurs atomes de carbone primaires, alors ce sont les alcools primaires, les aldéhydes et les acides carboxyliques qui seront majoritairement formés. Cela fut notamment le cas des molécules mono- et di-aromatiques.

De plus, pour l'ensemble des molécules modèles oxydées (alcanes et aromatiques), il a également été possible d'établir une relation entre le nombre d'atomes de carbone des produits d'oxydation formés et ceux de la structure de la molécule initiale. Ainsi, lorsqu'une molécule présente majoritairement des atomes de carbone primaires, les produits d'oxydation présenteront le même nombre d'atomes de carbone que la molécule initiale. Néanmoins, dans le cas des molécules alcanes (linéaire, ramifié ou cyclique), présentant des atomes de carbone secondaires, voire tertiaires, d'autres molécules, présentant des longueurs de chaîne inférieure à celle de la molécule alcane initiale non oxydée ont été formées. Ces dernières sont issues d'un autre type de mécanisme, résultant de réactions successives de rupture de chaînes carbonées, également observées dans le cas de réactions d'oxydation à haute température.

À l'inverse, pour les molécules mono et di-aromatiques, la stabilité des noyaux benzéniques empêche la possibilité d'un mécanisme d'ouverture de cycle. Cela a par ailleurs été illustré par les faibles taux de gazéification obtenus qui confirment l'impossibilité de couper les chaînes hydrocarbonées, limitant ainsi la quantité de gaz formée.

L'aspect « structure-réactivité » est également illustré par **l'influence des ramifications** des hydrocarbures initiaux qui auront également un impact important sur la taille des molécules oxydées.

Plus une molécule présentera de ramifications, plus les réactions de rupture de la chaîne carbonée pourront s'effectuer. Cela fut notamment illustré lors de l'oxydation de l'alcane ramifié dont la structure permet des mécanismes correspondant à une rupture de chaîne importante, par ailleurs mis en évidence par un taux de gazéification élevé, impliquant une quantité importante de molécules légères.

L'influence des ramifications a par ailleurs été confirmée lors de l'oxydation des molécules aromatiques qui forment plus ou moins de produits d'oxydation secondaire en fonction des ramifications qui substituent les noyaux benzéniques de ces molécules. Typiquement, les seuls produits d'oxydation formés sont issus de l'atome d'hydrogène des groupements méthyles.

✓ La quantité de produits d'oxydation formés

Au-delà de la nature des produits formés, les analyses quantitatives des produits d'oxydation secondaire (Ip, TAN et teneur en eau) ont également apporté des informations supplémentaires quant à la formation des produits d'oxydation.

Dans l'ensemble, les teneurs en hydroperoxydes, acides et eau sont liées entre elles. Cela fut particulièrement observé dans le cas des molécules alcanes (linéaire, ramifié et cyclique). Lorsque la concentration en hydroperoxydes dans la solution est élevée, la teneur en acides est faible mais celle en eau est élevée. De plus, la teneur en acidité dépendra du nombre d'atomes de carbone primaires dans la molécule.

Toutefois, il apparaît que les molécules aromatiques présentent des schémas de formation et de consommation des hydroperoxydes distincts en fonction du nombre de cycles qu'elles présentent, impactant directement la quantité de produits secondaires.

Typiquement, la molécule di-aromatique a présenté, en solution, une quantité de produits d'oxydation primaire plus faible par rapport à la molécule mono-aromatique, révélant ainsi une vitesse de consommation des hydroperoxydes plus rapide. Cette conversion rapide des produits d'oxydation primaire devrait impliquer une quantité importante de produit d'oxydation secondaire, à savoir des aldéhydes, des acides carboxyliques et des molécules d'eau. Cela est bien le cas concernant la quantité d'acides formée. Il s'est néanmoins avéré que la teneur en eau ne suit pas ce raisonnement. En effet, pour la molécule di-aromatique, la teneur en eau est 5 fois plus faible par rapport à la molécule mono-aromatique.

En se basant sur les éléments de l'étude de l'oxydation des molécules aromatiques, la formation des molécules d'eau pourrait être issue de la décomposition des hydroperoxydes, de l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques et de la réaction d'élimination d'hydrogène d'un groupement méthyle substituant les noyaux aromatiques.

Dans l'ensemble, ces hypothèses impliquent une forte quantité d'eau dans le milieu réactionnel, suggérant une quantité d'alcools et/ou d'acides carboxyliques formée importante. Or les quantités d'alcools formées sont comparables pour les deux structures aromatiques et l'acidité obtenue lors de l'oxydation de la molécule mono-aromatique est inférieure à celle de la di-aromatique, malgré la quantité importante d'eau formée. L'incohérence de ces éléments suggère donc que l'eau présente dans le cas de l'oxydation des molécules di-aromatiques aurait une autre provenance. Une étude supplémentaire sera nécessaire par la suite pour mieux comprendre ce phénomène.

❖ Dans un deuxième volet expérimental, l'objectif a été d'élaborer un substitut du kérosène à partir des différentes molécules modèles oxydées individuellement et de le comparer à un carburacteur réel. Cette étude a été menée dans les mêmes conditions que précédemment ($\Delta P/P_{\max} = 2$ à 10% , $T = 160\text{ °C}$ et $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$),

Cette étude a été réalisée en trois temps avec :

- un premier mélange simple constitué d'une molécule de type alcane et d'une molécule aromatique ;
- un deuxième mélange où l'ensemble des molécules modèles sélectionnées, et auparavant étudiées, a été mis en œuvre dans les proportions d'un carburant réel ;
- une étude comparative entre le substitut élaboré et un kérosène Jet A-1.

✓ La consommation des réactifs

La consommation du dioxygène est identique, que les molécules soient oxydées de manière individuelle ou couplée. Cela est cohérent dans la mesure où la même valeur de $\Delta P/P_{\max} = 10\%$ a été fixée. Cependant, la consommation des hydrocarbures initiaux est différente lorsque ceux-ci sont mis en interaction. En effet, dans le cas des deux mélanges modèles et du kérosène Jet A-1, les quantités d'hydrocarbures consommées sont similaires à celles du dioxygène.

✓ Les temps d'induction

L'influence des interactions entre les molécules modèles a également été illustrée par les temps d'induction.

Intuitivement, les temps d'induction attendus auraient dû être proches ou intermédiaires à ceux obtenus dans le cas de l'oxydation des molécules modèles. Or cela n'a pas été le cas.

Dans le cas des deux mélanges modèles, les temps d'induction se sont révélés être supérieurs aux temps d'induction des molécules oxydées individuellement.

Cela implique que les vitesses d'oxydation ont été ralenties, notamment lorsque le mélange devient de plus en plus complexe.

Cela fut aussi constaté dans le cas du kérosène Jet A-1 où les temps d'induction sont significativement plus longs. Toutefois, étant admis que ce dernier est également composé d'espèces hétéroatomiques (soufre, azote..), il est envisageable que ces dernières aient joué un rôle d'antioxydant naturel, ralentissant ainsi son oxydation.

✓ La nature des produits oxydés

En phase gazeuse, les produits obtenus sont identiques à ceux formés lors des oxydations individuelles et les taux de gazéification ont toujours été très faibles.

En phase liquide, les produits d'oxydation, pour les deux mélanges modèles, sont identiques à ceux formés lors de l'oxydation individuelle des molécules modèles. Il s'agit en outre d'une combinaison de l'ensemble des produits obtenus lors de l'oxydation de chaque molécule présente dans les mélanges modèles. Ce résultat met nettement en évidence **l'absence d'interaction entre les molécules oxydées**.

Dans le cas du kérosène Jet A-1, la complexité du mélange n'a pas permis d'identifier de manière exhaustive tous les composés oxydés formés. En comparant les analyses quantitatives lors des oxydations des molécules individuelles et couplées, il a été mis en évidence que les quantités de produits oxydés dans le cas des mélanges modèles étaient plus faibles que dans le cas des molécules oxydées individuellement. Ce résultat est surprenant car, en principe, la combinaison des produits devrait induire une augmentation des quantités. Or ce n'est pas ce qui a été obtenu expérimentalement. Les quantités d'hydroperoxydes et d'acides sont réduites, tandis que celle des molécules d'eau formées est plus importante. Ce résultat est d'autant plus marqué pour le kérosène Jet A-1 où les molécules oxydées en phase liquide sont quasiment inexistantes, alors que les hydrocarbures ont bien été consommés. Par conséquent, des produits d'oxydation ont nécessairement été formés mais ils ne sont plus présents dans la phase liquide.

✓ Formation de précurseur de dépôts

L'un des éléments majeurs observés à l'issue de ces deux volets expérimentaux est **l'apparition d'un gel** au fond du creuset à l'issue des essais d'oxydation.

Ce dernier se présente sous forme de **gouttelettes** dans le cas de l'oxydation individuelles des molécules modèles et sous forme de **gel épais** dans le cas de l'oxydation des mélanges. Ce dépôt n'a pu être caractérisé que par spectroscopie infra-rouge compte tenu de sa faible quantité.

Toutefois, ces analyses ont permis de mettre en évidence la présence de fonctions carbonyles et hydroxyles, révélant la présence de toutes sortes de molécules oxydées (acides carboxyliques, alcools, esters...). Aussi est-il possible que ces produits soient des produits secondaires qui auraient précipité ou encore des produits oxydés comme les cétones et les acides carboxyliques qui peuvent réagir à nouveau pour former d'autres molécules (esters, lactones, furanones...). Des réactions de polymérisation après précipitation sont également envisageables notamment pour les molécules aromatiques.

En outre, l'hypothèse d'une réaction de précipitation est fortement probable, notamment dans le cas de l'oxydation des mélanges modèles, dans la mesure où la diminution de la quantité d'hydroperoxydes et d'acides carboxyliques est avérée. Par ailleurs, ce fait, corrélé à l'augmentation de la quantité d'eau, suggère aussi une possible réaction d'estérification où une molécule d'alcool et une molécule d'acide réagissent pour former un ester et de l'eau. Ces molécules esters pourraient avoir précipité dans les gouttelettes, voire polymérisé en formant le gel.

Dans l'ensemble, la corrélation des résultats obtenus dans les phases liquide et gel, pour les molécules et les mélanges modèles, induit que les molécules polaires formées au cours des réactions ont tendance à précipiter au fond du creuset en raison de leur différence de polarité. Ainsi, le gel résultant de cette réaction de précipitation pourrait être **un précurseur de dépôts**.

❖ Enfin, un dernier volet expérimental a été dédié à la détermination des constantes cinétiques de dégradation en réalisant les essais pour trois températures ($T = 140, 150$ et 160 °C).

Cette étude a mis en évidence l'impact de la température sur le temps d'induction. En effet, plus la température est élevée, plus le temps d'induction est court.

Or, dans les conditions d'essais utilisées ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$ et $P_{O_2} = 700$ kPa), $\Delta P/P_{\max}$ étant directement lié à la consommation du dioxygène, la température accélère forcément sa consommation. Aussi, pour mettre en évidence l'impact réel de la température, les tests auraient dû être faits à iso conversion du dioxygène et non à iso $\Delta P/P_{\max}$. Bien que cela n'ait pu être expérimentalement réalisé, il a été possible de corriger les temps d'induction représentatifs d'une iso conversion du dioxygène, permettant ainsi d'avoir une comparaison correcte des temps d'induction et des consommations d'hydrocarbures induites. Cette correction des temps d'induction a été par ailleurs nécessaire à l'étude cinétique.

À partir des temps d'induction et des consommations des réactifs obtenus expérimentalement, il a été possible de calculer la valeur de la constante de vitesse globale k pour chaque température étudiée, mettant en évidence une loi cinétique d'ordre 1. Puis, en s'appuyant sur le formalisme d'Arrhenius, il a été possible de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (A), pour l'ensemble des hydrocarbures oxydés.

En comparant les valeurs des molécules modèles, des mélanges et du kérosène Jet A-1, il a été possible de diviser les composés en 2 catégories :

- les alcanes et les 2 mélanges modèles qui ont des valeurs d'énergie d'activation élevée (> 120 kJ.mol⁻¹) et des facteurs pré-exponentiels élevés ($\sim 10^{+12}$) ;
- les aromatiques et le kérosène Jet A-1, avec des valeurs d'énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels un peu plus faibles ($E_a < 110$ kJ.mol⁻¹ et $A < 10^{+09}$) ;

Ces valeurs expérimentales seront intégrées dans les modèles en cours de développement à l'ONERA afin d'améliorer leur validité.

Malgré la robustesse de la méthodologie du protocole mis en place, certains éléments de ce travail de recherche ont montré quelques limites.

Tout d'abord, les faibles valeurs d'avancements ont été étudiées uniquement pour le n-dodécane, molécule modèle qui a permis la mise en place du protocole. Cependant, rien n'indique que, pour les mélanges modèles, le comportement thermo-oxydatif pour $\Delta P/P_{\max}$ évoluant entre 0 et 2 % soit identique à celui dans le domaine de 2 à 10 %.

En ce qui concerne la caractérisation des produits formés dans la phase liquide, l'analyse par spectroscopie infra-rouge a montré une limite de détectabilité, notamment dans le cas de l'oxydation des mélanges modèles et du kérosène Jet A-1 et en particulier dans le cas des molécules aromatiques où l'attribution de certains pics est encore incertaine. Cette analyse aurait dû être combinée à une analyse RAMAN permettant ainsi de considérer l'environnement chimique et de fait, permettre une meilleure attribution des groupements fonctionnels.

De manière générale, il eut été intéressant de compléter l'ensemble des analyses en utilisant une colonne polaire sur la CPG/SM, notamment pour distinguer les produits oxydés co-élus avec les molécules hydrocarbonées, notamment dans le cas du MTK C₁₂ et du kérosène Jet A-1.

Pour ce qui est de la quantification réalisée par CPG, celle-ci n'a permis de réaliser qu'une analyse semi-quantitative, comparant la surface cumulée de chaque famille de composés formés. Cependant, il n'a pas été possible de réaliser un suivi exhaustif de chacune des espèces produites. Bien que les analyses quantitatives réalisées par voie chimique pour les hydroperoxydes, les acides et la teneur en eau soient souvent cohérentes avec celles de la CPG, les alcools et les aldéhydes n'ont pu être quantifiés. En effet, il aurait fallu calibrer cette analyse en effectuant un étalonnage pour chacune des espèces identifiées afin d'obtenir leur concentration. Malheureusement, bien que la quantité de molécules formées soit élevée, cela n'a pas pu être effectué.

Par ailleurs, l'analyse effectuée par CPG a également montré que certaines molécules n'ont pas pu être identifiées du fait de leur température d'ébullition trop élevée par rapport à celle de l'injection (250 °C). C'est typiquement le cas de l'acide dodécanoïque qui n'a pu être observé sur les chromatogrammes. Il aurait fallu augmenter la température d'injection, voire utiliser un injecteur programmable en température.

Enfin, le dernier élément portant préjudice à cette méthode est l'incapacité à distinguer les molécules oxydées des molécules initiales, du fait d'un phénomène de co-élution. Typiquement dans le cas du MTK C₁₂, il est fortement probable que d'autres molécules oxydées (ester...) soient présentes mais aient été co-élues avec les molécules initiales. Bien que changer le programme de température du four de la CPG ait été envisagé, il n'est pas certain que la séparation des pics aurait été facilitée. L'une des techniques qui pourrait dépasser l'ensemble des limites citées ci-dessus est l'analyse GCxGC, permettant de distinguer les molécules polaires et apolaires ainsi que leur distribution.

Enfin, compte-tenu du temps limité d'une thèse, plusieurs autres analyses n'ont pu être réalisées.

En effet, l'une des lacunes majeures de ce travail de recherche est le manque de caractérisation du gel formé. Bien que les éléments obtenus par spectroscopie infra-rouge nous aient renseignés sur les groupements fonctionnels et sur la polarité de ces produits d'oxydation, leur nature reste incertaine ; sa caractérisation est donc insuffisante. Il conviendrait donc de valider les éléments et les hypothèses émises dans cette étude, en réalisant une analyse complémentaire par RMN par exemple, permettant ainsi d'établir sa nature précise (hydroperoxyde, acide, ester...).

En ce qui concerne la partie cinétique, celle-ci nécessite également une étude complémentaire. Par exemple, dans le cas de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80:20), il a été supposé que la proportion relative des hydrocarbures testés aurait un impact sur la cinétique de la réaction d'oxydation. Cependant, cela n'a pu être vérifié. Il conviendrait donc d'utiliser la même approche, mais avec un modèle composé de 20 % de n-C₁₂ et de 80 % de TMB pour confirmer cela.

De plus, en ce qui concerne l'influence de la température, seules trois valeurs ont été testées. Pour valider les constantes de dégradation cinétique, il faudrait une étude supplémentaire, à d'autres valeurs de température, soit des températures plus basses (à 130 et 120 °C), soit plus hautes, au-delà de 160 °C, mais qui nécessiteraient un autre dispositif (le RapidOxy).

Enfin, le dernier point qui sera souligné, nécessitant une étude plus attentive est la formulation du carburant modèle. En effet ce dernier soulève des questions, notamment quant aux choix des molécules utilisées.

Par exemple, l'emploi du MTK C₁₂, pour illustrer le comportement des alcanes ramifiés, et qui semblait être une alternative pertinente pour comparer le comportement de la molécule C₁₂, s'est avéré être beaucoup trop complexe, pour son utilisation dans un modèle. Une solution aurait été de prendre une seule molécule et non un mélange d'isomères.

Cette question se pose également pour le choix des molécules aromatiques (TMB et MN) qui, bien que présentes dans le kérosène Jet A-1, présentent une fonction méthyle, ce qui simplifie peut-être trop le phénomène. Par conséquent, le choix des aromatiques aurait dû se porter aussi sur plusieurs molécules aromatiques, avec plusieurs types de ramification (méthyle, éthyle, propyle) pour ainsi mieux évaluer leur impact sur l'autoxydation.

Pour terminer, la composition du carburant modèle élaboré est faite à 100 % de molécules hydrocarbonées. Or, un kérosène Jet A-1 présente également des espèces hétéroatomiques telles que le soufre par exemple, ainsi que des antioxydants naturels, qui peuvent également avoir un impact important sur les réactions d'autoxydation.

Récemment, l'université de Dayton, a élaboré un modèle de carburant composé de toutes les espèces présentes dans un Jet A-1. Aussi, après avoir corrigé les limites associées au protocole mis en place dans cette thèse, il serait intéressant de comparer nos résultats avec leur modèle de carburant, voire d'utiliser le leur, pour améliorer la méthodologie employée dans cette étude.

Il sera alors envisageable de l'appliquer ultérieurement sur les phénomènes thermo-oxydatifs des carburants de nouvelle génération : les carburants alternatifs.

- ANNEXES -

A.I. Annexes du chapitre I

Tableau A.I. 1 - Spécifications du kérosène type Jet A-1 ^{A.1}

Property		Jet A or Jet A-1	Test Methods ^B
COMPOSITION			
Acidity, total mg KOH/g	max	0.10	D3242/IP 354
1. Aromatics, percent by volume	max	25	D1319 or IP 156
2. Aromatics, percent by volume	max	26.5	D6379/IP 436
Sulfur, mercaptan, ^C percent by mass	max	0.003	D3227/IP 342
Sulfur, total percent by mass	max	0.30	D1266, D2622, D4294, D5453, or IP 336
VOLATILITY			
Distillation temperature, °C:			D86, ^D D2887/IP 406, ^E D7345 ^F , IP 123 ^D
10 % recovered, temperature	max	205	
50 % recovered, temperature		report	
90 % recovered, temperature		report	
Final boiling point, temperature	max	300	
Distillation residue, %	max	1.5	
Distillation loss, %	max	1.5	
Flash point, °C	min	38 ^G	D56, D93, ^H D3828, ^H IP 170 ^H or IP 523 ^H
Density at 15 °C, kg/m ³		775 to 840	D1298/IP 160 or D4052 or IP 365
FLUIDITY			
Freezing point, °C	max	-40 Jet A ^I	D5972/IP 435, D7153/IP 529, D7154/IP 528, or D2386/IP 16
Viscosity -20 °C, mm ² /s ^J	max	-47 Jet A-1 ^I 8.0	D445/IP 71, Section 1, D7042, ^K or D7945
COMBUSTION			
Net heat of combustion, MJ/kg	min	42.8 ^L	D4529, D3338, D4809, or IP 12
One of the following requirements shall be met:			
(1) Smoke point, mm, or	min	25.0	D1322/IP 598
(2) Smoke point, mm, and	min	18.0	D1322/IP 598
Naphthalenes, vol, %	max	3.0	D1840
CORROSION			
Copper strip, 2 h at 100 °C	max	No. 1	D130/IP 154
THERMAL STABILITY			
(2.5 h at control temperature of 260 °C min)			
Filter pressure drop, mm Hg	max	25	D3241 ^M /IP 323 ^M
Tube rating: One of the following requirements shall be met: ^N			
(1) Annex A1 VTR, VTR Color Code	Less than	3 (no peacock or abnormal color deposits)	
(2) Annex A2 ITR or Annex A3 ETR, nm average over area of 2.5 mm ²	max	85	
CONTAMINANTS			
Existent gum, mg/100 mL	max	7	D381, IP 540
Microseparator, ^O Rating			D3948
Without electrical conductivity additive	min	85	
With electrical conductivity additive	min	70	
ADDITIVES			
Electrical conductivity, pS/m		See 6.2 ^P	D2624/IP 274
Fuel Performance Enhancing Additives			
Additive		Dosage	
Antioxidants ^{A, B}		24.0 mg/L max ^C	
One of the following:			
2,6 di-tertiary-butyl phenol			
2,6 di-tertiary-butyl-4-methyl phenol			
2,4 dimethyl-6-tertiary-butyl-phenol			
75 % minimum, 2,6 di-tertiary-butyl phenol plus			
25 % maximum mixed tertiary and tritertiary butyl-phenols			
55 % minimum 2,4 dimethyl-6-tertiary-butyl phenol plus			
15 % minimum 2,6 di-tertiary-butyl-4-methyl phenol,			
remainder as monomethyl and dimethyl tertiary-butyl phenols			
72 % minimum 2,4 dimethyl-6-tertiary-butyl phenol plus			
28 % maximum monomethyl and dimethyl-tertiary-butyl-phenols			
Metal Deactivator (MDA) ^A			
N,N-disalicylidene-1,2-propane diamine			
On initial blending		2.0 mg/L max ^{C, P}	
After field reblending cumulative concentration		5.7 mg/L max	
Fuel System Icing Inhibitor ^{E, F, G, H}		0.07 % by volume, min ^I	
Diethylene Glycol Monomethyl Ether (see Specification D4171 Type III)		0.15 % by volume, max	
Fuel Handling and Maintenance Additives			
Electrical Conductivity Improver ^T			
Stadis 450 ^{K, L}			
On initial blending		3 mg/L max	
After field reblending, cumulative concentration		5 mg/L max	
If the additive concentration is unknown at time of retreatment, additional concentration is restricted to 2 mg/L max			
Leak Detection Additive		1 mg/kg max	
Tracer A (LDTA-A) ^M			
Biocidal Additives ^{E, N, O}			
Biobor JF ^P			
Kathon FP1.5 ^Q			
Corrosion Inhibitor/Lubricity Improvers ^R			
One of the following:			
HiTEC 580 ^S		23 mg/L max	
Innospec DCI-4A ^T		23 mg/L max	
Nalco 5403		23 mg/L max	

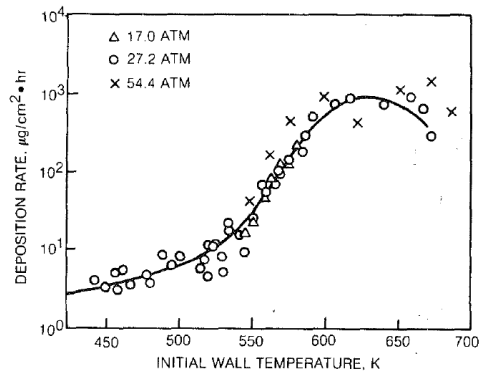


Figure A.I. 1 – Influence de la température et de la pression des parois sur la quantité de dépôts formée dans le JP-5 ($T=425$ à 870 K et $P=17, 27,2$ et $54,4$ atm)^{A. 2}

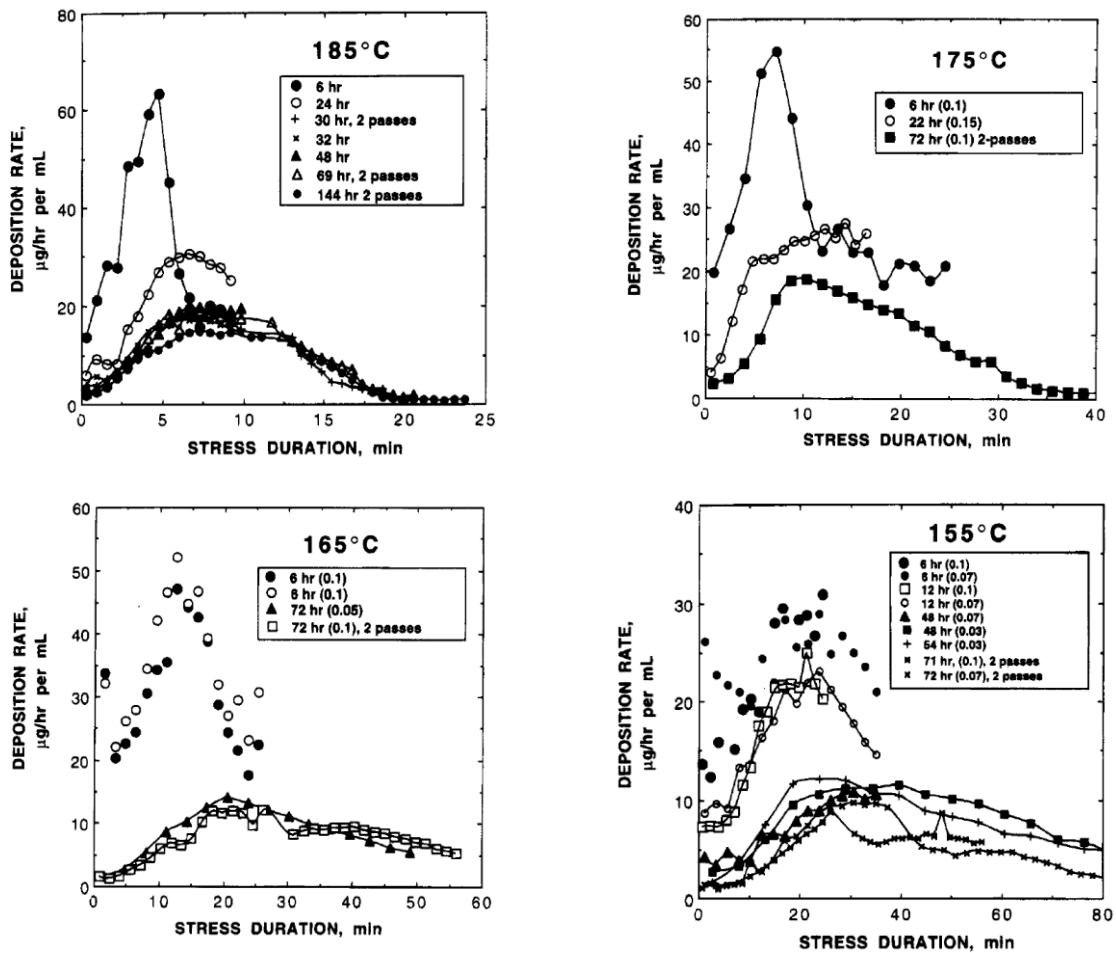


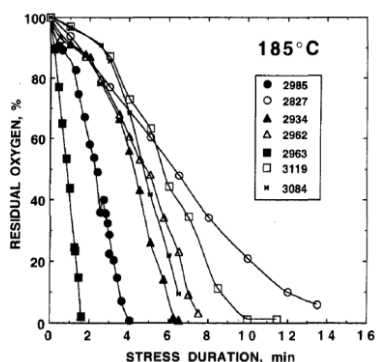
Figure A.I. 2 – Évolution de la vitesse de formation des dépôts en fonction de la durée de la contrainte pour le carburant POSF – 2827 à différentes température (155, 165, 175 et 185 °C) et pour différentes durée d'essais (6, 24, 30, 32,48, 69 et 144 h) et différents débits (entre parenthèse)^{A. 3}

Tableau A.I. 2 – Propriété physico-chimique de 10 carburéacteurs étudiés par Balster et al. (1998)^{A.4}

fuel no.	class	JFTOT temp., K	total S ppm	dissolved metals, ppb*	
3084	Jet-A	541	527	Cu, 35; Fe, <5	
3119	Jet-A	(fails)	1000	Cu, 7; Fe, 26	
2985	JP-5, Hydrotreated	535 (fails)	233	Cu, 14; Fe, 18	
2962	JP-5		438		
2963	JP-5, Cu-Doped	2962	505 (fails)	438	Cu, 98; Fe, 60
2827	Jet-A, Straight Run	539	790	Cu, <5; Fe, 8	
2934	JP-8	539	755	Cu, 34; Fe, <5	
2747	Jet-A, Hydrotreated	605	37	Cu, <5	
2922	Jet-A, Hydrotreated	550	210	Cu, 7; Fe, <5	
2976	JPTS	700	<5		

* Measurements made for USAF using graphite furnace Zeeman/5000 System Atomic Absorption Spectrometer by United Technologies, Pratt and Whitney.

a)



b)

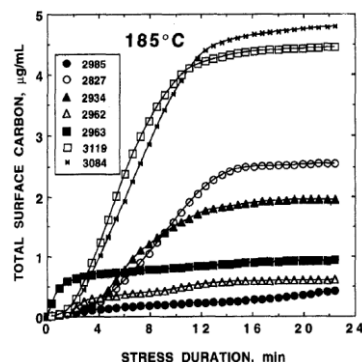


Figure A.I. 3 - Évolution de a) la consommation de O₂ dissous, b) la quantité de dépôt formé à la surface des parois, à 185 °C dans les carburants saturés d'air^{A.5}

Tableau A.I. 3 – Concentration en métaux dissous dans 7 carburéacteurs étudiés par Kuprowicz et al. (2007)
A. 5

fuel	Cu (µg L ⁻¹)	Mn (µg L ⁻¹)	Fe (µg L ⁻¹)	Mg (µg L ⁻¹)	Zn (µg L ⁻¹)
F2747 (Jet A-1)	40	<10	93	33	89
F2959 (Jet A)	<18	58	174	34	153
F3084 (Jet A)	25	<10	142	34	101
F3166 (Jet A)	111	13	142	34	100
F3219 (Jet A)	58	<10	182	40	128
F3804 (JP-8)	<18	<10	196	29	131
F4177 (JP-8)	<18	88	144	26	69

Tableau A.I. 4 - Propriétés des 8 carburéacteurs étudiés au cours de l'étude menée par Jones et al. (1998.)^{A.6}

no.	fuel	type	treatment	aromatics (vol %)	total surface insolubles formed at 185 °C (µg/mL)	total sulfur (ppm)	metals (ppb)
1	Exxsol D-80	paraffin/c-paraffin	hydrotreated	<1	0.5	3	
2	POSF-2976	JPTS	hydrotreated	8	0.1	0	
3	POSF-2747	Jet-A-1	hydrotreated	19	0.1	37	Cu, <5
4	POSF-2980	Jet-A	Mercox-treated	17	1.6	614	Cu, <5; Fe, <5
5	POSF-2934	JP-8	straight-run	18	1.9	755	Cu, 44
6	POSF-2827	Jet-A	straight-run	19	2.6	790	Cu, <5; Fe, 8
7	POSF-3119	Jet-A	straight-run	~20	4.5	1000	Cu, 7; Fe, 26
8	POSF-3084	Jet-A	straight-run	18	4.8	527	Cu, 35; Fe, <5

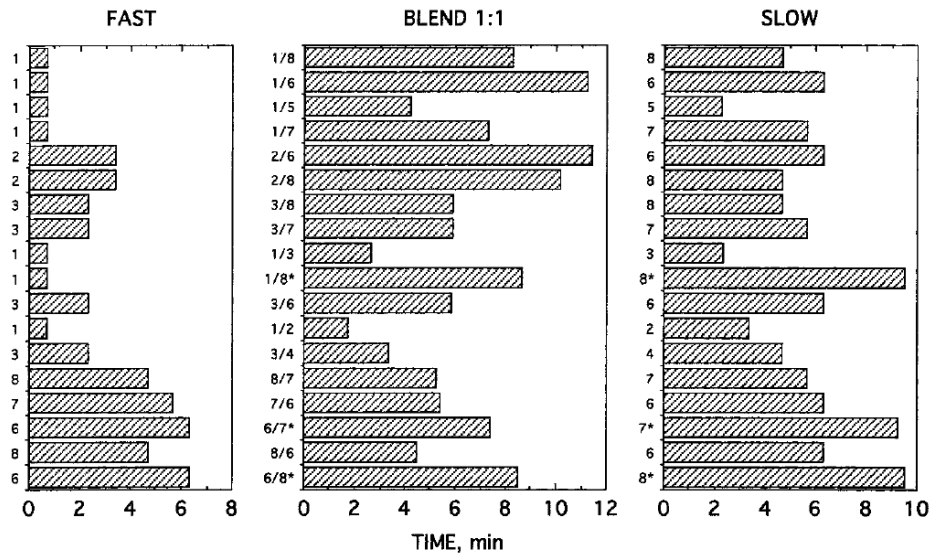


Figure A.I. 4 - Comparaison des durée d'oxydation des 8 carburéacteurs et des 18 mélanges effectué à 185 °C (L'ajout de MDA (2 mg / L) est indiqué par un astérisque (*).^{A, 6}

A.II. Annexes du chapitre II : Principe de fonctionnement des principales techniques de caractérisation utilisées

A.II.1. Principe de la spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par l'échantillon analysé. Ainsi, l'appareil permet de mesurer l'intensité et la longueur d'onde d'un faisceau infrarouge, émis par une source et absorbé par une molécule. L'avantage de cette technique qualitative est sa capacité à accéder de façon directe à la nature des liaisons chimiques de l'échantillon analysé, quel que soit son état (gazeux, liquide ou solide), par transmission ou réflexion. Ainsi, un spectre de bandes en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence du faisceau infra-rouge, caractéristiques des groupements fonctionnels de la molécule, est enregistré.

Le domaine de l'infrarouge est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 à 25 μm) et correspond au domaine de l'énergie de vibration des molécules. Ainsi, l'énergie de liaison des molécules étant sensible au rayonnement infrarouge, l'absorption du rayonnement provoque des mouvements entre les atomes, entraînant des vibrations, du type déformation ou élongation, caractéristiques des liaisons chimiques et qui se traduira par une absorption de l'énergie reçue. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques permettra de mettre en évidence les différentes fonctions chimiques présentes dans l'échantillon analysé. Ainsi, un matériau avec une structure et une composition chimique donnée donnera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon.

Toutefois, il est à noter que toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. En effet, ce phénomène dépend également de la géométrie et de la symétrie de la molécule. Pour une géométrie donnée, il est possible de déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge à l'aide de la Théorie des Groupes. Dans ce cas, la position des bandes d'absorption dépendra en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Lorsque le rayonnement infrarouge passe à travers un échantillon et que la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon, tandis que l'autre partie du rayonnement passe à travers ; on dit qu'elle est transmise. Ainsi, une diminution de l'intensité, réfléchié ou transmise, est enregistrée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, dont le schéma de principe est donné sur la [Figure A.II. 1](#). Il est constitué d'une source A, qui permettra de délivrer un faisceau infrarouge, dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Ce dernier est l'élément principal d'un spectromètre infra-rouge. Il est constitué d'une séparatrice (B), d'un miroir fixe (C) et d'un miroir mobile (D). La séparatrice (B) permet de transmettre une partie du faisceau au miroir mobile et réfléchit l'autre moitié vers le miroir fixe. Ainsi, lorsque les deux faisceaux arrivent sur la séparatrice, ils se recombinaient en générant des interférences en fonction de la position du miroir mobile et de la longueur d'onde du rayonnement. Ainsi l'intensité du faisceau est modulée temporellement et se réfléchit depuis les deux miroirs vers l'échantillon. Celui-ci sera alors absorbé, puis dirigé vers le bolomètre (détecteur à bande large) pour être transformé en signal électrique.

Le signal émis par le détecteur apparaît comme un interférogramme, autrement dit une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Il s'agit de la somme de toutes les fréquences du faisceau, qui seront ensuite converties en un spectre infrarouge par une opération mathématique : la transformée de Fourier.

L'instrument travaille par défaut dans le moyen infra-rouge (1,5 – 28 μm), mais peut également fonctionner dans le proche infra-rouge (longueur d'onde : 0,7 - 5 μm), ou l'infra-rouge lointain (25 – 670 μm), moyennant le changement de certains accessoires (source, séparatrice et détecteur).

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir deux types d'analyses :

- une analyse qualitative car, comme mentionné précédemment, les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe le faisceau sont caractéristiques des groupes chimiques présents ;
- une analyse quantitative dans la mesure où l'intensité de l'absorption d'une longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. Aussi, des dosages de composés peuvent être effectués moyennant des étalonnages en absorbance effectués par mesure de surface de bandes bien résolues.

Enfin, des suivis cinétiques (évolution de l'intensité ou de la surface de certaines bandes en fonction du temps) sont également possibles.

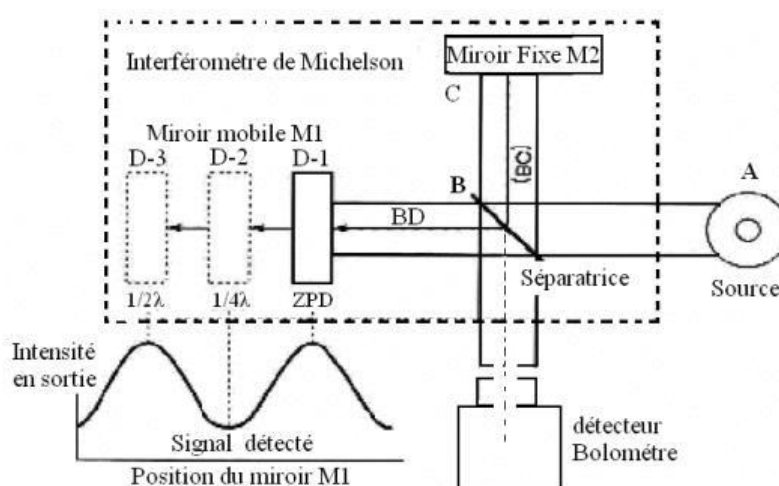


Figure A.II. 1 - Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier^{A, 7}

A.II.2. Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

Largement employée pour sa rapidité et son efficacité, cette technique de séparation permet d'analyser de manière qualitative et quantitative les composés volatilisables (liquide ou solide) d'un mélange, par élution d'un gaz vecteur inerte (hélium ou azote). Le principe de la séparation repose sur la différence d'affinité entre les composés de la phase mobile (gaz vecteur) et de la phase stationnaire (paroi interne de la colonne capillaire).

Au cours d'une analyse, le mélange à éluer (sous forme liquide ou gazeuse) est injecté à l'aide d'une seringue. Quand ils sont vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur (le plus souvent He ou N₂). Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, la séparation des molécules s'effectue ensuite en suivant une succession de phases d'adsorption (la molécule est liée à la surface) et de désorption (la molécule est entraînée par le gaz vecteur). Ainsi, les molécules ayant une vitesse de désorption élevée

seront plus rapidement entraînées par la phase mobile en aval de la colonne jusqu'à un nouveau site d'adsorption. Les composés sont ainsi séparés avant d'être détectés en sortie de colonne, après un temps appelé temps de rétention. (Figure A.II. 2). Le temps de rétention dépend des conditions chromatographiques (température, pression, débit de gaz vecteur, type de colonne) et du composé.

Les appareils de CPG sont fréquemment couplés avec un spectromètre de masse pour l'identification des composés au fur et à mesure de leur élution. Ainsi les éléments peuvent être identifiés mais également quantifiés.

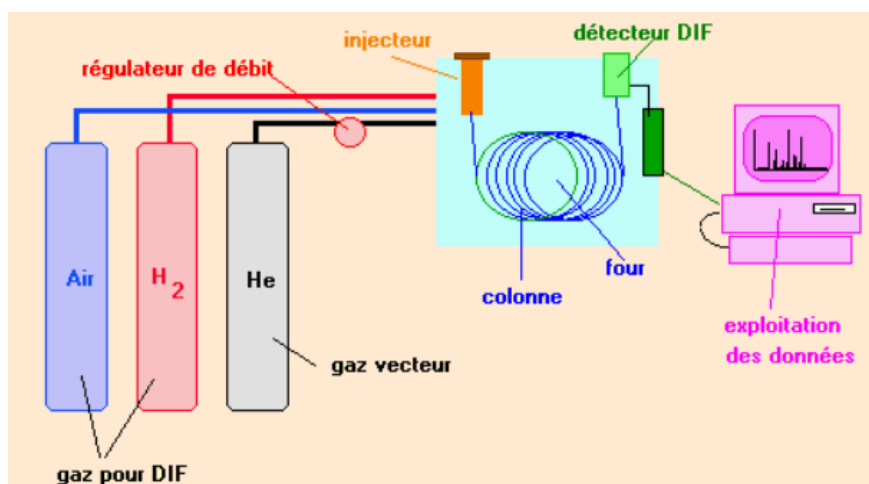


Figure A.II. 2 - Schéma de fonctionnement classique d'une CPG munie d'un détecteur de flamme (FID)^{A. 8}

A.II.3. Principe de la Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)

Comme précédemment mentionné, la chromatographie gazeuse peut être couplée à un spectromètre de masse. L'ensemble de cette combinaison de technique permet de séparer les constituants d'un mélange complexe, par chromatographie en phase gazeuse (CG) et de les identifier en sortie de colonne avec le spectromètre de masse (SM) par mesure de leurs masses respectives. Les analyses CPG/SM peuvent être menées sur des échantillons de type gaz, liquide ou solide mais se limitent principalement aux composés volatils ou semi-volatils.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour ioniser l'échantillon, comme l'ionisation électronique en phase gazeuse (courant électrique chauffé), l'ionisation chimique (réaction chimique entre les molécules et un réactant) ou l'ionisation par photon (laser).

Le mode d'ionisation utilisé dans le cadre de cette étude est l'impact électronique, permettant un grand nombre de fragments. Au cours de l'analyse, l'échantillon est ionisé par bombardement électronique (70 eV). Ainsi les molécules reçoivent un apport d'énergie capable de leur arracher un électron. Les ions sont par la suite extraits et focalisés par l'intermédiaire de trois lentilles (extraction, focalisation, accélération) vers le centre d'une trappe. (Figure A.II. 3).

Ensuite, les ions sont éjectés selon leur rapport masse sur charge (m/z), permettant ainsi l'identification des composés. Il peut également se produire des ruptures et des réactions de réarrangement des liaisons chimiques, au sein d'un ion moléculaire, formant ainsi des fragments d'ions caractéristiques.

Enfin, à travers la comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux présents dans la base de données, l'analyse permet de recueillir des informations favorisant la détermination des structures des espèces analysées, autrement dit leur identification.

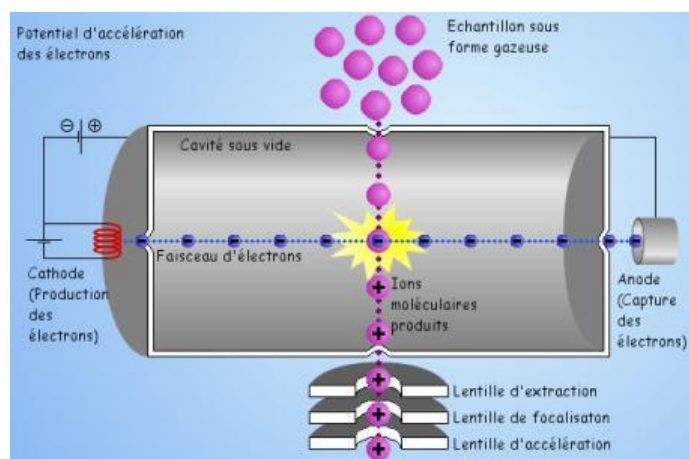


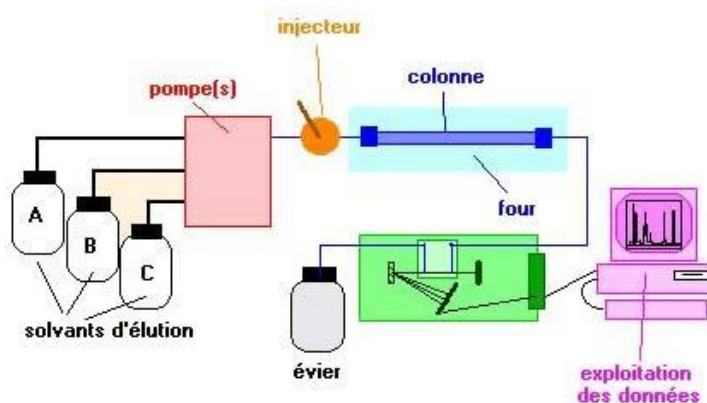
Figure A.II. 3 - Schéma de principe de la source d'ionisation électronique ^{A.9}

A.II.4. Principe de la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

Cette technique permet de séparer, par élution à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants, les constituants d'un mélange, déposé en tête d'une colonne contenant un support d'absorption. La séparation est basée sur les différences de polarité entre le support de la colonne et la phase éluante : selon la polarité des constituants du mélange, ces derniers seront plus ou moins retenus en fonction de leurs affinités avec le support ou l'éluant. Les molécules sortantes de la colonne sont ainsi détectées dans le temps à l'aide d'un détecteur et caractérisées par leur temps de séjour dans la colonne (temps de rétention). Il existe différents types de détecteurs qui sont utilisés en fonction du produit analysé :

- détecteur UV à barrette diodes (DAD), permettant de détecter les hydrocarbures aromatiques et les dérivés comportant des liaisons doubles C=O ;
- détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL), adapté pour les molécules n'absorbant pas dans l'UV et non volatiles, tels que des produits très condensés type triglycérides.

Dans le cadre de cette thèse, c'est le premier type de détecteur qui a été utilisé. Un schéma explicatif de l'appareillage est donné sur la Figure A.II. 4.



A.II.5. Principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

De la même manière que la CLHP, présentée précédemment, la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) est une technique de séparation en phase liquide. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange, déposé en tête d'une colonne contenant un gel de polymère gonflé par élution à l'aide d'un solvant. Toutefois, à la différence de la CLPH, la séparation est basée sur le principe de tamisage moléculaire. Ainsi, les molécules éluées pourront pénétrer dans les pores de la phase stationnaire, un gel polymère dont sont remplies les colonnes,. De ce fait, les constituants d'un mélange traverseront la colonne en suivant des chemins différents à des vitesses différentes en fonction de leur taille, les molécules les plus petites étant davantage retenues que les plus grosses, d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. Les molécules sortant de la colonne sont ainsi détectées dans le temps et caractérisées par leur temps de rétention.

Comme pour la CLHP, il existe différents types de détecteurs en fonction de la molécule analysée :

- détecteur UV-visible à barrettes de diodes ou DAD, permettant de détecter les molécules absorbant dans l'UV (aromatiques, cétones...) à 250 nm ;
- réfractomètre différentiel (IR) capable de mesurer en continu la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et stationnaire.

Ce dernier produit un signal proportionnel à la masse et donc à la concentration de l'échantillon analysé. La sensibilité est d'autant plus grande que la différence d'indice de réfraction des solutés à séparer et de la phase mobile est grande.

A.III. Annexes du chapitre III

A.III.1. le *n*-dodécane oxydé seul

Tableau A.III.1. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du *n*-dodécane avec le dispositif PetroOXY pour :

a) différents avancements ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P / P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
0	8,40	0,13
0,5	12,65	0,23
1	14,57	0,40
1,5	17,28	0,93
2	20,18	0,22
4	24,77	0,13
6	28,59	0,40
8	32,00	0,33
10	34,40	0,26

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	168,86	3,03
150	71,37	0,22
160	33,45	0,12

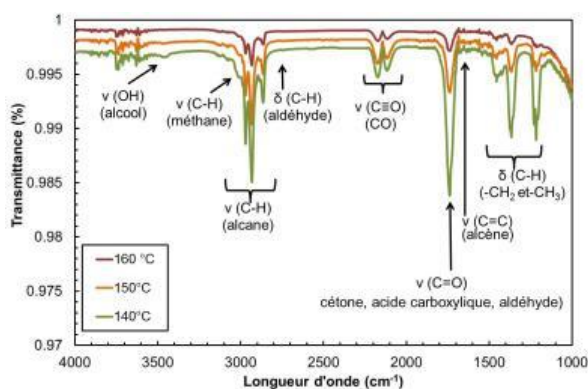


Figure A.III.1. 1 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenue lors de l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

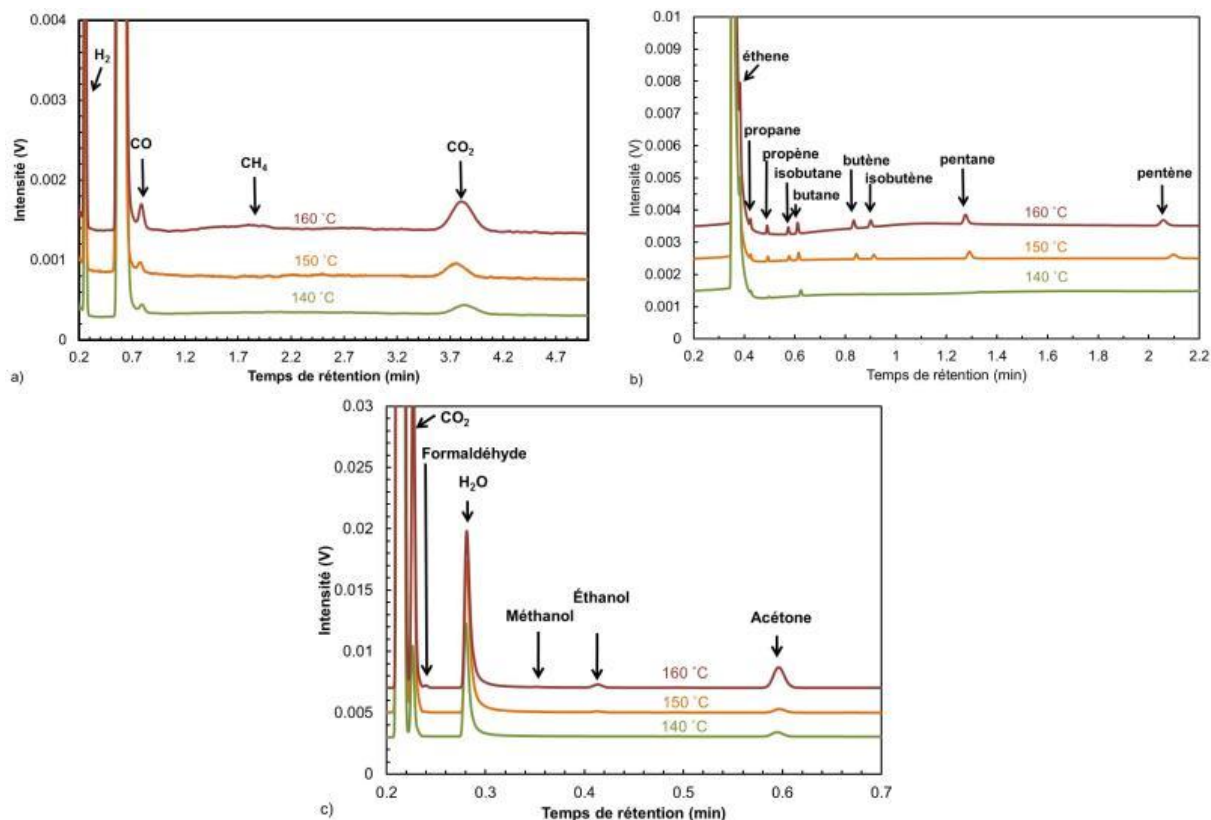


Figure A.III.1. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse des colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, obtenus par micro-CPG lors de l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

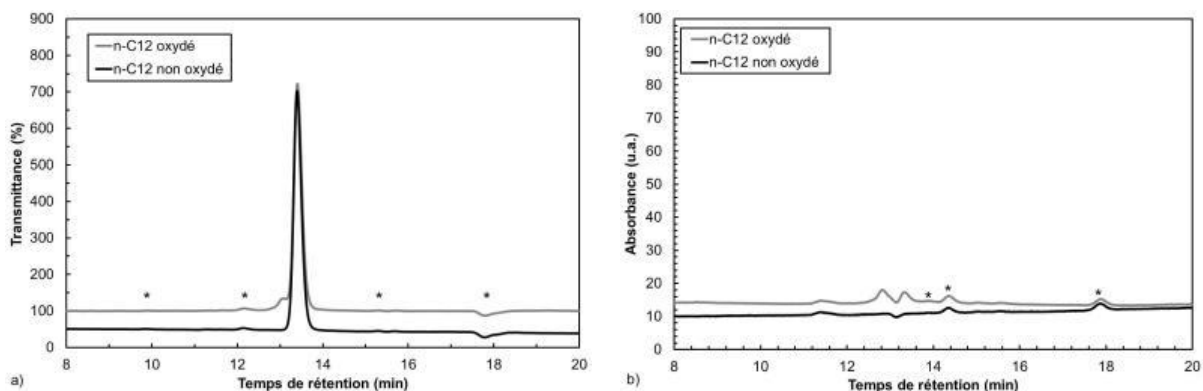


Figure A.III.1. 3 - Chromatogrammes CES obtenus en a) IR et b) UV de la phase liquide du *n*-dodécane pur et du *n*-dodécane oxydé ($T = 160\text{ °C}$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

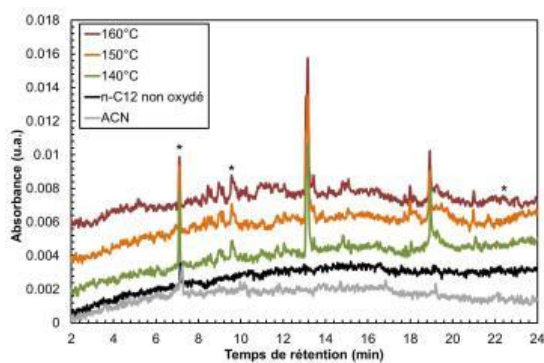


Figure A.III.1. 4 - Chromatogrammes CLHP de la phase liquide du *n*-dodécane pur et du *n*-dodécane oxydé à différentes températures ($P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\text{max}} = 10\%$) avec (*) les impuretés de ACN

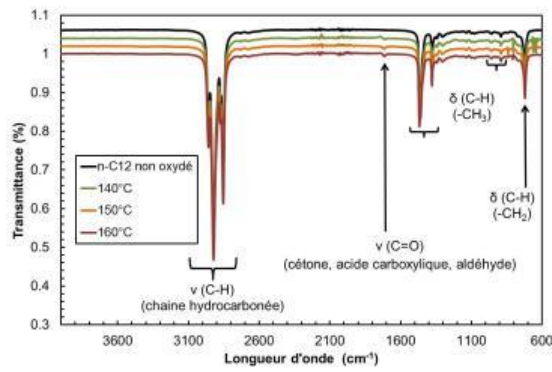


Figure A.III.1. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

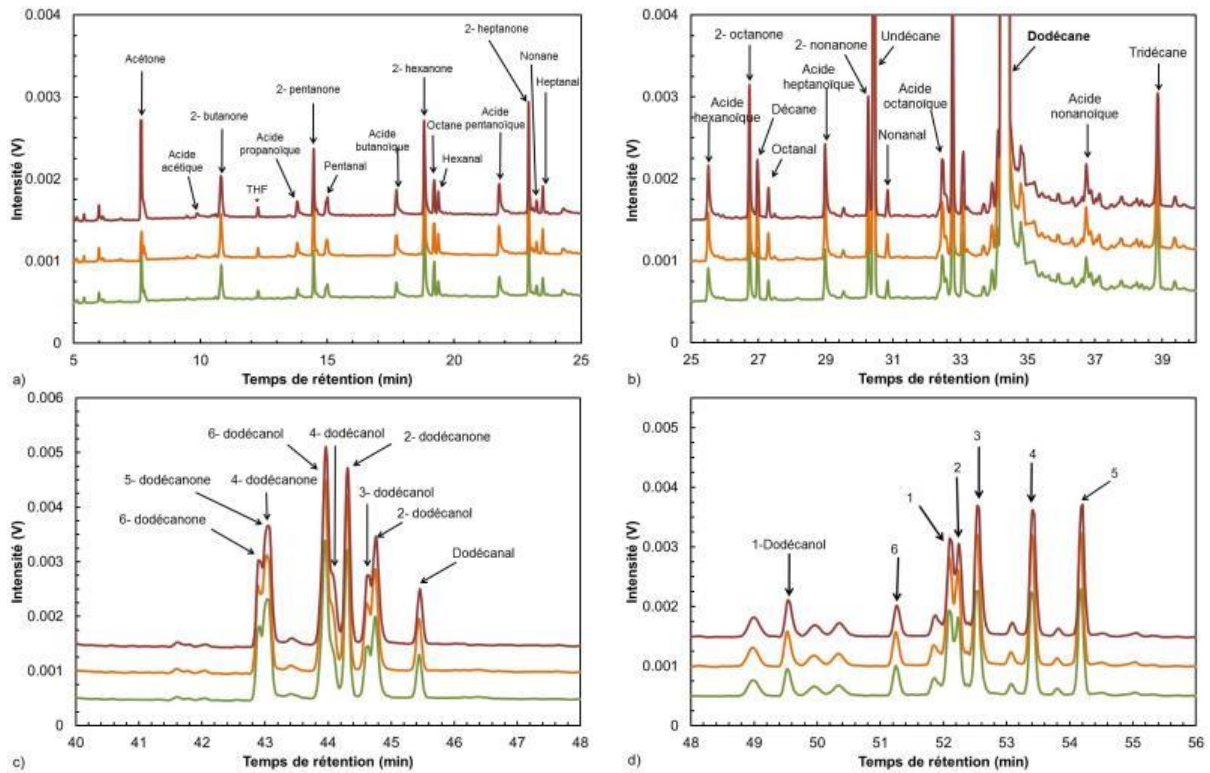


Figure A.III.1. 6 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide après l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectroscopie de masse.

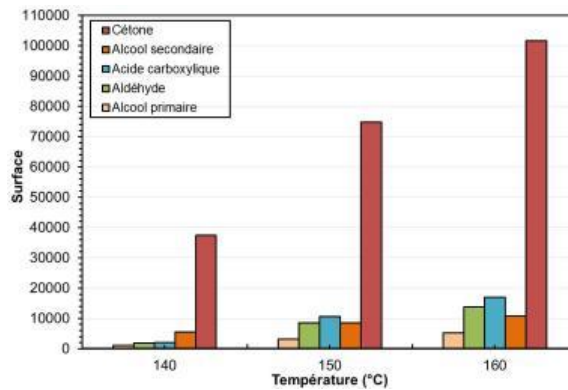


Figure A.III.1. 7 - Suivi de l'évolution par CPG des produits d'oxydation formés dans la phase liquide au cours de l'oxydation du *n*-dodécane à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

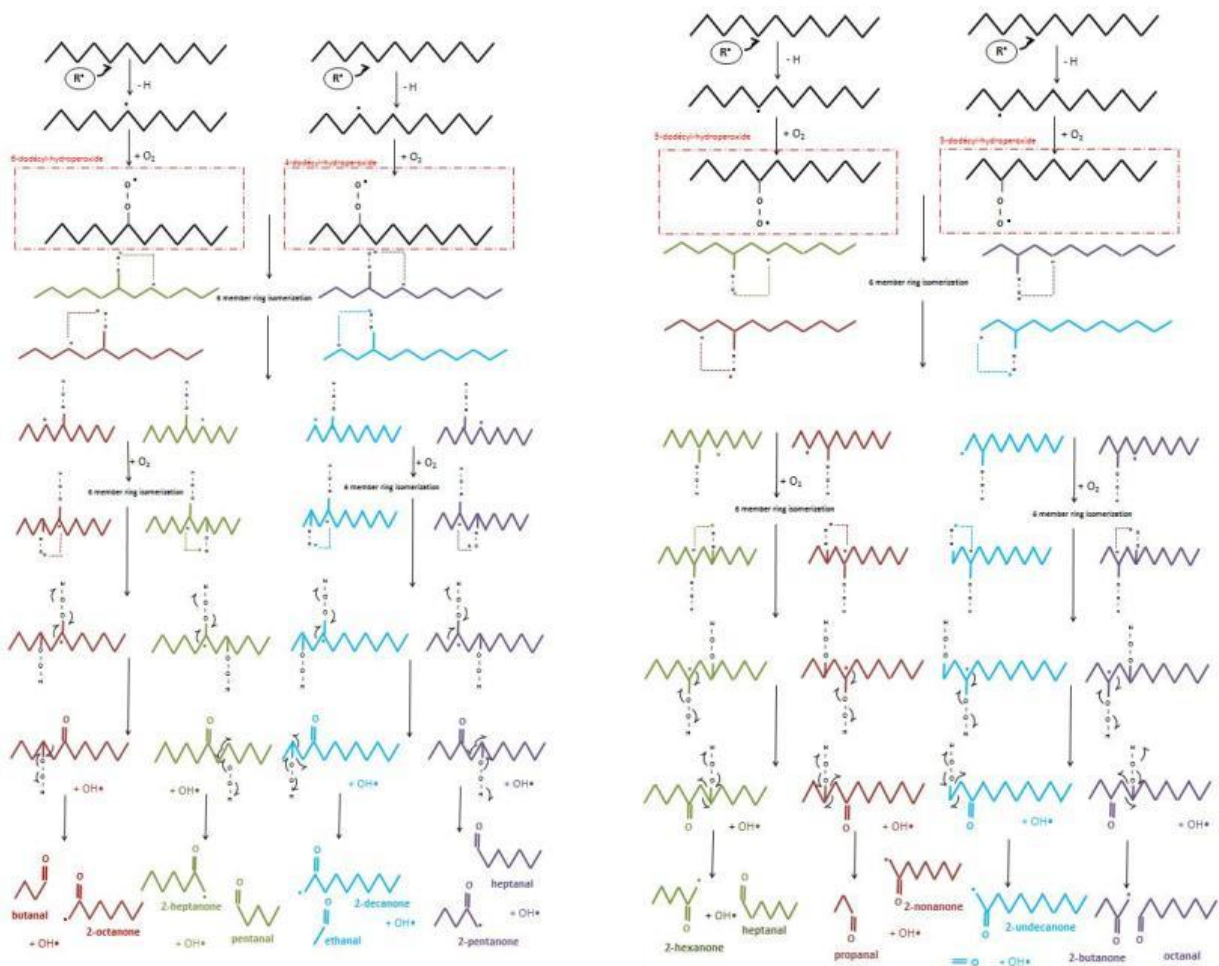


Figure A.III.1. 8 - Mécanisme de formation des cétones et des aldéhydes

A.III.2. le MTK C₁₂ oxydé seul

Tableau A.III.2. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du MTK C₁₂ avec le dispositif PetroOXY pour :
a) différents avancement ($T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais
($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

$\Delta P / P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	19,78	0,16
4	23,43	0,22
6	25,99	0,27
8	27,82	0,17
10	29,70	0,04

b)

Température ($^{\circ}\text{C}$)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	127,38	1,20
150	59,30	0,05
160	29,70	0,04

Figure A.III.2. 1 - Liste des molécules présentes dans le MTK C_{12} non oxydé identifiées par CPG/SM dans le large massif observé sur la Figure III.2. 12.c.

1 : pentane 2,3,4 triméthyl, **2** : hexane 2,3 diméthyl, **3** : hexane 3,4 diméthyl, **4** : hexane 2,2,5 triméthyl, **5** : hexane 2,2,4 triméthyl, **6** : octane 2,2 diméthyl, **7** : octane 4,4 diméthyl, **8** : heptane 2,3,5 triméthyl ; **9** : heptane 2,3,5 triméthyl, **10** : heptane 2,3,5 triméthyl ; **11** : octane 2,2,6 triméthyl ; **12** : octane 2,6 diméthyl ; **13** : pentane 2,2,3,3 tétraméthyl ; **14** : octane 2,5 diméthyl ; **15** : décane 2,5 diméthyl, **16** : hexane 2,2,4 triméthyl, **17** : heptane 2,2,4 triméthyl ; **18** : octane 2,2,6 triméthyl ; **19** : undécane -3-méthyl, **20** : heptane 2,2,4,6,6 pentaméthyl ; **21** : heptane 5 éthyl 2, 2, 3 triméthyl ; **22** : octane 2, 5, 6 triméthyl ; **23** : décane 2, 2, 8 triméthyl ; **24** : dodécane 3 méthyl ; **25** : octane 2,4,6 triméthyl ; **26** : dodécane 2,2,11,11, tétraméthyl ; **27** : octane 2,2,4,4, tétraméthyl ; **28** : décane 3,7 diméthyl ; **29** : décane 2, 6, 7 triméthyl ; **30** : décane 2, 2, 5 triméthyl ; **31** : undécane 2, 5 diméthyl ; **32** : décane 2,2,6 triméthyl ; **33** : décane 3,3,4 triméthyl ; **34** : dodécane 4,6 diméthyl ; **35** : décane 2,2,3 triméthyl ; **36** : décane 2,6,8 triméthyl ; **37** : hexane 2, 3,5 triméthyl ; **38** : dodécane 2,6,10 triméthyl, **39** : nonane 3 méthyl 5 propyl, **40** : octane 2,3,7 triméthyl

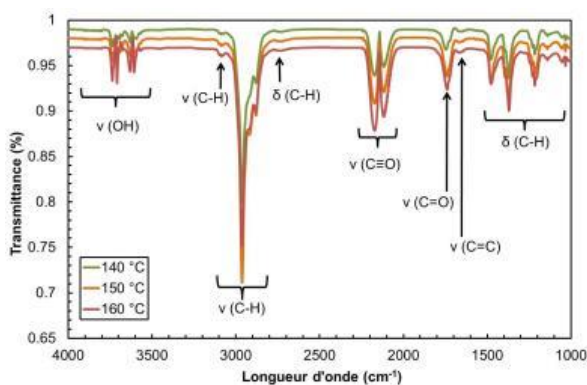


Figure A.III.2. 2 – Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus après oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

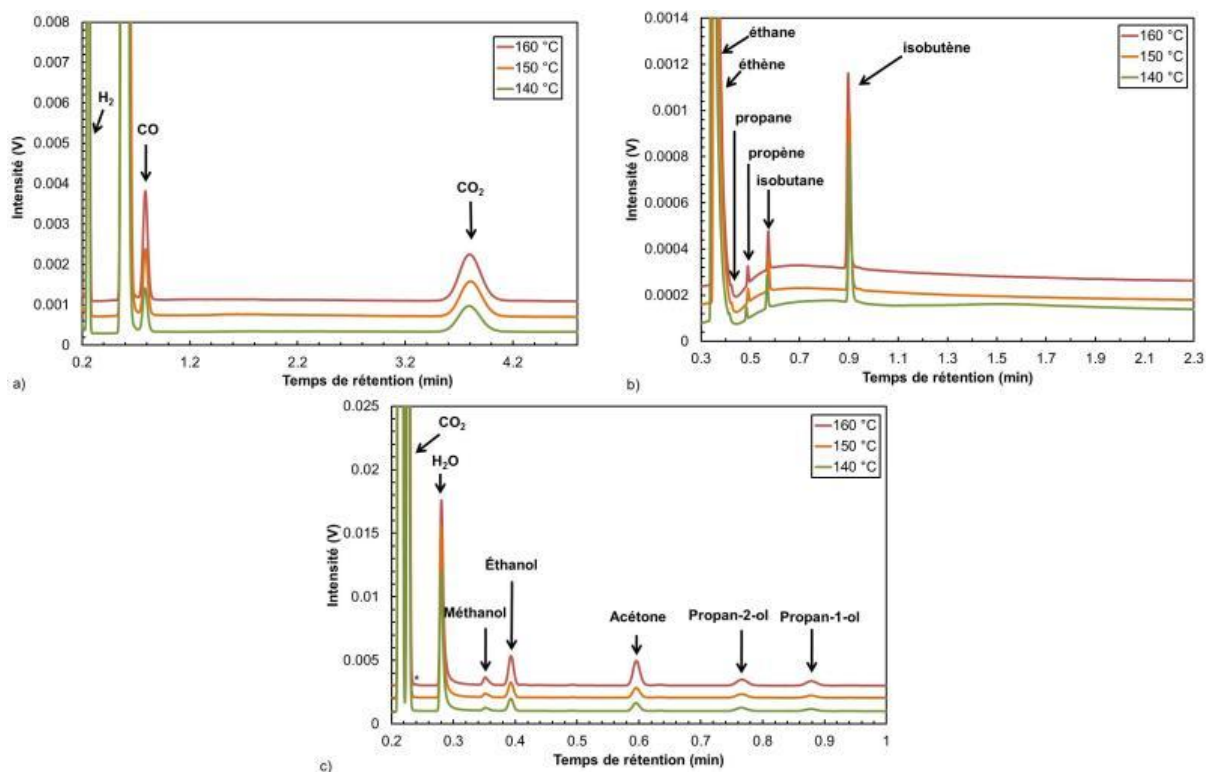


Figure A.III.2. 3 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG sur des colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, après oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

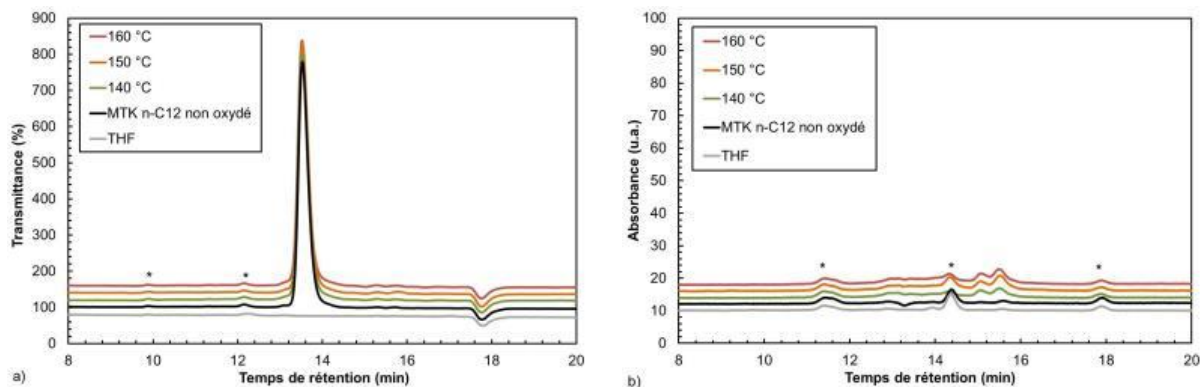


Figure A.III.2. 4 - Chromatogrammes CES obtenu en a) IR et b) UV de la phase liquide du MTK C_{12} non oxydé et oxydé ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

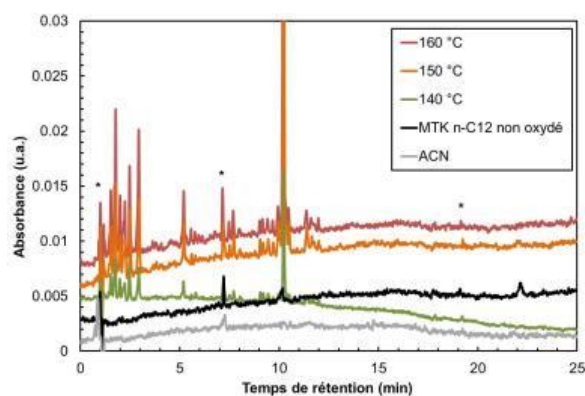


Figure A.III.2. 5 - Chromatogramme CLHP de la phase liquide du MTK C_{12} non oxydé et oxydé à différentes températures ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

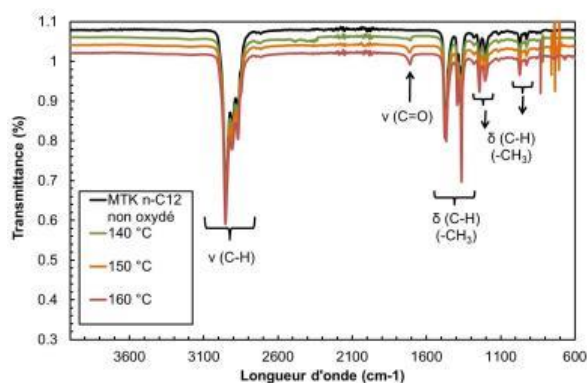


Figure A.III.2. 6 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du MTK C_{12} à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) avec (*) les impuretés de ACN

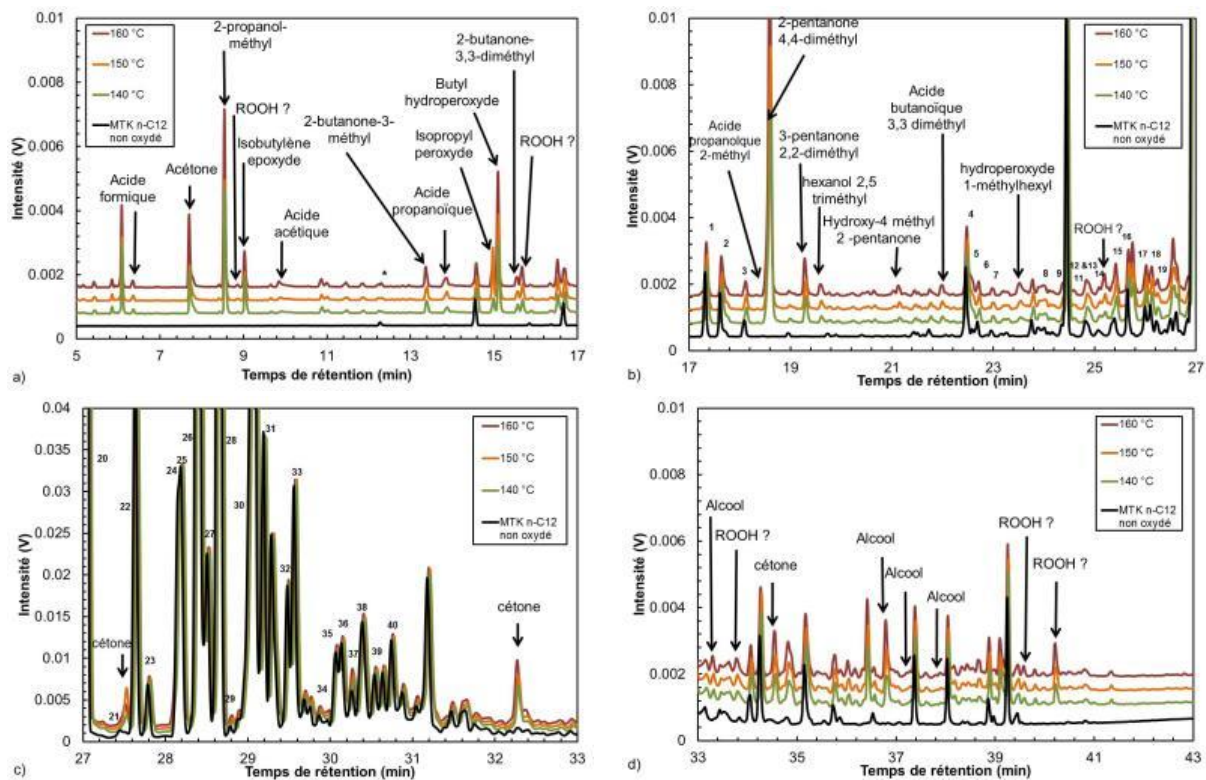


Figure A.III.2. 7 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide avant et après l'oxydation du MTK n-C₁₂ à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectroscopie de masse.

Tableau A.III.2. 2 - Indices de peroxyde mesurés et corrigés en fonction des tind corrigés dans des échantillons de MTK C₁₂ oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/ dm ³)	34,25	37,72	38,94

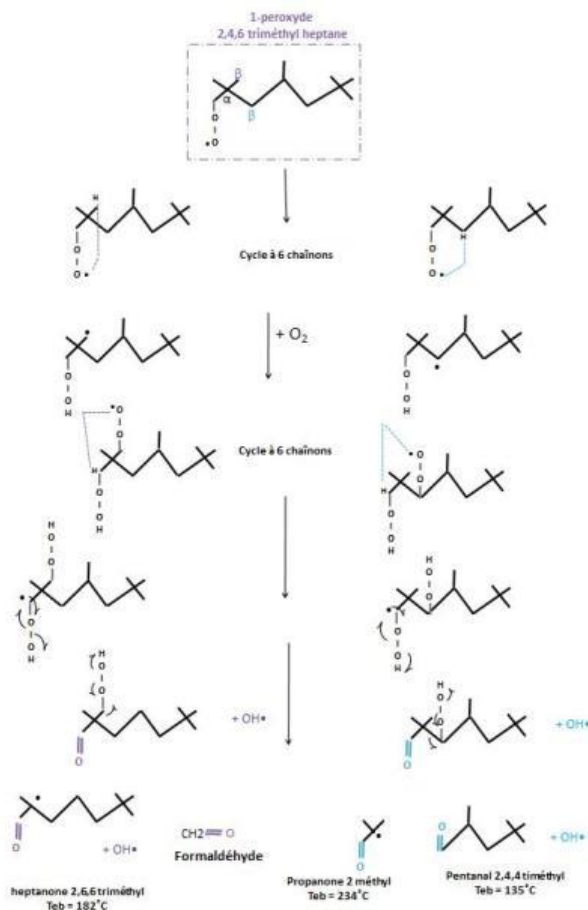


Figure A.III.2. 8 - Propositions de mécanismes de formation des cétones et des aldéhydes au cours de l'oxydation du MTK C₁₂

A.III.3. le BC oxydé seul

Tableau A.III.3. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du BC avec le dispositif PetroOXY pour : a) différents avancements ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P / P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	18,55	0,07
4	21,32	0,88
6	23,09	0,83
8	24,94	0,91
10	26,06	0,81

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	144,55	9,89
150	57,96	2,89
160	26,06	0,81

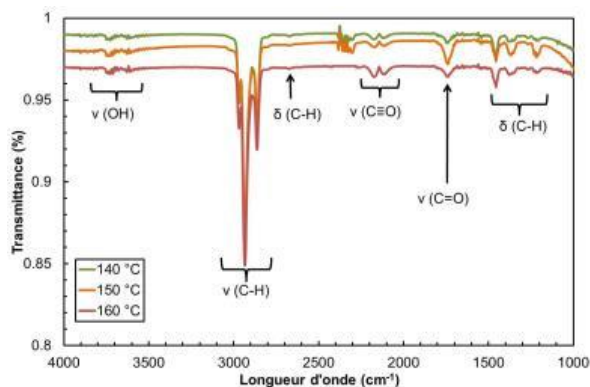


Figure A.III.3. 1 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus après oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

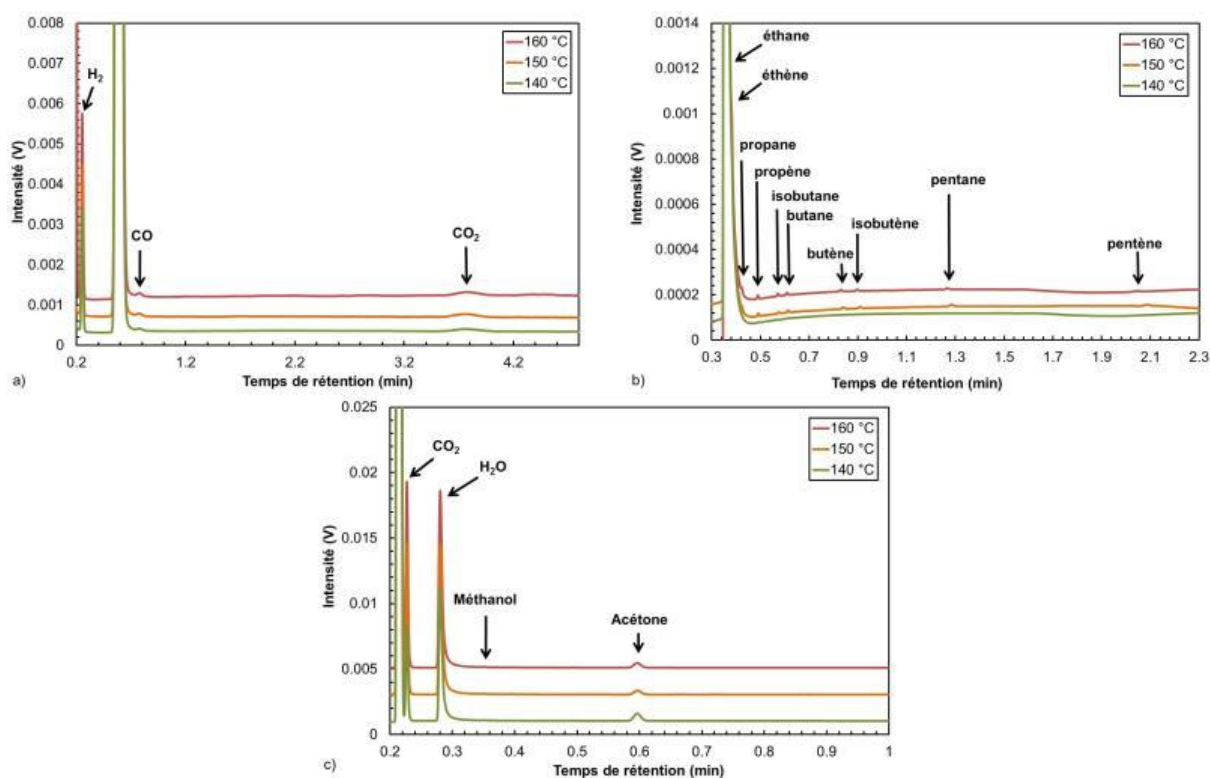


Figure A.III.3. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec les colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB après oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

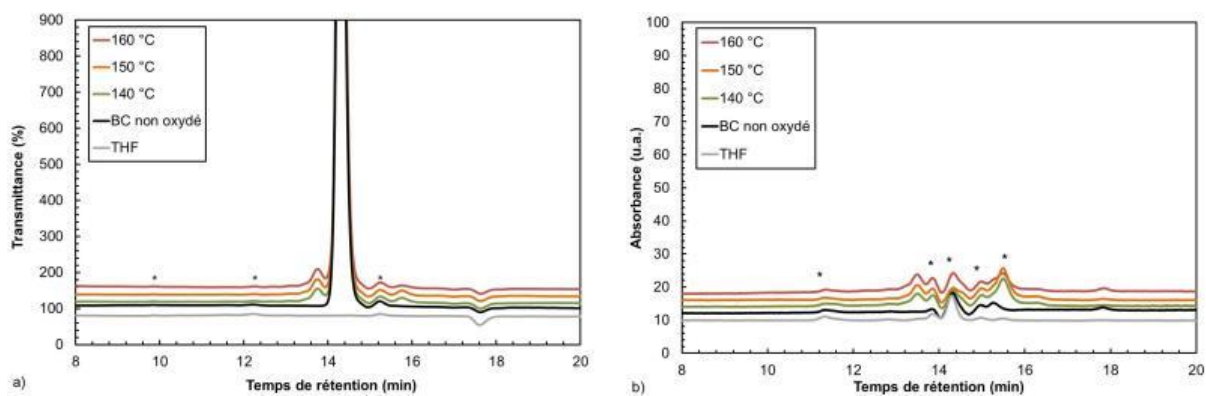


Figure A.III.3. 3 - Chromatogrammes CES obtenu en a) IR et b) UV de la phase liquide du BC et du BC oxydé ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

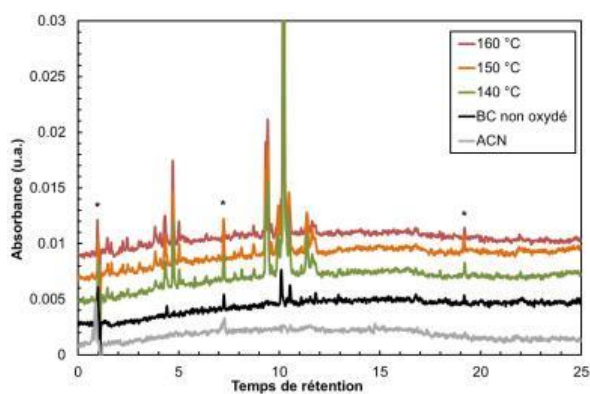


Figure A.III.3. 4 - Chromatogramme CLHP de la phase liquide du BC pur et du BC oxydé à différentes températures ($P_{O_2}=700$ kPa, $\Delta P/P_{max}=10\%$)

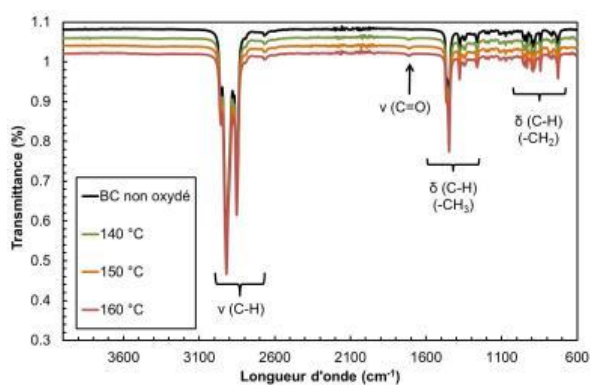


Figure A.III.3. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max}=10\%$, $P_{O_2}=700$ kPa) avec (*) les impuretés de ACN

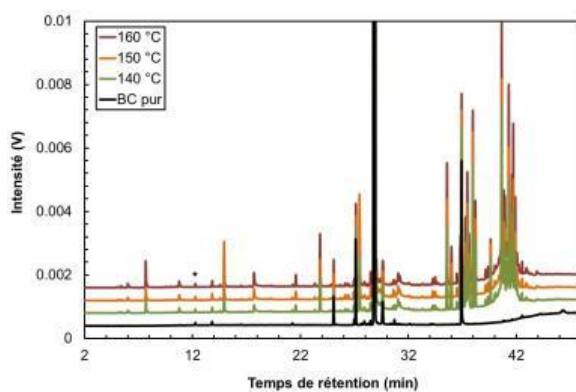


Figure A.III.3. 6 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG de l'oxydation du BC initial et au cours de son oxydation à différentes températures ($\Delta P/P_{max}=10\%$, $P_{O_2}=700$ kPa) avec (*) les impuretés du THF

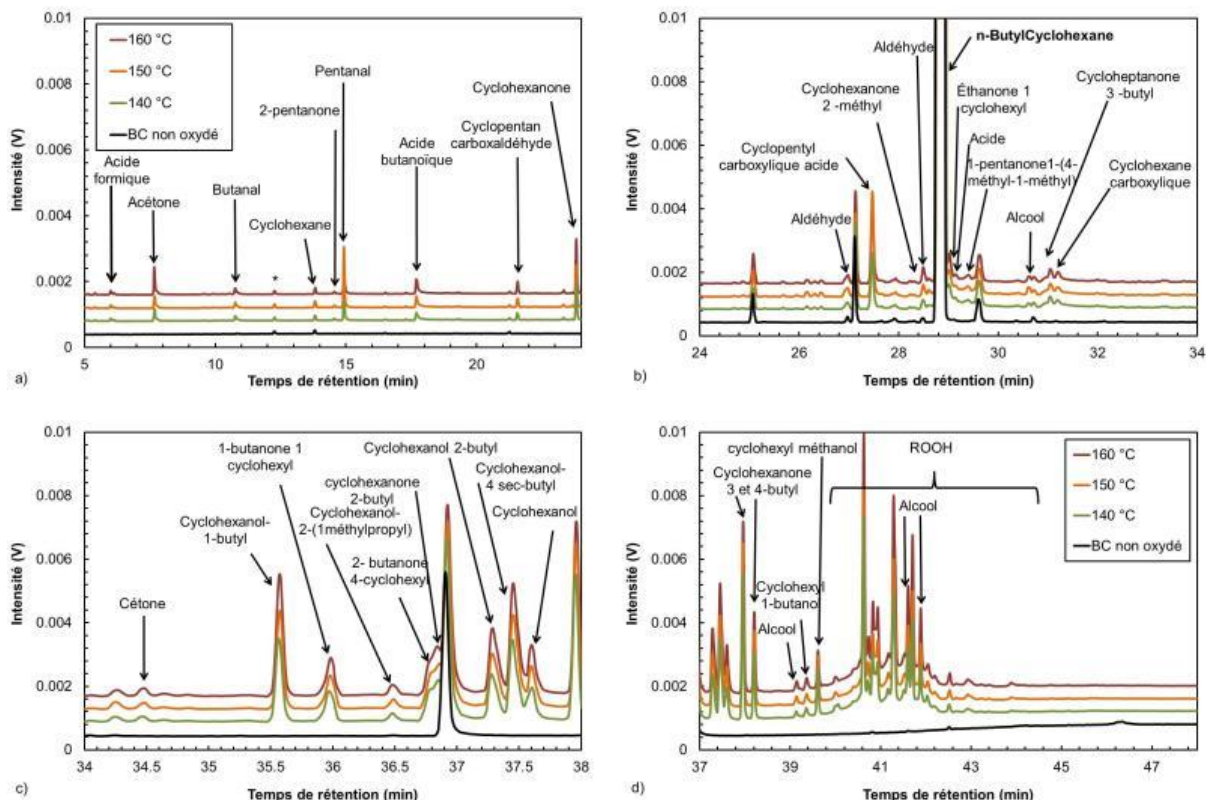


Figure A.III.3. 7 - Chromatogrammes obtenus par cpg de la phase liquide après l'oxydation du BC à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectroscopie de masse.

Tableau A.III.3. 2 - Indices de peroxyde mesurés et corrigés en fonction des tind corrigés dans des échantillons de BC oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa)

Température (°C)	140	150	160
I_p (mEq/ dm ³)	88,43	86,48	85,78

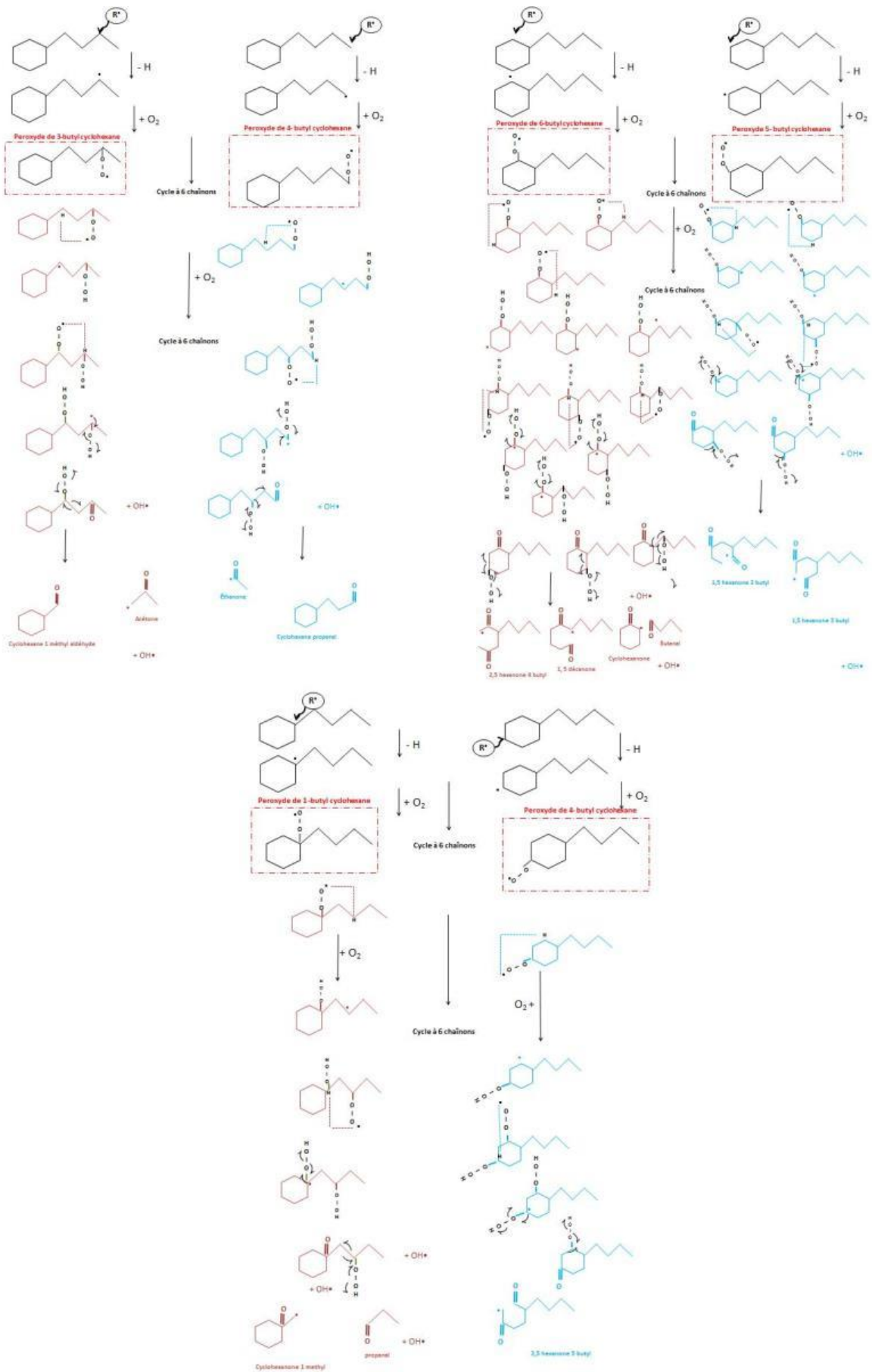


Figure A.III.3. 8 - Mécanismes de formation des cétones et des aldéhydes

A.IV. Annexes du chapitre IV

A.IV.1. le TMB oxydé seul

Tableau A.IV.1. 1 - Temps d'induction obtenus au cours de l'oxydation du TMB avec le dispositif PetroOXY pour : a) différents avancements ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	22,01	0,72
4	27,05	0,69
6	31,41	0,50
8	35,46	0,32
10	38,82	0,26

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	155,82	2,20
150	74,87	0,43
160	38,82	0,26

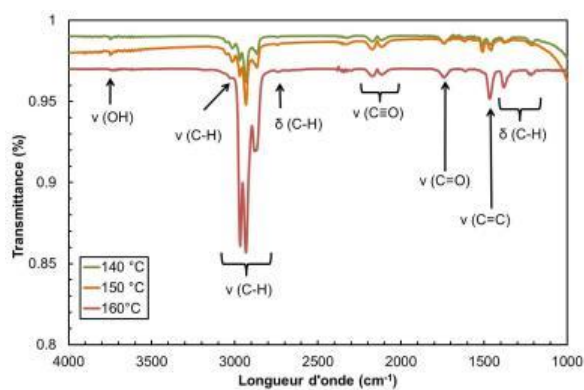


Figure A.IV.1. 1 – Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus après oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

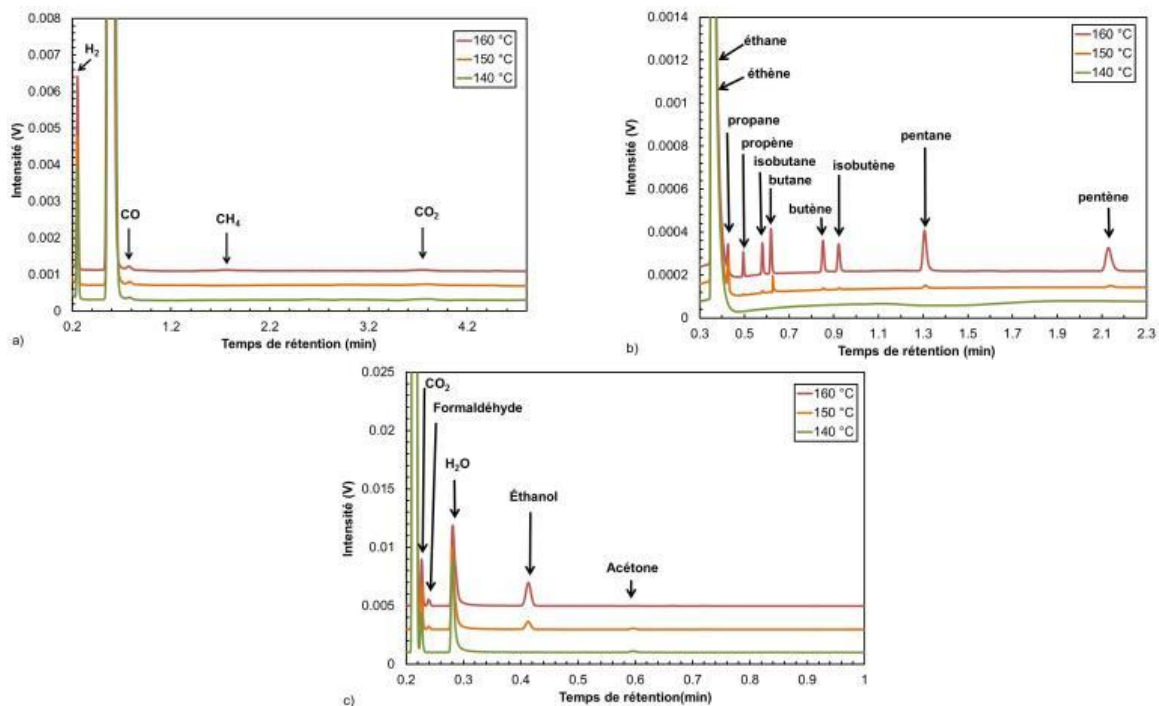


Figure A.IV.1. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse des colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, obtenus par micro-CPG après oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

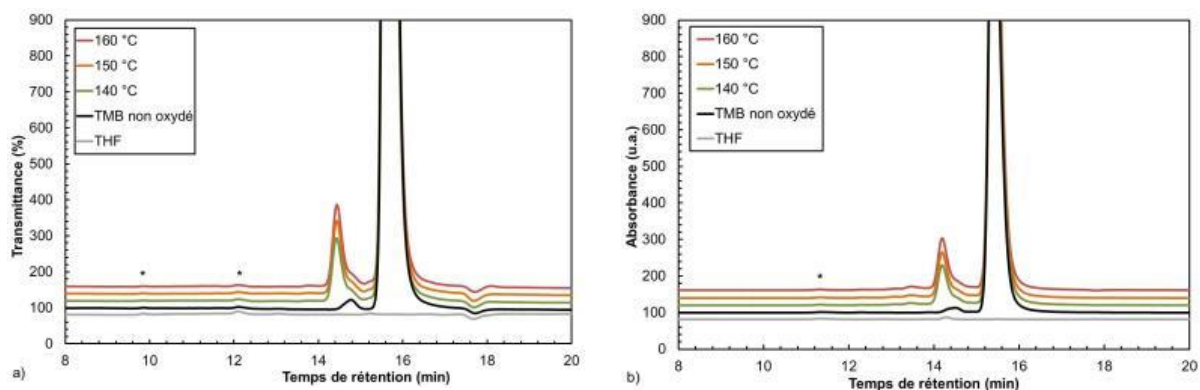


Figure A.IV.1. 3 - Chromatogrammes CES obtenus par a) Détecteur IR et b) UV de la phase liquide du TMB et du TMB oxydé ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

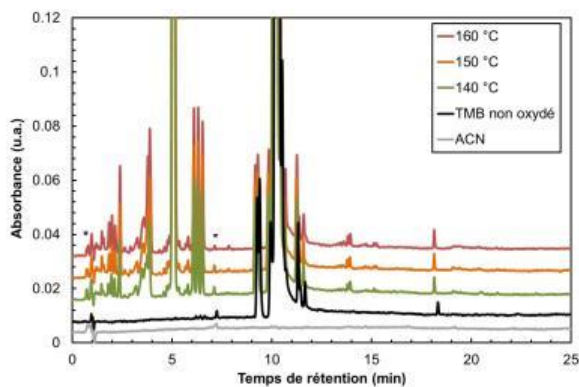


Figure A.IV.1. 4 - Chromatogrammes CLHP de la phase liquide du TMB et du TMB oxydé à différentes températures ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$)

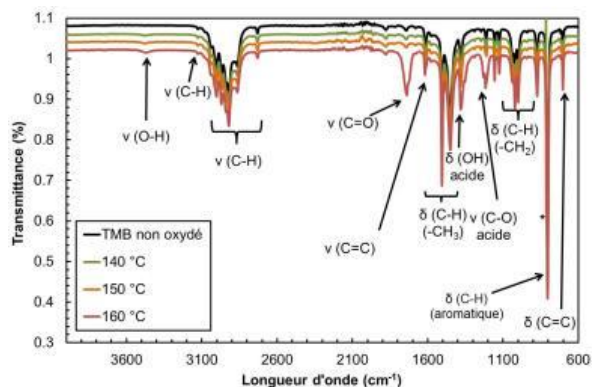


Figure A.IV.1. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$) avec (*) un pic à 813 cm^{-1} qui n'a pas pu être attribué avec certitude

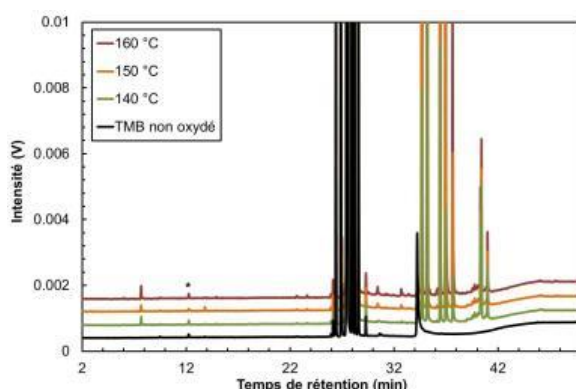


Figure A.IV.1. 6 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG du TMB initial et après oxydation à différentes températures ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2 \text{ à } 10 \%$) avec (*) les impuretés du THF

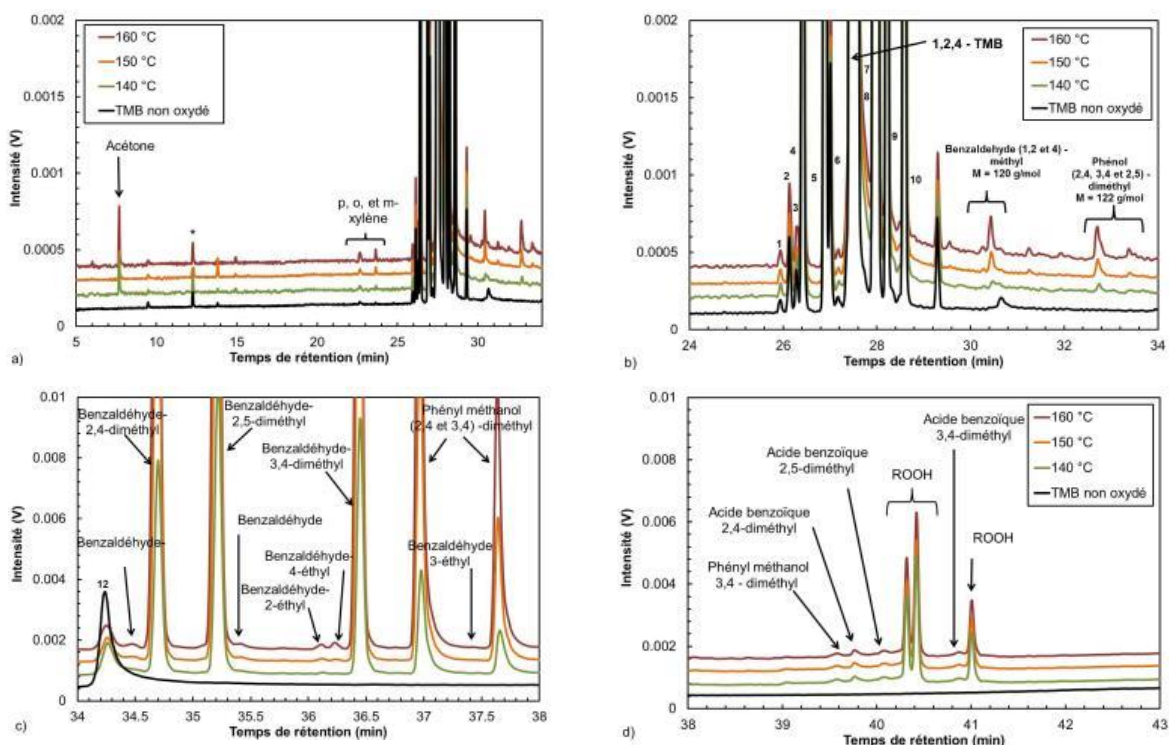


Figure A.IV.1. 7 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide avant et après l'oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$). Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectroscopie de

masse.

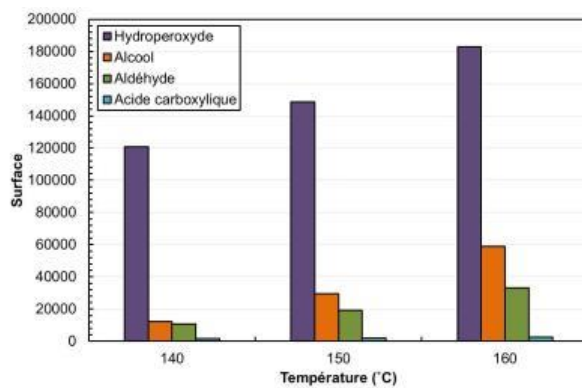


Figure A.IV.1. 8 - Suivi par CPG de l'évolution dans la phase liquide des produits d'oxydation formés au cours de l'oxydation du TMB à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Tableau A.IV.1. 2 - Indices de peroxyde mesurés et corrigés en fonction des t_{ind} corrigés sur des échantillons de TMB oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/ dm³)	116,16	123,75	135,56

A.IV.2. le MN oxydé seul

Tableau A.IV.2. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation u MN avec le dispositif PetroOXY pour : a) différents avancement ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	156,53	2,28
4	280,49	6,62
6	386,59	2,66
8	507,15	3,88
10	587,06	1,46

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	1379,16	48,07
150	923,95	9,89
160	587,06	1,46

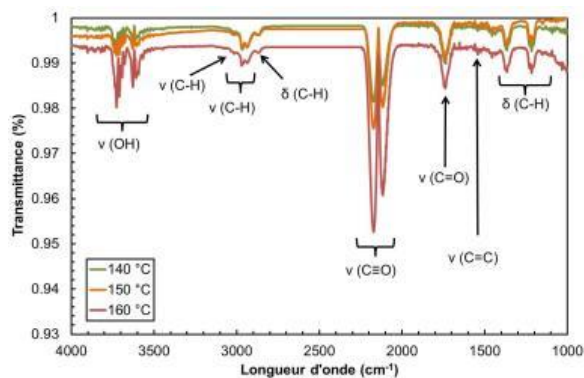


Figure A.IV.2. 1 – Spectres IRTF de la phase gazeuse après oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

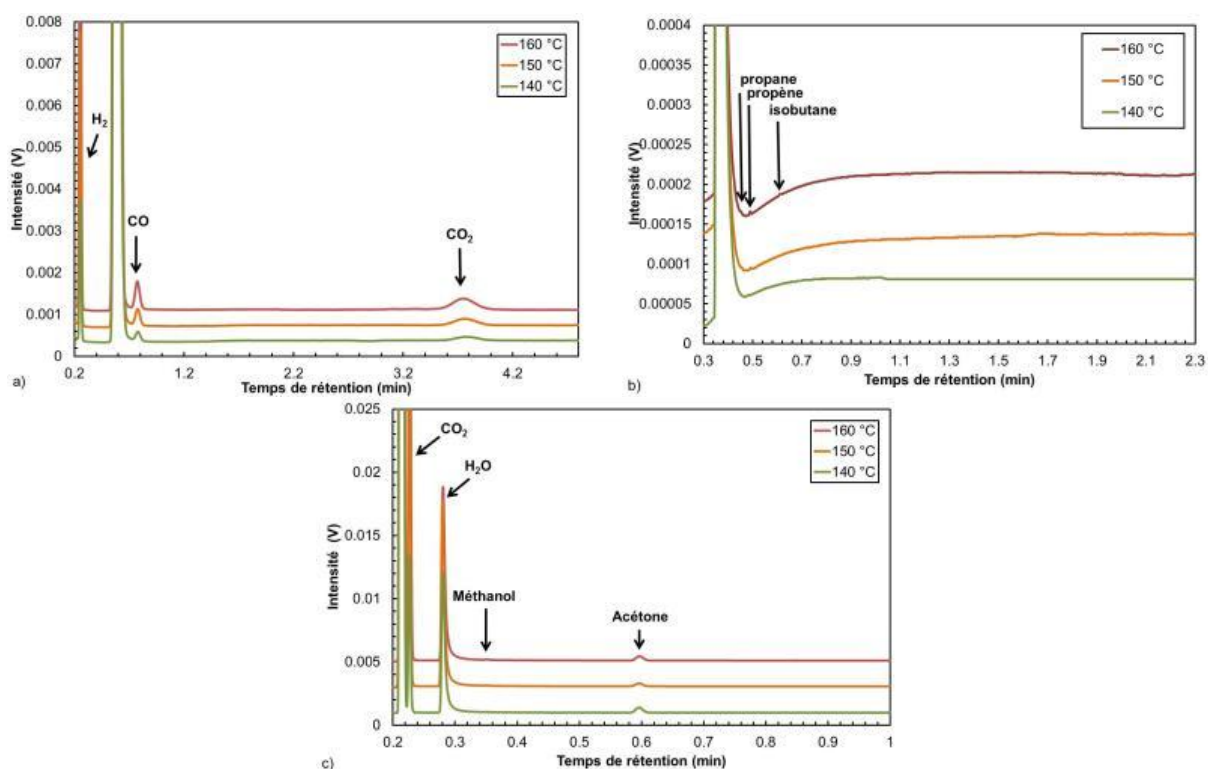


Figure A.IV.2. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec les colonnes a) CO_X , b) Al_2O_3 et c) 5CB après oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

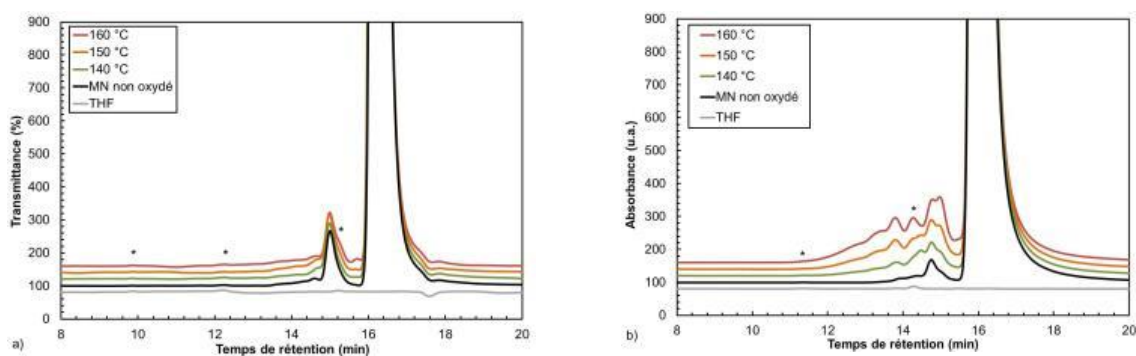


Figure A.IV.2. 3 - Chromatogrammes CES obtenus par a) Détecteur IR et b) UV de la phase liquide du MN avant et après oxydation à différentes températures ($P = 700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

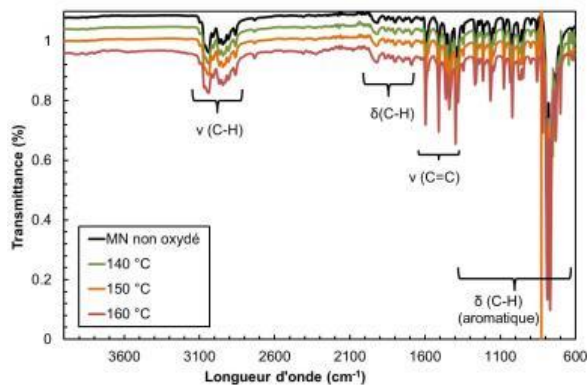


Figure A.IV.2. 4 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa) avec (*) les impuretés de l'acétonitrile

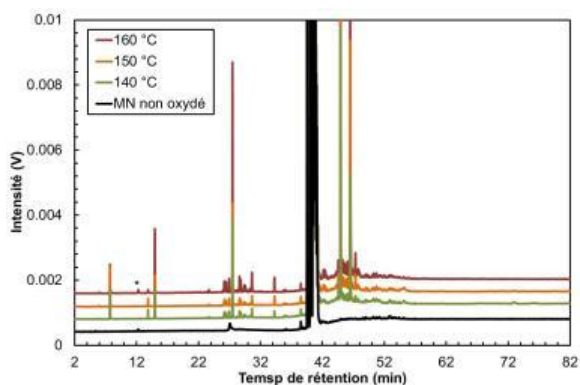


Figure A.IV.2. 5 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG du MN initial et après oxydation à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

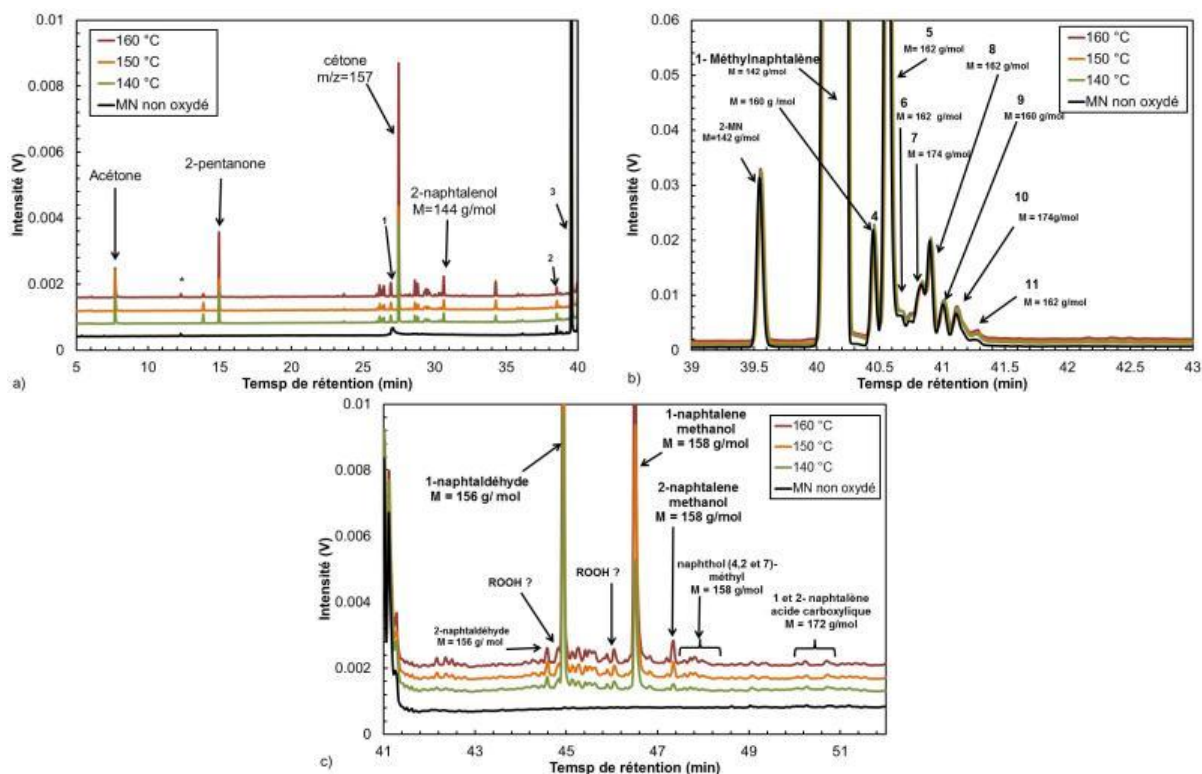


Figure A.IV.2. 6 - Chromatogrammes obtenus par CPG de la phase liquide après l'oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700$ kPa).

Les 4 figures montrent différentes gammes de temps de rétention des chromatogrammes. L'identification des produits a été réalisée par spectroscopie de masse.

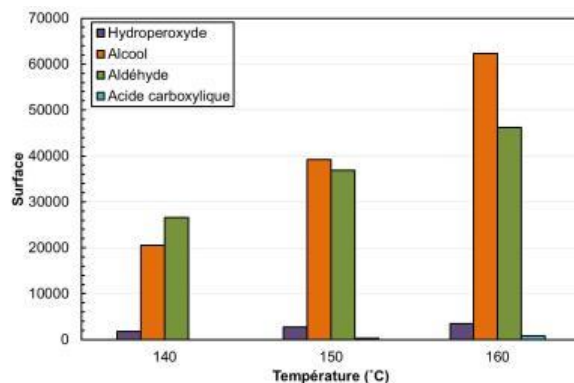


Figure A.IV.2. 7 - Suivi par CPG dans la phase liquide des produits formés au cours de l'oxydation du MN à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Tableau A.IV.2. 2 - Indices de peroxyde mesurés et corrigés en fonction des tind corrigés dans des échantillons de MN oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/ dm ³)	13,41	14,58	17,37

A. V. Annexes du chapitre V

A.V.1. Oxydation du modèle simple n-C₁₂-TMB (80 :20)

Tableau A. V.1. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 : 20) avec le dispositif PetroOXY pour : a) différents avancements ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), b) différentes températures d'essais ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	35,42	0,22
4	43,03	0,35
6	48,82	0,35
8	53,10	0,15
10	58,69	0,24

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	297,40	2,14
150	126,52	0,51
160	58,69	0,24

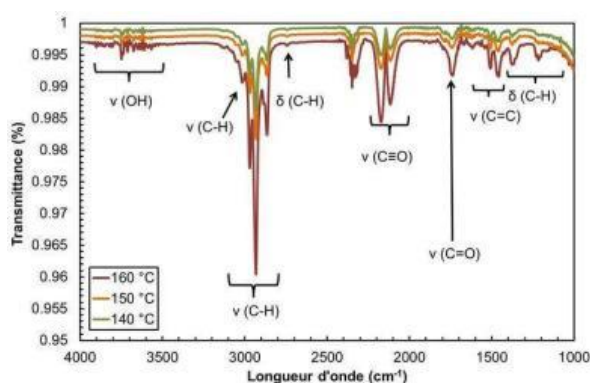


Figure A. V.1. 1- Spectres IRTF de la phase gazeuse après oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

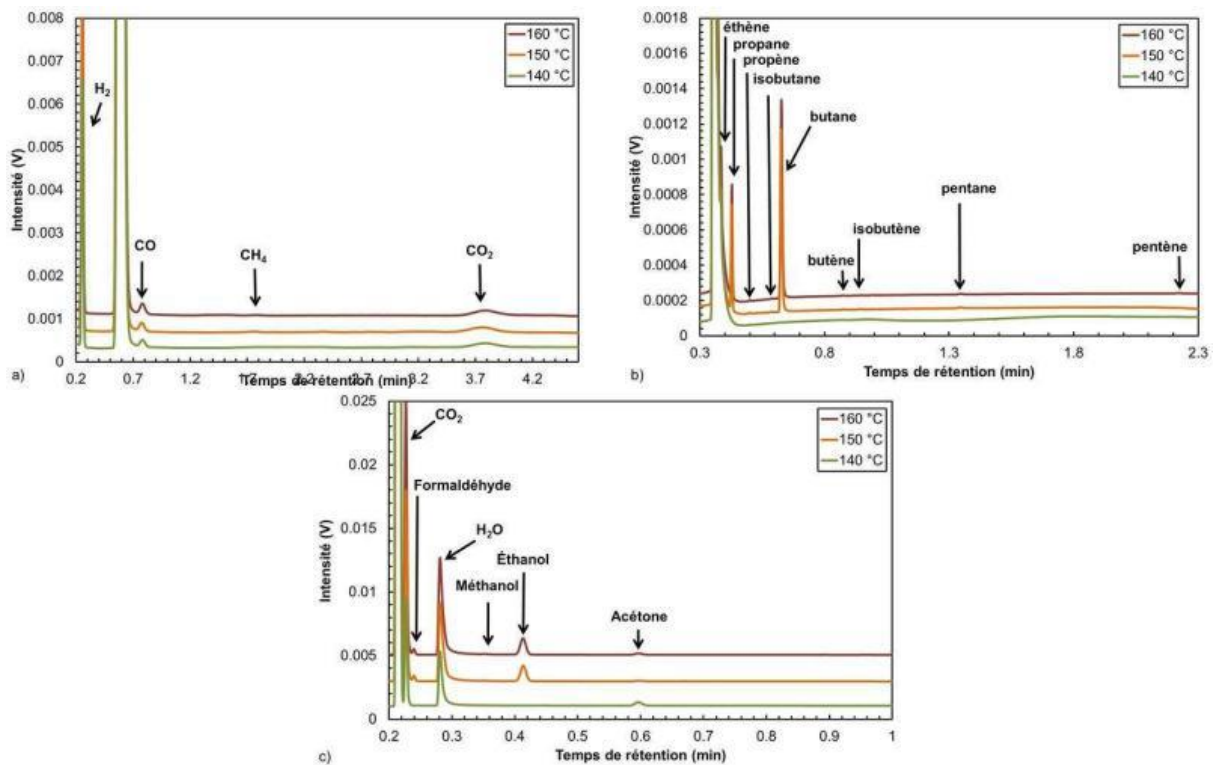


Figure A. V.1. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG avec les colonnes a) CO_X b) Al_2O_3 et c) 5CB, après oxydation du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{TMB}$ (80 :20) à différentes températures ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $P_{\text{O}_2} = 700\text{ kPa}$)

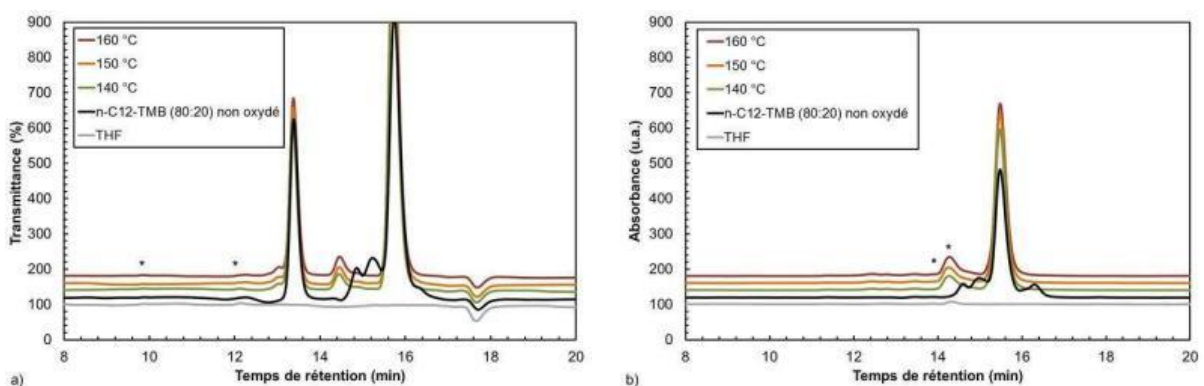


Figure A. V.1. 3 - Chromatogrammes CES obtenus en a) IR et b) UV de la phase liquide du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{TMB}$ (80 :20) non oxydé et oxydé à différentes températures ($P=700\text{ kPa}$, $\Delta P/P_{\max} = 10\%$) avec (*) les impuretés du THF

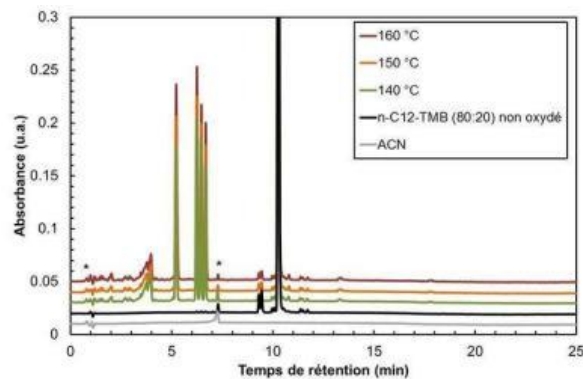


Figure A. V.1. 4 - Chromatogrammes CLHP de la phase liquide du modèle partiel $n\text{-C}_{12}\text{TMB}$ (80 :20) non oxydé et oxydé à différentes températures

($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

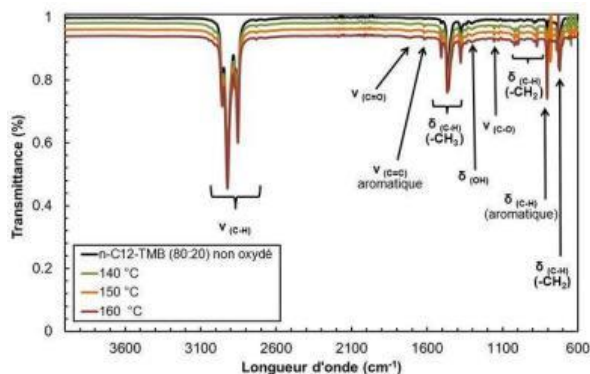


Figure A. V.1. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

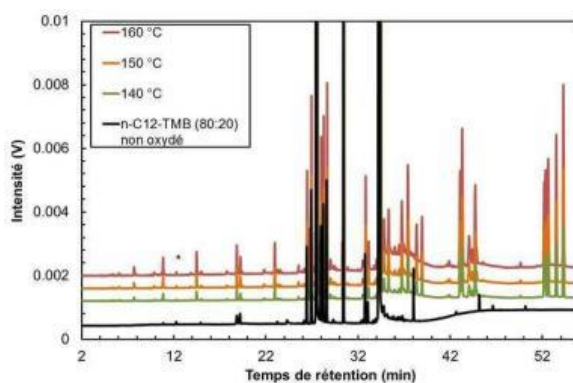


Figure A. V.1. 6 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 2 \text{ à } 10 \%$) avec (*) les impuretés du THF

Tableau A. V.1. 2 – Comparatif des t_{ind} (min) du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $T = 160 \text{ °C}$)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100%)	20	24	28	32	34
TMB oxydé (100%)	22	27	31	35	38
n-C12 - TMB oxydé (80 :20) expérimental	35	43	48	53	58
n-C12-TMB oxydé (80 :20) théorique	20	25	29	32	35
Écart entre les t_{ind} théoriques et expérimentaux (min)	10	12	13	14	16

Tableau A. V.1. 3 - Comparatif des nombres de mole de dioxygène consommées (mol) du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) à différents avancements ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $T = 160 \text{ °C}$)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	7,89E-04	1,07E-03	1,34E-03	1,63E-03	1,92E-03
TMB oxydé (100 %)	5,77E-04	7,80E-04	1,01E-03	1,22E-03	1,45E-03
n-C12- TMB oxydé (80:20) expérimentale	6,77E-04	9,49E-04	1,15E-03	1,36E-03	1,63E-03
n-C12- TMB oxydé (80:20) théorique	7,46E-04	1,01E-03	1,27E-03	1,55E-03	1,82E-03

Ecart entre les n(O₂) consommées pour le n-C₁₂-TMB, expérimentaux et théoriques	5,02E-04	6,94E-04	8,69E-04	1,06E-03	1,27E-03
--	----------	----------	----------	----------	----------

Tableau A. V.1. 4 - Comparatif des nombre de mole d'hydrocarbures consommées du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) à différents avancement ($P_{O_2} = 700$ kPa, $T = 160$ °C)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C₁₂ oxydé (100 %)	1,47E-04	2,02E-04	2,56E-04	2,92E-04	3,58E-04
TMB oxydé (100 %)	2,39E-04	5,00E-04	6,50E-04	8,66E-04	1,05E-03
n-C₁₂- TMB oxydé (80:20) expérimentale	5,92E-04	9,24E-04	1,07E-03	1,23E-03	1,38E-03
n-C₁₂- TMB oxydé (80:20) théorique	1,66E-04	2,61E-04	3,35E-04	4,07E-04	4,97E-04
Ecart entre les n(hydrocarbure) consommées pour le n-C₁₂-TMB expérimentaux et théoriques	3,01E-04	4,69E-04	5,19E-04	5,85E-04	6,24E-04

Tableau A. V.1. 5 - Récapitulatif des indices de peroxydes (I_p) dans la phase liquide en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa) et b) la température ($\Delta P/P_{max} = 10$ %, $P_{O_2} = 700$ kPa), au cours de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C₁₂ oxydé (100 %)	27,22	48,03	57,13	71,79	88,10
TMB oxydé (100 %)	45,00	72,55	90,49	112,64	135,56
n-C₁₂ - TMB oxydé (80 :20) expérimental	32,01	48,87	60,54	68,50	82,92
n-C₁₂-TMB oxydé (80 :20) théorique	30,78	52,94	63,80	79,96	97,60
Écart entre les I_p théoriques et expérimentaux	0,87	2,88	2,30	8,10	10,38

b)

Température (°C)	140	150	160
n-C₁₂ oxydé (100%)	63,12	66,82	88,10
TMB oxydé (100%)	94,43	111,35	135,56
n-C₁₂ - TMB oxydé (80 :20) expérimental	67,94	76,86	82,92
n-C₁₂-TMB oxydé (80 :20) théorique	69,38	75,72	97,60
Écart entre les I_p théoriques et expérimentaux	0,80	1,02	10,38

Tableau A. V.1. 6 - Récapitulatif des indices d'acidité (TAN) dans la phase liquide en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa) et b) la température ($\Delta P/P_{max} = 10$ %, $P_{O_2} = 700$ kPa), au cours de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C₁₂ oxydé (100 %)	0,39	0,67	1,15	1,62	2,22
TMB oxydé (100 %)	0,03	0,04	0,06	0,14	0,24
n-C₁₂ - TMB oxydé (80 :20) expérimental	0,22	0,50	0,77	1,02	1,11
n-C₁₂-TMB oxydé (80 :20) théorique	0,32	0,55	0,93	1,33	1,83

Écart entre les TAN théoriques et expérimentaux	0,07	0,04	0,12	0,22	0,51
--	------	------	------	------	------

b)

Température (°C)	140	150	160
n-C12 oxydé (100 %)	1,09	1,47	2,22
TMB oxydé (100 %)	0,06	0,15	0,24
n-C12 - TMB oxydé (80 :20) expérimental	0,85	0,99	1,11
n-C12-TMB oxydé (80 :20) théorique	0,88	1,21	1,83
Écart entre les TAN théoriques et expérimentaux	0,02	0,16	0,51

Tableau A. V.1. 7 - Récapitulatif des teneurs en eau dans la phase liquide en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T = 160\text{ °C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$ et b) la température ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$), au cours de l'oxydation du n-C₁₂, du TMB et du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	216,11	326,82	448,12	525,23	584,07
TMB oxydé (100 %)	507,81	878,47	1145,2	1397,66	1779,42
n-C12 - TMB oxydé (80 :20) expérimental	305,49	450,13	626,8	789,75	981,95
n-C12-TMB oxydé (80 :20) théorique	274,45	437,15	587,54	699,72	823,14
Écart entre les teneurs en eau théoriques et expérimentales	21,95	9,18	27,76	63,66	112,30

b)

Température (°C)	140	150	160
n-C12 oxydé (100 %)	383,03	426,96	584,07
TMB oxydé (100 %)	1135,01	1461,75	1779,42
n-C12 - TMB oxydé (80 :20) expérimental	746,42	893,41	981,95
n-C12-TMB oxydé (80 :20) théorique	533,43	633,92	823,14
Écart entre les teneurs en eau théoriques et expérimentales	150,61	183,49	112,30

Tableau A. V.1. 8 - Indices de peroxyde mesurés et corrigé en fonction des tind dans des échantillons du modèle partiel n-C₁₂-TMB (80 :20) oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/dm³)	85,24	84,96	82,92

A.V.2. Oxydation du carburant modèle

Tableau A. V.2. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du carburant modèle effectuée avec le dispositif PetroOXY pour : a) différents avancements ($T = 160\text{ °C}$, $P = 700\text{ kPa}$),
b) différentes températures d'essais ($P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{\max}$ (%)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
2	37,23	0,34
4	45,04	0,21
6	50,13	0,47
8	55,00	0,14
10	59,42	0,33

b)

Température (°C)	t_{ind} (min)	Écart-type (min)
140	303,76	0,69
150	131,05	0,14
160	59,42	0,33

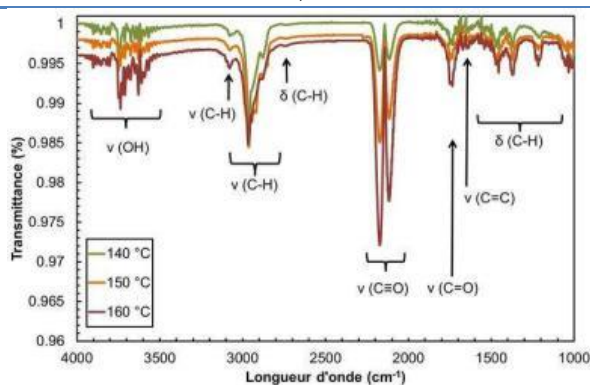


Figure A. V.2. 1 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus après oxydation du carburant modèle à différentes températures ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

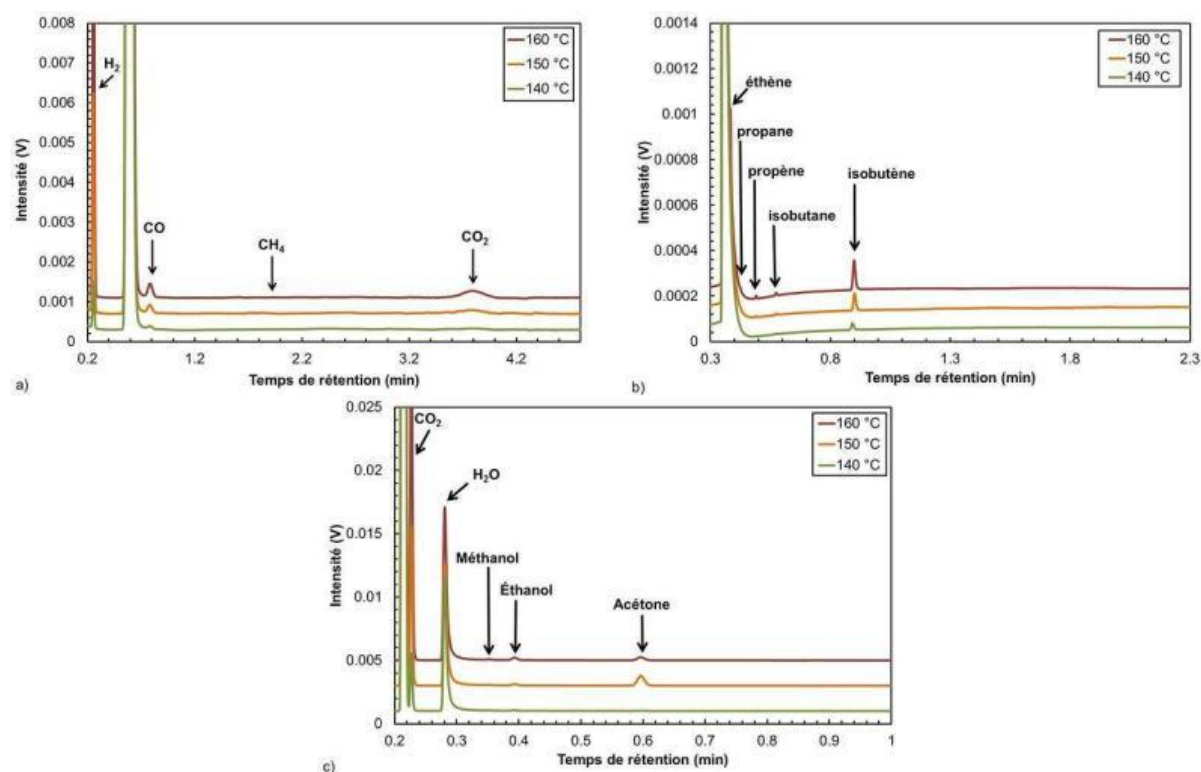


Figure A. V.2. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG sur les colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, après oxydation du carburant modèle à différentes températures ($\Delta P/P_{\max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

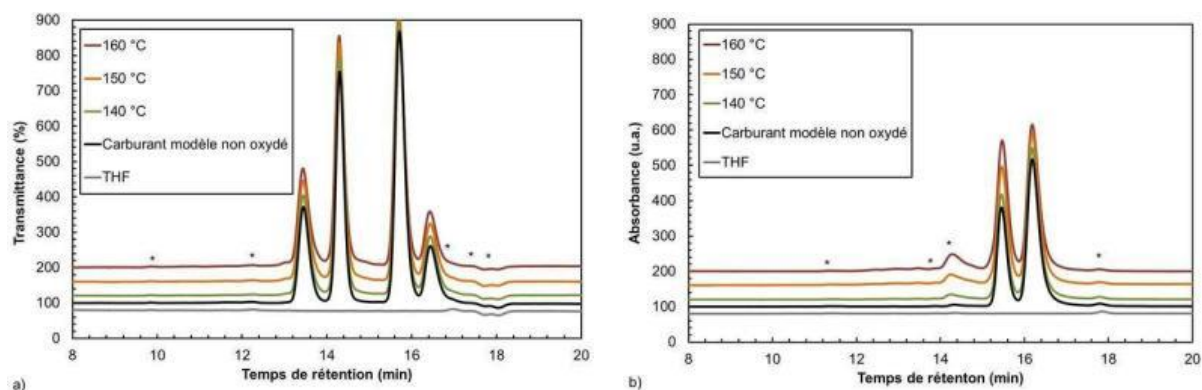


Figure A. V.2. 3 - Chromatogrammes CES obtenus en a) IR et b) UV de la phase liquide du carburant modèle avant et après oxydation à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$) avec (*) les impuretés du THF

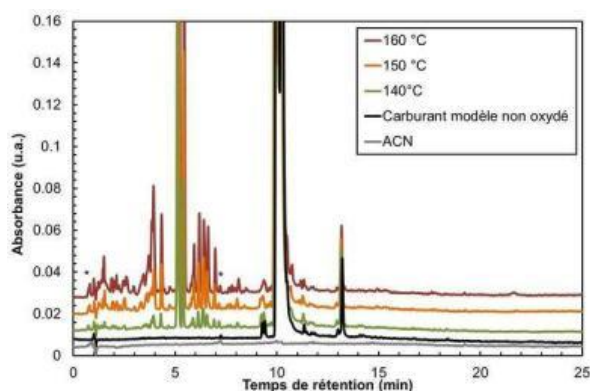


Figure A. V.2. 4 - Chromatogramme CLHP de la phase liquide du carburant modèle non oxydé et oxydé à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

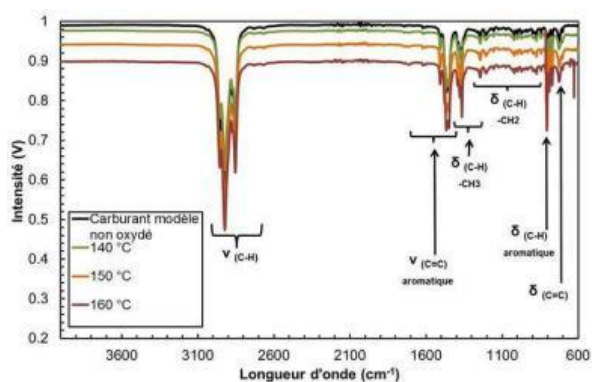


Figure A. V.2. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du carburant modèle à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

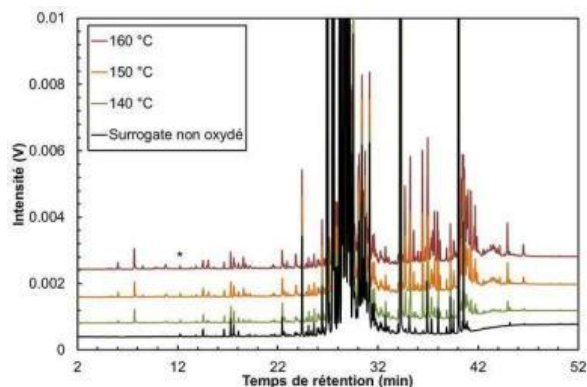


Figure A. V.2. 6 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du carburant modèle à différentes températures ($P_{O_2} = 700$ kPa, $\Delta P/P_{max} = 2$ à 10 %) avec (*) les impuretés du THF

Tableau A. V.2. 2 - Indices de peroxyde mesurés et corrigé en fonction des t_{ind} corrigé dans des échantillons du carburant modèle oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10$ %, $P_{O_2} = 700$ kPa)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/ dm ³)	62,26	73,11	78,83

A.V.3. Oxydation du kérosène Jet A-1

Tableau A. V. 3. 1 - Résultats obtenus au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 effectuée avec le dispositif PetroOXY pour a) différents avancements ($T = 160$ °C, $P_{O_2} = 700$ kPa), b) différentes températures d'essais ($P_{O_2} = 700$ kPa)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	t _{ind} (min)	Écart-type (min)
2	231,71	0,18
4	399,17	2,90
6	557,35	1,04
8	672,51	4,68
10	776,06	12,86

b)

Température (°C)	t _{ind} (min)	Écart-type (min)
140	1326,46	32,65
150	971,78	17,87
160	776,06	12,86

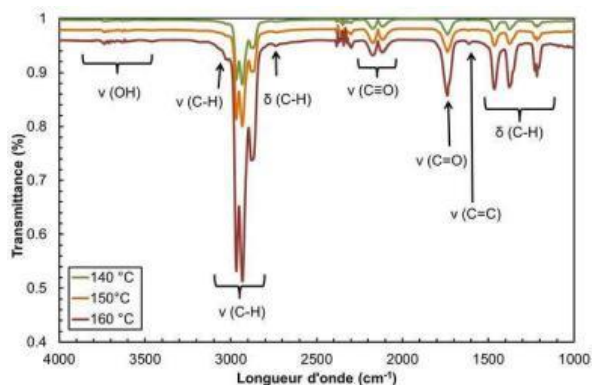


Figure A. V.3. 1 - Spectres IRTF de la phase gazeuse obtenus après oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

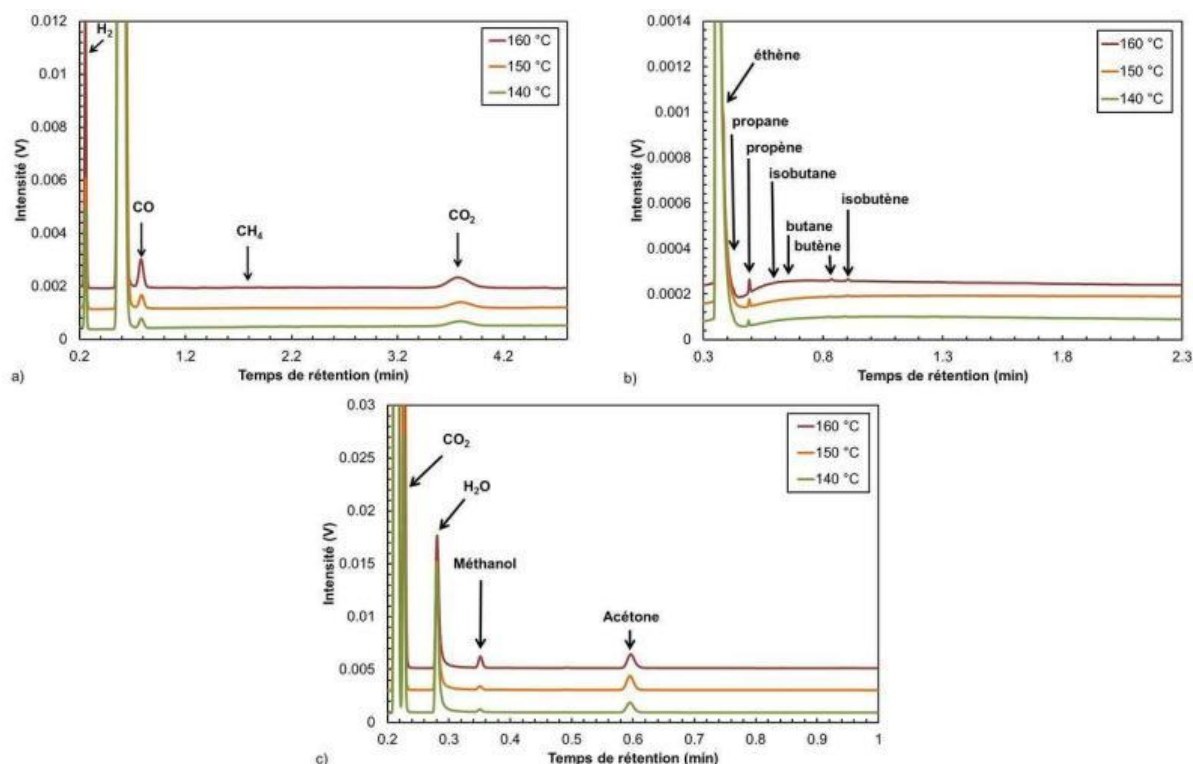


Figure A. V.3. 2 - Chromatogrammes de la phase gazeuse obtenus par micro-CPG sur les colonnes a) CO_x b) Al_2O_3 et c) 5CB, après oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

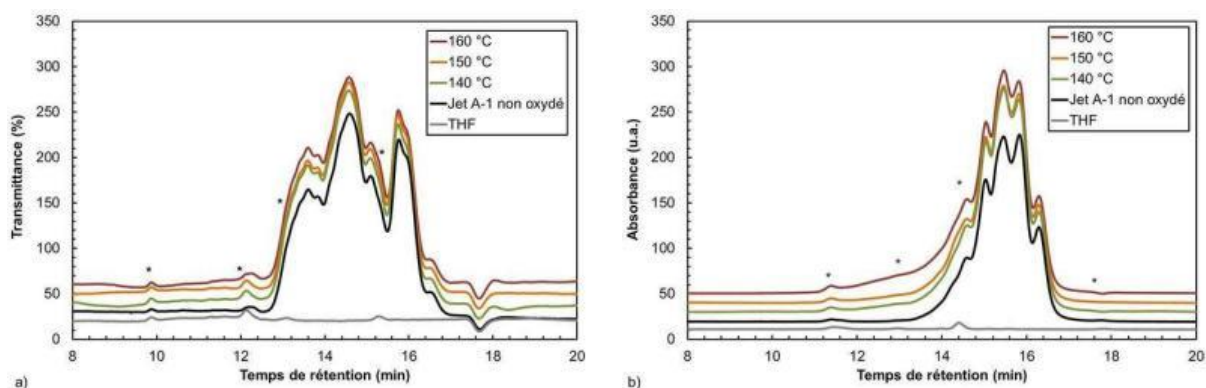


Figure A. V.3. 3 - Chromatogrammes SEC obtenus en a) IR et b) UV de la phase liquide de kérosène Jet A-1 avant et après oxydation à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$) avec (*) les impuretés du THF

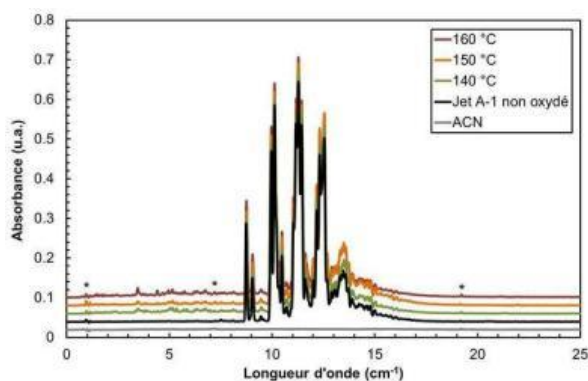


Figure A. V.3. 4 - Chromatogrammes CLHP de la phase liquide du kérosène Jet A-1 non oxydé et oxydé à différentes températures ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $\Delta P/P_{max} = 10 \%$)

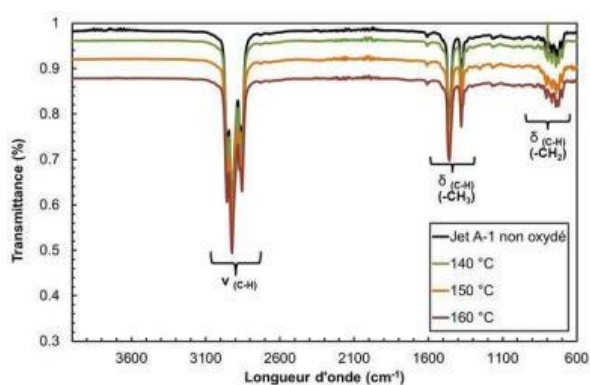


Figure A. V.3. 5 - Spectres IRTF de la phase liquide avant et après oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$)

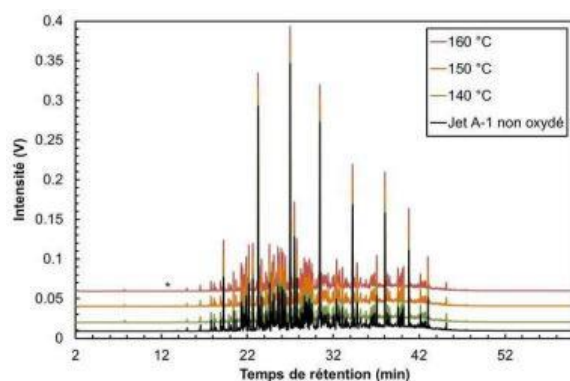


Figure A. V.3. 6 - Chromatogrammes de la phase liquide obtenus par CPG avant et après oxydation du kérosène Jet A-1 à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10 \%$, $P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$), avec (*) les impuretés du THF

Tableau A. V. 3. 2 - Comparaison des t_{ind} (min) des molécules modèles, du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 pour différentes valeurs de $\Delta P/P_{max}$ ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $T = 160 \text{ °C}$)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	20	25	29	32	34
n-C12 oxydé (19 %)	4	5	5	6	7
MTK C12 oxydé (100 %)	20	24	26	28	30
MTK C12 oxydé (31 %)	6	7	8	9	10
BC oxydé (100 %)	18	21,	23	25	26

BC oxydé (33 %)	6	7	8	8	9
TMB oxydé (100 %)	22	27	32	36	39
TMB oxydé (15 %)	3	4	5	5	6
MN oxydé (100 %)	157	280	387	507	587
MN oxydé (2 %)	3	6	8	10	12
Carburant modèle oxydé - expérimental	37	45	50	55	60
Carburant modèle - théorique	23	29	34	39	42
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	10,4	11,6	11,7	11,7	12,4
Jet A-1 oxydé	232	399,16	557,34	672,51	776,05
Écart type entre Jet A-1 et Carburant modèle expérimental (min)	137	250	359	437	507
Écart entre les valeurs Jet A-1 et Carburant modèle théorique (min)	148	262	370	449	519

Tableau A. V. 3. 3 – Comparaison des nombre de mole de dioxygène consommées (mol) lors de l'oxydation des molécules et du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 à différents avancements ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

$\Delta P/P_{\max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	7,89E-04	1,07E-03	1,34E-03	1,63E-03	1,92E-03
n-C12 oxydé (19 %)	1,50E-04	2,03E-04	2,54E-04	3,09E-04	3,64E-04
MTK C12 oxydé (100%)	9,71E-04	1,53E-03	2,04E-03	2,52E-03	2,91E-03
MTK C12 oxydé (31 %)	3,01E-04	4,73E-04	6,32E-04	7,82E-04	9,04E-04
BC oxydé (100 %)	5,52E-04	9,47E-04	1,23E-03	1,57E-03	1,83E-03
BC oxydé (33 %)	1,82E-04	3,12E-04	4,04E-04	5,17E-04	6,03E-04
TMB oxydé (100 %)	5,77E-04	7,80E-04	1,01E-03	1,22E-03	1,45E-03
TMB oxydé (15 %)	8,65E-05	1,17E-04	1,51E-04	1,83E-04	2,17E-04
MN oxydé (100 %)	3,50E-04	6,31E-04	8,00E-04	1,15E-03	1,32E-03
MN oxydé (2 %)	7,00E-06	1,26E-05	1,60E-05	2,30E-05	2,64E-05
Carburant modèle oxydé	5,67E-04	8,34E-04	1,04E-03	1,31E-03	1,54E-03
Carburant modèle théorique	7,27E-04	1,12E-03	1,46E-03	1,81E-03	2,11E-03
Écart entre valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	1,13E-04	2,01E-04	2,92E-04	3,58E-04	4,03E-04
Jet A-1 oxydé	5,64E-04	7,70E-04	1,01E-03	1,26E-03	1,58E-03

Tableau A. V. 3. 4 - Comparaison des nombre de mole d'hydrocarbures consommées (mol) lors de l'oxydation des molécules et du carburant modèle et du kérosène Jet A-1 à différents avancements ($P_{O_2} = 700 \text{ kPa}$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

$\Delta P/P_{\max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	1,47E-04	2,02E-04	2,56E-04	2,92E-04	3,58E-04
n-C12 oxydé (19 %)	2,80E-05	3,84E-05	4,86E-05	5,54E-05	6,81E-05
MTK C12 oxydé (100 %)	1,13E-04	1,66E-04	2,54E-04	2,94E-04	3,37E-04
MTK C12 oxydé (31 %)	3,49E-05	5,13E-05	7,86E-05	9,11E-05	1,05E-04
BC oxydé (100 %)	1,26E-04	1,97E-04	2,65E-04	3,30E-04	3,79E-04
BC oxydé (33 %)	4,17E-01	6,51E-01	8,76E-01	1,09E+00	1,25E+00
TMB oxydé (100 %)	2,39E-04	5,00E-04	6,50E-04	8,66E-04	1,05E-03
TMB oxydé (15 %)	3,59E-05	7,49E-05	9,75E-05	1,30E-04	1,58E-04
MN oxydé (100 %)	7,89E-05	1,39E-04	2,30E-04	3,07E-04	3,66E-04
MN oxydé (2 %)	1,58E-06	3,97E-06	2,56E-06	2,70E-06	2,90E-06
Carburant modèle oxydé	6,63E-04	9,33E-04	1,17E-03	1,46E-03	1,65E-03
Carburant modèle théorique	1,42E-04	2,32E-04	3,17E-04	3,92E-04	4,63E-04

Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	3,69E-04	4,96E-04	6,05E-04	7,53E-04	8,38E-04
Jet A-1 oxydé	3,92E-04	6,21E-04	8,22E-04	1,07E-03	1,38E-03

Tableau A. V. 3. 5 – Comparaison des indices de peroxydes (I_p , mmol/L de ROOH) dans la phase liquide au cours de l'oxydation du kérosène Jet A- et, du carburant et des molécules modèles qui le constituent en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) et b) la température ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	27,22	48,03	57,13	71,79	88,10
n-C12 oxydé (19 %)	5,17	9,13	10,85	13,64	16,74
MTK C12 oxydé (100 %)	17,53	24,48	31,67	36,38	38,94
MTK C12 oxydé (31 %)	5,43	7,59	9,82	11,28	12,07
BC oxydé (100 %)	28,51	53,77	62,73	78,52	85,78
BC oxydé (33 %)	9,41	17,74	20,70	25,91	28,31
TMB oxydé (100 %)	45,00	72,55	90,49	112,64	13,56
TMB oxydé (15 %)	6,75	10,88	13,57	16,90	20,33
MN oxydé (100 %)	8,59	10,33	12,63	15,50	17,37
MN oxydé (2 %)	0,17	0,21	0,25	0,31	0,35
Carburant modèle oxydé	28,76	41,81	55,90	67,75	78,83
Carburant modèle théorique	26,94	45,55	55,20	68,04	77,80
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	1,29	2,64	0,50	0,20	0,73
Jet A-1 oxydé	1,12	1,22	1,80	3,37	7,48

b)

T (°C)	140	150	160
n-C12 oxydé (100 %)	63,12	66,82	88,10
n-C12 oxydé (19 %)	11,99	12,70	16,74
MTK C12 oxydé (100 %)	24,28	30,74	38,94
MTK C12 oxydé (31 %)	7,53	9,53	12,07
BC oxydé (100 %)	66,25	74,70	85,78
BC oxydé (33 %)	21,86	24,65	28,31
TMB oxydé (100 %)	94,43	111,35	135,56
TMB oxydé (15 %)	14,16	16,70	20,33
MN oxydé (100 %)	11,04	13,57	17,37
MN oxydé (2 %)	0,22	0,27	0,35
Carburant modèle oxydé	50,75	65,43	78,83
Carburant modèle théorique	77,80	63,85	55,76
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	19,13	1,12	16,31
Jet A-1 oxydé	2,82	5,98	7,48

Tableau A. V. 3. 6 – Comparaison des indices d'acidité (TAN, mg de KOH / g) dans la phase liquide au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 et du carburant et des molécules modèles qui le constituent en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$) et b) la température ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{max}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	0,39	0,67	1,15	1,62	2,22
n-C12 oxydé (19 %)	0,07	0,13	0,22	0,31	0,42
MTK C12 oxydé (100 %)	1,37	2,65	4,14	5,45	5,98
MTK C12 oxydé (31 %)	0,42	0,82	1,28	1,69	1,85
BC oxydé (100 %)	0,26	0,54	0,98	1,22	1,55

BC oxydé (33 %)	0,08	0,18	0,32	0,40	0,51
TMB oxydé (100 %)	0,03	0,04	0,06	0,14	0,24
TMB oxydé (15 %)	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04
MN oxydé (100 %)	0,01	0,08	0,18	0,29	0,46
MN oxydé (2 %)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Carburant modèle oxydé	0,22	0,46	0,73	1,05	1,33
Carburant modèle théorique	0,59	1,14	1,84	2,43	2,83
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	0,26	0,48	0,79	0,97	1,06
Jet A-1 oxydé	0,076	0,196	0,259	0,375	0,539

b)

T (°C)	140	150	160
n-C12 oxydé (100 %)	1,09	1,47	2,22
n-C12 oxydé (19 %)	0,21	0,28	0,42
MTK C12 oxydé (100 %)	3,87	5,31	5,98
MTK C12 oxydé (31 %)	1,20	1,65	1,85
BC oxydé (100 %)	0,99	1,20	1,55
BC oxydé (33 %)	0,33	0,40	0,51
TMB oxydé (100 %)	0,06	0,15	0,24
TMB oxydé (15 %)	0,01	0,02	0,04
MN oxydé (100 %)	0,10	0,23	0,46
MN oxydé (2 %)	0,00	0,00	0,01
Carburant modèle oxydé	0,89	1,07	1,33
Carburant modèle théorique	2,83	2,35	1,74
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	1,37	0,91	0,29
Jet A-1 oxydé	0,09	0,20	0,54

Tableau A. V. 3. 7 - Comparaison des teneurs en eau (ppm) dans la phase liquide au cours de l'oxydation du kérosène Jet A-1 et du carburant et des molécules modèles qui le constituent en fonction de a) l'avancement de la réaction ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 700 \text{ kPa}$) et b) la température ($\Delta P/P_{\text{max}} = 10 \%$, $P_{\text{O}_2} = 700 \text{ kPa}$)

a)

$\Delta P/P_{\text{max}}$ (%)	2	4	6	8	10
n-C12 oxydé (100 %)	216,11	326,82	448,12	525,23	584,07
n-C12 oxydé (19 %)	41,06	62,10	85,14	99,79	110,97
MTK C12 oxydé (100 %)	63,35	78,66	103,50	119,04	148,63
MTK C12 oxydé (31 %)	19,64	24,38	32,09	36,90	46,08
BC oxydé (100 %)	75,13	165,99	238,57	263,97	308,11
BC oxydé (33 %)	24,79	54,78	78,73	87,11	101,68
TMB oxydé (100 %)	507,81	878,47	1145,2	1397,6	1779,4
TMB oxydé (15 %)	76,17	131,77	171,78	209,65	266,91
MN oxydé (100 %)	197,53	230,25	276,22	333,85	378,32
MN oxydé (2 %)	3,95	4,61	5,52	6,68	7,57
Carburant modèle oxydé	178,86	330,96	448,13	609,01	707,02
Carburant modèle théorique	165,61	277,63	373,26	440,13	533,20
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	9,37	37,71	52,94	119,41	122,91
Jet A-1 oxydé	65,02	71,78	85,91	96,6	108,14

b)

T (°C)	140	150	160
n-C12 oxydé (100 %)	383,03	426,96	584,07
n-C12 oxydé (19 %)	72,78	81,12	110,97
MTK C12 oxydé (100 %)	78,66	95,35	148,63
MTK C12 oxydé (31 %)	24,38	29,56	46,08

BC oxydé (100 %)	214,92	369,30	459,39
BC oxydé (33 %)	70,92	121,87	151,60
TMB oxydé (100 %)	1135,01	1461,75	1779,42
TMB oxydé (15 %)	170,25	219,26	266,91
MN oxydé (100 %)	225,58	279,96	378,32
MN oxydé (2 %)	4,51	5,60	7,57
Carburant modèle oxydé	380,19	502,77	707,02
Carburant modèle théorique	583,13	457,41	342,85
Écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le carburant modèle	143,50	32,07	257,51
Jet A-1 oxydé	84,14	91,41	108,14

Tableau A. V. 3. 8 - Indices de peroxyde mesurés et corrigé en fonction des tind corrigé dans des échantillons de kérosène Jet A-1 oxydés à différentes températures ($\Delta P/P_{max} = 10\%$, $P_{O_2} = 700\text{ kPa}$)

Température (°C)	140	150	160
Ip (mEq/dm³)	3,31	6,55	7,48

Références bibliographiques des annexes

- A. 1. ASTM D1655-16-Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.
- A. 2. Marteney P.J., Spadaccini L.J. *Thermal Decomposition of Aircraft Fuel*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1986, 108, 648-653.
- A. 3. Jones E.G. Balster W.J., *Surface Fouling in Aviation Fuel: Short- vs LongTerm Isothermal Tests*, Energy & Fuels 1995,9, 610-615.
- A. 4. 136. Balster W. J., Jones E. G., *Effects of Temperature on Formation of Insolubles in Aviation Fuels*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1998, 120, 289-293.
- A. 5. Kuprowicz, N. J., Zabarnick, S. West, Z. J., Ervin J. S. *Use of Measured Species Class Concentrations with Chemical Kinetic Modeling for the Prediction of Autoxidation and Deposition of Jet Fuels*, Energy & Fuels 2007, 21, 530-544.
- A. 6. Jones E. G., Balster L.M., Balster W.J., *Autoxidation of Neat and Blended Aviation Fuels*, Energy & Fuels 1998, 12, 990-995.
- A. 7. A.EL Fatimy, *Détection et Emission Terahertz par les ondes de plasma dans des transistors HEMT à base d'hétérostructures GaN/AlGaN et InGaAs/InAlAs*, Thèse de doctorat, 2007, Université de Montpellier
- A. 8. S. Gernigon, *Étude de la stabilité à l'oxydation des carburants liquides hydrocarbonées, Influence et comportement des antioxydants*, Thèse de doctorat, 2010, Université Paris Diderot, ONERA
- A. 9. Y. François, *Spectroscopie de Masse Cours de licence*, Université Louis Pasteur Strasbourg(ULP)

Mécanismes thermo-oxydatifs et cinétique de dégradation d'un carburant modèle

Le carburéacteur est soumis à des contraintes thermiques pouvant conduire à la formation de dépôts solides dans le système carburant et les injecteurs, menant à un colmatage et leur dysfonctionnement. La stabilité thermique d'un carburant est liée à sa composition chimique et à la présence de dioxygène naturellement dissous mais les mécanismes de dégradation du combustible restent peu détaillés.

L'objectif de cette thèse est de déterminer les mécanismes thermo-oxydatifs du kérosène Jet A-1 afin de proposer un schéma réactionnel applicable aux carburants réels. Cependant, le Jet A-1 est un mélange de plusieurs molécules pouvant réagir différemment au stress thermooxydatif. De plus, des interactions entre molécules peuvent se produire. Aussi est-il nécessaire de simplifier l'approche en travaillant sur des molécules-modèles (alcane linéaires et ramifiés, cyclo-alcane, mono et di-aromatiques). Celles-ci ont été soumises à l'oxydation (individuellement puis de manière couplée) à l'aide du dispositif PetroOXY. Plusieurs techniques de caractérisation analytiques (CPG, CPG/SM, IRTF, CES, CLHP) et chimiques (indice de peroxyde, d'acide total et teneur en eau) ont permis l'identification et la quantification des produits d'oxydation formés dans les différentes phases. L'apparition d'un gel, probablement un précurseur de dépôts solides, a été détectée, révélant l'influence de la structure et des interactions sur les produits d'oxydation formés. L'intérêt de cette démarche a été de se rapprocher progressivement d'un substitut du kérosène et de déterminer les constantes cinétiques de dégradation, capables d'alimenter les modèles prédictifs de simulation des réactions d'autoxydation.

Mots-clés : HYDROCARBURES ; MOLECULES MODELES ; KEROSENE JET A-1 ; STABILITE THERMO-OXYDATIVE ; PETROOXY ; MECANISMES D'AUTOXYDATION ; CINETIQUE DE DEGRADATION

Thermo-oxidative mechanisms and kinetic degradation of a fuel model

The jet fuel operates under a thermal stresses, which can lead to the formation of solid deposits in the fuel system and the injectors, causing them to clog and malfunction. Thermal stability of fuel is related to its chemical composition and the presence of oxygen naturally dissolved in fuel, but the mechanisms of the fuel's degradation are not very detailed.

The aim of this work is to determine the thermo-oxidative mechanisms of the Jet A-1 kerosene, in order to propose a chemical scheme applicable for the real fuels. However, Jet A-1 is a mixture of several molecules, which may react differently to thermo-oxidative stress. In addition, interactions between molecules can happen. Therefore, it is necessary to simplify the approach, by processing model molecules (linear and branched alkanes, cyclo-alkanes, mono and di-aromatics). These were oxidized (individually then coupled) with the PetroOXY device. Several analytical (GC, GC / MS, FTIR, SEC, HPLC) and chemical (peroxide number, total acid number, water content) characterization techniques allowed the identification and quantification of the oxidation products formed in the different phases. The appearance of a gel, probably a precursor of solid deposits, was observed, revealing the influence of the structure and the interactions on the oxidation products formed. The interest of this method has been to progressively approach a surrogate for kerosene, and to determine the degradation kinetic constants, able to feeding the predictive models for the simulation of autoxidation reactions.

Keywords : HYDROCARBONS ; MODEL MOLECULES ; JET A-1 KEROSENE ; THERMO-OXIDATIVE STABILITY ; PETROOXY ; AUTOXYDATION MECHANISM ; DEGRADATION KINETICS

