

Titre: Caractérisation des propriétés du bitume oxydé afin d'évaluer ses risques d'ignition
Title: risks of ignition

Auteur: Misael Cardona
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Cardona, M. (2014). Caractérisation des propriétés du bitume oxydé afin d'évaluer ses risques d'ignition [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1449/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1449/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gregory Scott Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DU BITUME OXYDÉ AFIN
D'ÉVALUER SES RISQUES D'IGNITION

MISAEEL CARDONA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DU BITUME OXYDÉ AFIN D'ÉVALUER SES
RISQUES D'IGNITION

présenté par : CARDONA Misael

en vue de l'obtention du diplôme de : MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M.DUBOIS Charles, Ph.D., président

M.PATIENCE Gregory S., Ph.D., membre et directeur de recherche

M.LAVIOLETTE Jean-Philippe, Ph.D., membre

DÉDICACE

À mes parents

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le professeur Gregory Patience, de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec son équipe de recherche, ainsi que pour son soutien, ses conseils et ses idées.

Je remercie aussi les étudiants au doctorat qui m'ont aidé au cours de ma maîtrise.

Je remercie également toute l'équipe de techniciens du département de génie chimique.

De même, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien inconditionnel tout au long de ma vie.

RÉSUMÉ

Les accidents, incendies et explosions, imputés aux activités d'application du bitume fondu sur les toitures, sont fréquents. La problématique touche à des accidents d'envergures diverses : accidents mineurs des réservoirs mobiles, blessures graves résultant de l'exposition aux vapeurs, incendies, explosions et mort d'ouvriers lors d'activités de chauffage. Dans de nombreux cas, la surchauffe du bitume et l'accumulation de gaz à l'intérieur des réservoirs mobiles sont à l'origine de ces accidents. Les difficultés liées à la manipulation du bitume peuvent se résumer à une méconnaissance des propriétés physico-chimiques du produit et ses risques d'inflammation, couplée à des lacunes au niveau des critères techniques importants dans la conception de réservoirs mobiles de bitume.

Ce projet vise donc à :

- ✓ Déterminer les propriétés physico-chimiques les plus importantes du bitume oxydé, telles que la densité, la viscosité, la chaleur spécifique et leur variation avec la température.
- ✓ Caractériser les propriétés d'inflammabilité du produit : point d'éclair, température d'auto-ignition et concentration limite d'oxygène.
- ✓ Modéliser le mécanisme de décomposition thermique du produit dans un analyseur thermogravimétrique et déterminer les énergies d'activation et les vitesses de réaction.
- ✓ Caractériser les composés organiques volatils émis par le bitume à haute température, par un protocole d'analyse couplant la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse.

Les résultats indiquent que les températures d'opération des réservoirs mobiles (200-230 °C) sont dangereusement proches des points d'éclair (300-320 °C). La température d'auto-inflammation (430-440 °C), bien que plus élevée, peut être atteinte à la surface des éléments chauffants. La concentration limite d'oxygène (15-16 %) peut être atteinte à l'intérieur des réservoirs mobiles, durant les opérations de déchargement du produit, quand les réservoirs sont ouverts et donc en contact avec l'atmosphère.

L'analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique du bitume oxydé montre que le bitume est pyrolysé en trois étapes, la première ayant lieu entre 200 et 250 °C, la deuxième entre

300 et 350 °C et la dernière à des températures supérieures à 400 °C, avec des énergies d'activation respectives de 52 kJ mol⁻¹, 132 kJ mol⁻¹ et 228 kJ mol⁻¹. Pour les températures d'opération des réservoirs mobiles (200-230 °C), les pertes de masse peuvent être importantes (3% pour la pyrolyse). Ceci indique que la concentration de gaz à l'intérieur des réservoirs mobiles peut devenir importante et atteindre les limites d'explosivité.

L'analyse par GC-MS des gaz émis par le bitume à haute température montre la présence d'alcane à grand nombre de carbones. Ces hydrocarbures constituent un risque important d'auto-inflammabilité et d'explosion. De plus, leur présence à basse température suggère que leur concentration pourrait augmenter pendant le chauffage. La présence de composés soufrés, tels que les benzothiophènes et les naphthothiophènes, implique qu'ils peuvent s'accumuler dans l'espace situé au-dessus du bitume et réagir avec la rouille et conduire au sulfure de fer pyrophorique.

ABSTRACT

Accidents, fires and explosions, attributed applying molten bitumen to roofs, are frequent. The issue touches accidents at different scales: minor accidents of mobile reservoirs, serious injuries resulting from the exposure to hot vapors, fires, explosions and death to workers during heating. In numerous cases, hydrocarbon vapours accumulate in the reservoirs when the bitumen is overheated. These vapors are the origin of many accidents. The difficulties associated to bitumen can be attributed to a poor understanding of the physical-chemical properties of the product and its risks of inflammation, coupled with a lack of technical criteria in the design of mobile reservoirs.

The objectives of this project are:

- ✓ To determine the most important physical-chemical properties of the oxidized bitumen, as density, viscosity, specific heat and its variation with temperature.
- ✓ To characterize the flammability properties of the hydrocarbon vapours released while bitumen is heated: the flash point temperature, the temperature of autoignition and the limit of oxygen.
- ✓ To model bitumen's thermal decomposition in a thermogravimetric analyzer and estimate their activation energies and reaction rates.
- ✓ To characterize the volatile organic compounds of high-temperature bitumen by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

The results indicate that the operating temperatures of the mobile reservoirs (200-230°C) approach the flash point temperatures (300-320°C) while heating. The auto-inflammation temperature (430-440°C), although much higher, could be reached on the surface of the heating elements. The minimum oxygen concentration (MOC) (15-16 %) can be attained inside the mobile reservoirs when the reservoirs are opened to the atmosphere.

According to the thermogravimetric analysis, bitumen pyrolyzes in three stages: between 200-250°C, 300-350°C, and 400-450°C, with energies of activation of 52 KJ Mol⁻¹, 132 KJ Mol⁻¹ and 228 KJ Mol⁻¹, respectively. Between 200-230°C, as much as 3% of the total mass can

“vaporize/pyrolyze”. This fact suggests that the concentration of gas inside the mobile reservoirs can become important and reach the flammability limits.

At high temperature, high molecular weight alkanes are detected (by GC-MS). These hydrocarbons constitute a significant risk to flash and explode (auto inflammation). Furthermore, they are also detected at low temperature, suggesting that their concentration could increase during heating. The presence of sulfur compounds, such as benzothiophenes and naphthothiophenes, implies that they can accumulate in the vapor space of the reservoir, which could react with rust and initiate the pyrophoric iron sulfide reaction.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES FIGURES	XIV
CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION.....	1
1.1 Manufacture du bitume	1
1.1.1 Soufflage de l'air.....	2
1.2 Production et Usage	3
1.3 Constitution du bitume	4
1.4 Structure du bitume	7
1.5 Revue des accidents impliquant le bitume	9
1.5.1 Accident mortel à Montréal en 2004.....	9
1.5.2 Incendie à Montréal en 2009	12
1.5.3 Explosion d'un réservoir de bitume à Mont-Joli en 2007	12
1.5.4 Accident mortel à Montréal en 2003.....	12
1.5.5 Incendie dans un réservoir à Montréal en 2012	13
1.5.6 Incidents au Royaume-Uni.....	13
1.5.7 Incident survenu aux États-Unis (2009).....	14

1.5.8	Incident survenu en Nouvelle-Zélande (1998)	14
1.6	Causes des incidents.....	15
CHAPITRE 2		16
PRINCIPES DE COMBUSTION ET D'EXPLOSION		16
2.1	Le triangle du feu	16
2.2	Sources d'ignition	16
2.3	Auto-ignition.....	17
2.4	Point d'éclair.....	19
2.5	Limites d'explosivité.....	20
CHAPITRE 3		22
PROPRIÉTÉS D'INFLAMMABILITÉ		22
3.1	Point d'éclair.....	22
3.1.1	Méthode Cleveland	23
3.1.2	Méthode Pensky-Martens.....	24
3.2	Température d'auto-inflammation	25
3.2.1	Procédé expérimental	26
3.2.2	Résultats	27
3.3	Concentration limite d'oxygène.....	27
3.3.1	Procédé expérimental	27
3.3.2	Résultats	29
CHAPITRE 4		30
DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU BITUME.....		30
4.1	Présentation de l'article	30

4.2	Article 1 Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis	30
4.2.1	Abstract	30
4.2.2	Introduction	31
4.2.3	Experimental.....	33
4.2.3.1	Materials	33
4.2.3.2	Thermogravimetric Analysis	33
4.2.3.3	Flash Point	34
4.2.3.4	Modeling.....	35
4.2.3.5	Kinetics of bitumen Pyrolysis	35
4.2.3.6	Temperature correction	36
4.2.3.7	Evaporation of pure compounds	37
4.2.3.8	Heat Transfer Effects.....	38
4.2.4	Results and Discussions	40
4.2.4.1	Bitumen pyrolysis	40
4.2.4.2	Glycerine Evaporation.....	43
4.2.4.3	Glycerine-Isobutanol Evaporation	45
4.2.5	Conclusions	48
4.2.6	REFERENCES	49
	CHAPITRE 5	51
	ANALYSE DES GAZ.....	51
5.1	Procédé expérimental	51
5.2	Analyse.....	53
5.3	Résultats	53

5.4 Risques d'explosion	58
DISCUSSION GÉNÉRALE	59
CONCLUSIONS ET RECOMENDATIONS	60
ANNEXE 1	62
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU BITUME	62
A1.1 Densité	62
A1.2 Viscosité	63
A1.2.1 Résultats	64
A1.3 Chaleur spécifique	67
A1.3.1 DSC	67
A1.3.2 MDSC	68
A1.3.3 Procédé expérimental	69
A1.3.4 Résultats	70
A1.4 Effets Thermiques	70
A1.4.1 Procédé expérimental	70
A1.4.2 Résultats	71
A1.5 Conductivité Thermique	72
A1.6 Pression de Vapeur	73
BIBLIOGRAPHIE	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 : Point d'éclair -Vase Ouvert	23
Tableau 3-2: Point d'éclair- Vase Fermé.....	25
Tableau 3-3 : Température d'auto ignition	27
Tableau 3-4 : Limite d'Oxygène	29
Tableau 4-1: Experimental conditions of the evaporation tests	34
Tableau 4-2 : Bitumen pyrolysis parameters	42
Tableau 4-3 : Glycerine evaporation parameters	44
Tableau 4-4: Isobutanol evaporation parameters	47
Tableau 5-1: Références Chromatogramme Phase Aqueuse	55
Tableau 5-2: Références Chromatogramme Phase Organique (250-300°C).....	55
Tableau 5-3 : Type de composé chimique en fonction à température.....	57
Tableau 5-4 : Perte de masse.....	57
Tableau A1-1 : Variation de Densité avec Température	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Procédé de Production du Bitume	1
Figure 1-2 : Procédé de soufflage d'air	2
Figure 1-3: Usage global du bitume	3
Figure 1-4 : Applications du bitume.....	3
Figure 1-5 : Structures typiques des fractions SARA	6
Figure 1-6 : Structure de bitume sol.....	7
Figure 1-7: Structure de bitume gel.....	8
Figure 1-8 : Schéma de un reservoir mobile de bitume.....	10
Figure 1-9 : Explosion de citerne Montréal 2004	11
Figure 1-10: Explosion de un réservoir de 13000 l.....	12
Figure 1-11: Incendie dans un reservoir de bitume.....	13
Figure 1-12 : Incendie dans un tank de stockage	14
Figure 2-1 : Triangle du feu	16
Figure 2-2: Auto inflammation en un système confiné	18
Figure 2-3 : Énergie chimique et transfert convective	19
Figure 2-4 : Énergie minimal pour avoir ignition	20
Figure 2-5: Intervalle d'inflammabilité pour le méthane	21
Figure 3-1 : Appareil pour la détermination du point d'éclair (Vase Ouvert).....	23
Figure 3-2 : Appareils pour la détermination du point d'éclair	24
Figure 3-3: Couvercle avec Obturateur	25
Figure 3-4 : Schéma Température auto ignition	26
Figure 3-5 : Montage pour la détermination du Limite de Oxygène.....	28

Figure 4-1: TG and DTG curves for bitumen pyrolysis	40
Figure 4-2: Model based on a single data test vs Experimental data for bitumen	41
Figure 4-3 : Model vs. Experimental data for bitumen pyrolysis	42
Figure 4-4 : Model vs. Experimental data for bitumen pyrolysis at high temperature	43
Figure 4-5: TG curve for glycerine evaporation	44
Figure 4-6 : Experimental vs model curves for glycerine	45
Figure 4-7 : TG curves for glycerine/isobutanol evaporation.....	46
Figure 4-8 : Model vs. Experimental data for glycerine/isobutanol evaporation	47
Figure 5-1 : Montage pour la génération des gazes.....	52
Figure 5-2 : Photo du montage expérimental.....	52
Figure 5-3: Chromatogramme phase aqueuse (150-200°C)	54
Figure 5-4: Chromatogramme phase aqueuse (200-250°C)	54
Figure 5-5: Chromatogramme phase organique (250-300°C)	55
Figure 5-6: Chromatogramme phase organique (300-350°C)	56
Figure A1-1 : Densité vs Température	63
Figure A1-2 : Rhéomètre Anton Paar MCR.301	63
Figure A1-3: Viscosité vs Température.....	64
Figure A1-4 :Aplication de l'équation de Walther.....	65
Figure A1-5 : Données expérimentaux vs modèle de Walther	65
Figure A1-6: Contrainte vs Vitesse de cisaillement (T=140°C).....	66
Figure A1-7: Contrainte vs Vitesse de cisaillement (T=190°C).....	66
Figure A1-8 : Schéma Typique DSC.....	67
Figure A1-9 : DSC-TA-Q1000	69

Figure A1-10: Chaleur spécifique vs température	70
Figure A1-11 : DSC Courbe pour bitume.....	71
Figure A1-12 : Intégration du pic endothermique.....	71
Figure A1-13: Conductivité thermique vs température.....	72

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Manufacture du bitume

Dans la première étape de raffinage, le pétrole brut est d'abord chauffé dans un four jusqu'à 380 °C, puis il passe dans une colonne de distillation fractionnée soumise à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les fractions plus légères, comme le propane et le butane, sortent par la partie supérieure de la colonne, alors que les produits plus lourds sortent par la partie inférieure (Read et al., 2003). Les produits lourds, appelés résidus longs, sont composés d'un mélange d'hydrocarbures de masses moléculaires élevées. Le résidu long est postérieurement soumis à une distillation à basse pression. Cette distillation se fait à une pression comprise entre 10 et 100 mm Hg et à des températures comprises entre 350 et 425 °C. La basse pression est nécessaire pour empêcher la décomposition thermique du résidu long. Le produit de fond de cette deuxième distillation est appelé résidu court et constitue la matière première dans la fabrication du bitume. La viscosité du résidu court dépend du pétrole à partir duquel il est élaboré et des conditions de pression et de température dans la colonne de distillation à basse pression. La figure 1.1 montre le procédé de fabrication typique du bitume :

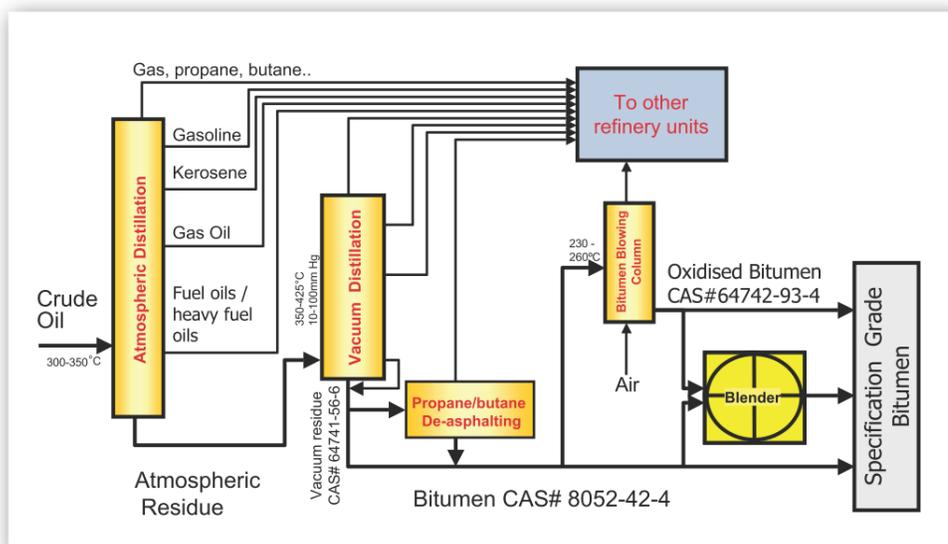


Figure 1-1 : Procédé de fabrication du bitume (Eurobitume & Asphalt Institute, 2011)

1.1.1 Soufflage de l'air

Les propriétés physiques du résidu court sont modifiées par soufflage de l'air à des températures comprises entre 240 et 320 °C dans un réacteur continu ou lot appelé *bitume blowing unit* (BBU). D'un point de vue chimique, c'est un processus d'oxydation, de déshydrogénation et de polymérisation, dans lequel les maltènes de faible masse moléculaire sont transformés en asphaltènes de masses moléculaires plus élevées (Read et al., 2003). Le processus de soufflage permet d'améliorer les propriétés physiques du produit, en augmentant son point de ramollissement et réduisant son indice de pénétration.

Une fois préchauffé, le résidu court entre dans le réacteur de soufflage au-dessus du niveau du liquide. L'air est soufflé par un distributeur placé au fond du réacteur, favorisant ainsi l'homogénéisation du produit. Il est habituel d'injecter de la vapeur d'eau ou des gaz de combustion dans la phase gazeuse au-dessus du niveau du liquide, afin de baisser la concentration d'oxygène et diminuer les risques d'explosions. L'indice de pénétration et le point de ramollissement du bitume soufflé dépendent de la viscosité du résidu court, de la température, du temps de résidence dans le réacteur de soufflage, de l'origine du pétrole brut utilisé et du rapport air/bitume. Le niveau de soufflage détermine les propriétés physiques du produit final et donc son champ d'application. On distingue le bitume semi-soufflé et le bitume entièrement soufflé. Généralement, le bitume entièrement soufflé est utilisé pour les toitures, tandis que le bitume semi-soufflé est utilisé pour les applications routières.

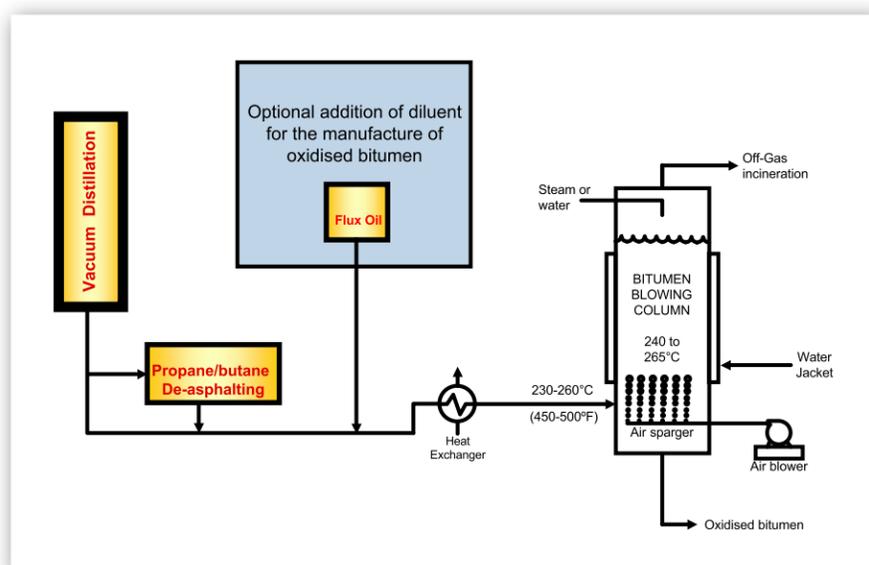


Figure 1-2 : Procédé de soufflage d'air (Eurobitume & Asphalt Institute, 2011)

1.2 Production et Usage

La production mondiale annuelle de bitume est estimée à 102 millions de tonnes. Son application la plus importante est comme agent liant des revêtements des chaussées routières, des aéroports, des stationnements, etc. Ce secteur représente 85% de la demande mondiale de bitume. 10% de la production totale est destiné au recouvrement des toitures, le bitume étant utilisé comme agent scellant et adhésif. Le reste du bitume, approximativement 5%, est destiné à une variété d'applications industrielles ((Eurobitume & Asphalt Institute, 2011).

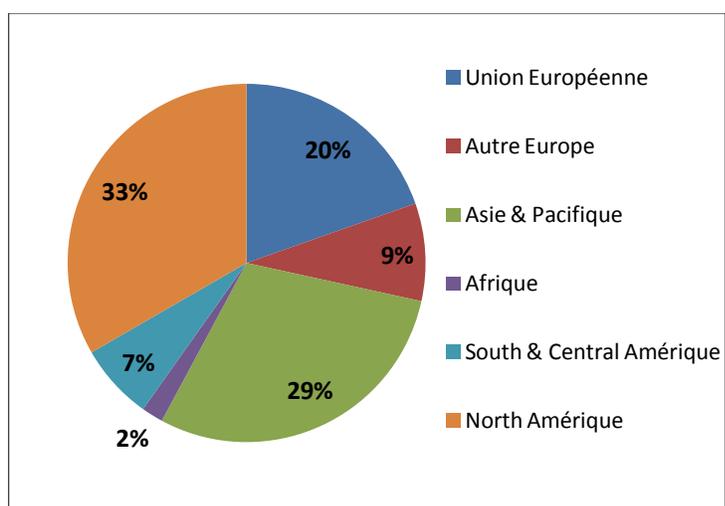


Figure1-3 : Usage global du bitume

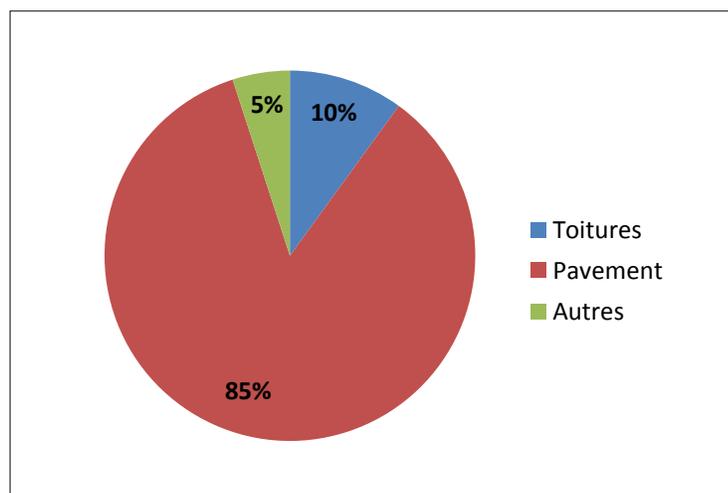


Figure 1-4 : Applications du bitume

1.3 Constitution du bitume

Le bitume est un mélange complexe d'hydrocarbures et d'une petite quantité d'hétérocycles avec des groupes fonctionnels contenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Le bitume contient aussi des quantités infimes de métaux tels que le vanadium, le nickel, le fer, le magnésium et le calcium, sous forme de sels ou d'oxydes (Read et al., 2003). L'analyse élémentaire du bitume provenant de différentes origines montre la composition suivante :

- ✓ Carbone : 82-88%
- ✓ Hydrogène : 8-11%
- ✓ Soufre : 0,9-6%
- ✓ Oxygène : 0,4-1,5%
- ✓ Azote : 0,2-1%

La composition exacte du bitume est extrêmement complexe et change d'un lot de production à l'autre. De manière générale, le bitume est divisé en deux grands groupes de composants chimiques : les asphaltènes et les maltènes. Les maltènes peuvent être fractionnées en résines, en espèces aromatiques et saturées. De cette façon, la composition du bitume est décrite selon sa composition SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes). Les quatre groupes ne sont pas clairement définis, mais cette classification permet d'établir quelques relations entre la composition chimique et la rhéologie (Read et al., 2003). Les principales caractéristiques de ces quatre groupes sont données ci-dessous.

Asphaltènes : les asphaltènes sont des molécules aromatiques complexes et hautement polaires. Dans le n-heptane, ils forment une masse insoluble noire ou marron contenant du carbone, de l'hydrogène, quelques sulfures, de l'azote et de l'oxygène. L'insolubilité des asphaltènes dans le n-heptane est due à leur aromaticité et leur masse moléculaire élevée. Par contre, les asphaltènes sont solubles dans le toluène. La masse moléculaire des asphaltènes varie entre 1000 et 100 000 g mol⁻¹ avec une taille de particules comprise entre 5 et 30 nm et un ratio atomique hydrogène sur carbone (H/C) de 1:1. La proportion des asphaltènes dans le bitume a une grande importance dans la rhéologie du bitume. Une augmentation de la concentration d'asphaltènes (par soufflage d'air) produit des bitumes plus durs, avec un indice de pénétration plus bas, un point de

ramollissement et une viscosité plus élevés. Les asphaltènes représentent 5 à 25 % de la composition du bitume.

Résines : les résines sont des molécules solubles dans le n-heptane. Comme les asphaltènes, elles contiennent du carbone, de l'hydrogène, quelques atomes de soufre, de l'azote et de l'oxygène. Elles sont polaires, avec des masses moléculaires comprises entre 500 et 50 000 g mol⁻¹, des tailles de particules comprises entre 1 et 5 nm et un ratio atomique hydrogène sur carbone de 1:3 à 1:4. La proportion de résines par rapport aux asphaltènes détermine le caractère solution (SOL) ou gélatineux (GEL) du bitume et par conséquent, a un impact critique sur les propriétés rhéologiques du bitume.

Aromatiques : les espèces aromatiques sont des molécules composantes du bitume ayant la plus basse masse moléculaire. Ils sont formés de chaînes de carbone non polaires avec des systèmes d'anneaux insaturés. Ils constituent le milieu de dispersion des asphaltènes. Les espèces aromatiques représentent 40 à 65 % de la composition du bitume et sont des liquides de couleur marron foncé. Leur masse moléculaire varie entre 300 et 2000 g mol⁻¹.

Saturés : les saturés constituent des chaînes linéaires et ramifiées des carbones aliphatiques avec des alkyles naphthènes et quelques alkyles aromatiques. Ce sont des huiles non polaires de couleur blanche. Leur masse moléculaire varie entre 300 et 2000 g mol⁻¹. Les saturés représentent 5 à 20 % de la composition du bitume.

Quelques structures typiques des fractions SARA sont présentées ci-dessous :

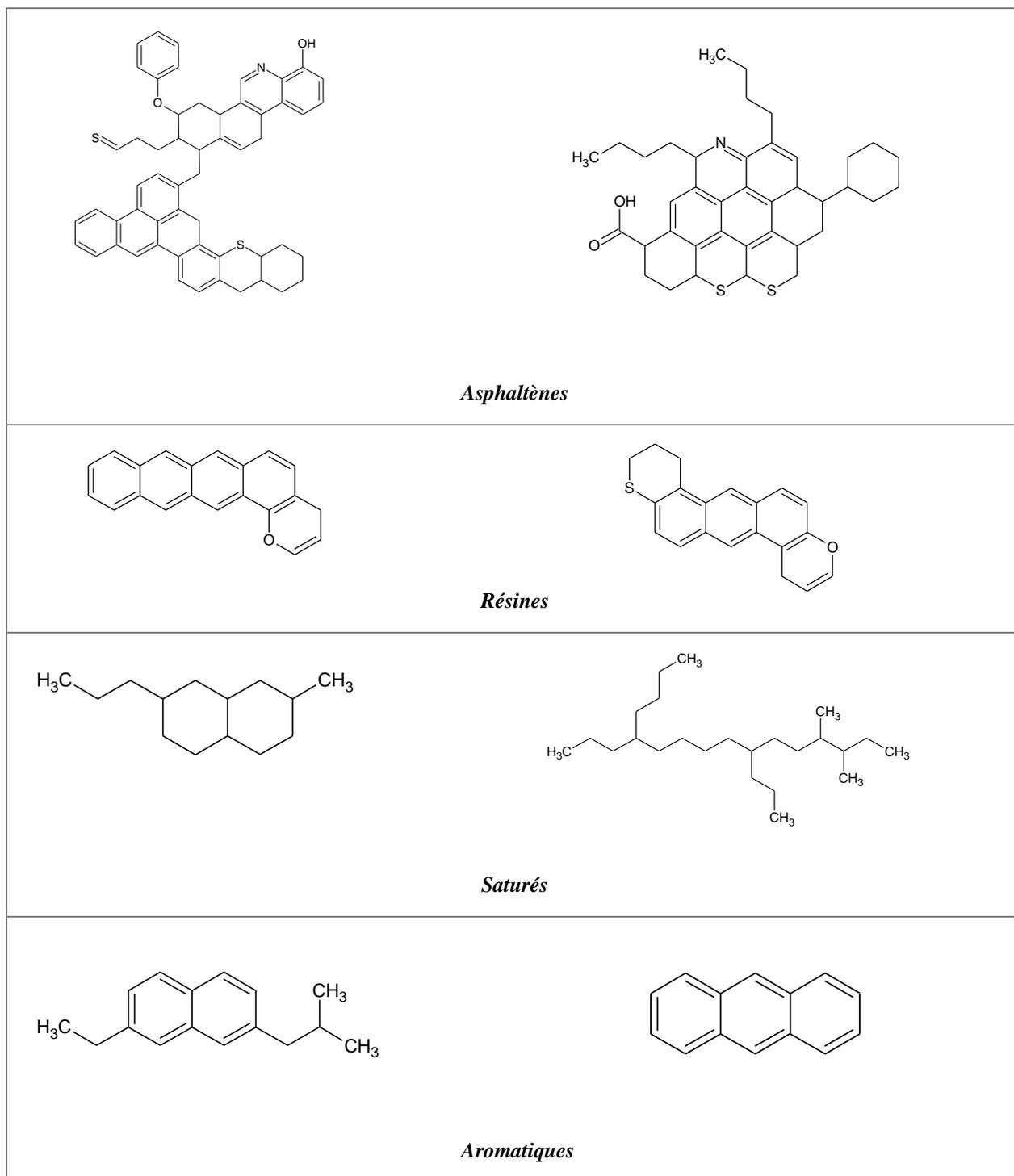


Figure1-5 : Structures typiques des fractions SARA

1.4 Structure du bitume

Le bitume est décrit comme un système colloïdal, constitué de micelles d'asphaltènes à masse moléculaire élevée dissous dans un milieu huileux de masse moléculaire inférieure (maltènes). Les micelles sont formées par des asphaltènes et une couche de résines aromatiques de masse moléculaire élevée agissant comme solvant. Loin du centre de la micelle, une transition graduelle se fait vers les résines aromatiques moins polaires. Si la quantité de résines et d'aromatiques à fort pouvoir solvant est adéquate, les micelles résultantes ont une grande mobilité dans la phase huileuse (Lesseur et al., 2009). Ces types de bitume sont connus sous le nom de bitumes SOL et sont illustrés dans la figure 1.6.

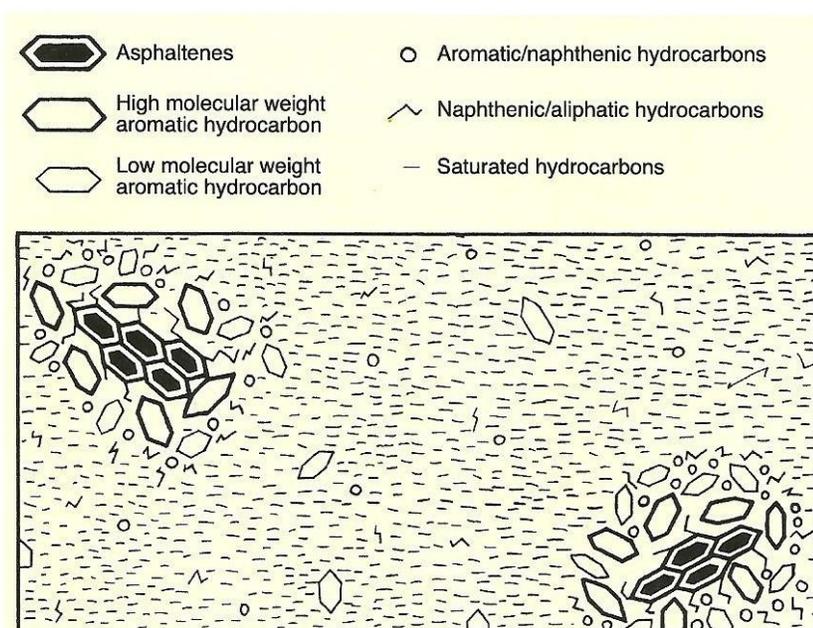


Figure 1-6 : Structure du bitume Sol (Read et al., 2003)

Si la fraction de résines/aromatiques n'est pas suffisante, ou si elle n'a pas le pouvoir solvant requis, les micelles forment des associations additionnelles entre elles. Ce phénomène peut conduire à la formation de structures fermées de micelles, dans lesquelles les espaces intérieurs sont remplis de fluides intra-micellaires de composition mixte. Ces types de bitumes sont connus sous le nom de bitume GEL. Les bitumes de grade oxydé, comme ceux utilisés dans les applications de toitures, sont des exemples de bitume GEL. La structure typique des bitumes GEL est illustrée dans la figure 1.7.

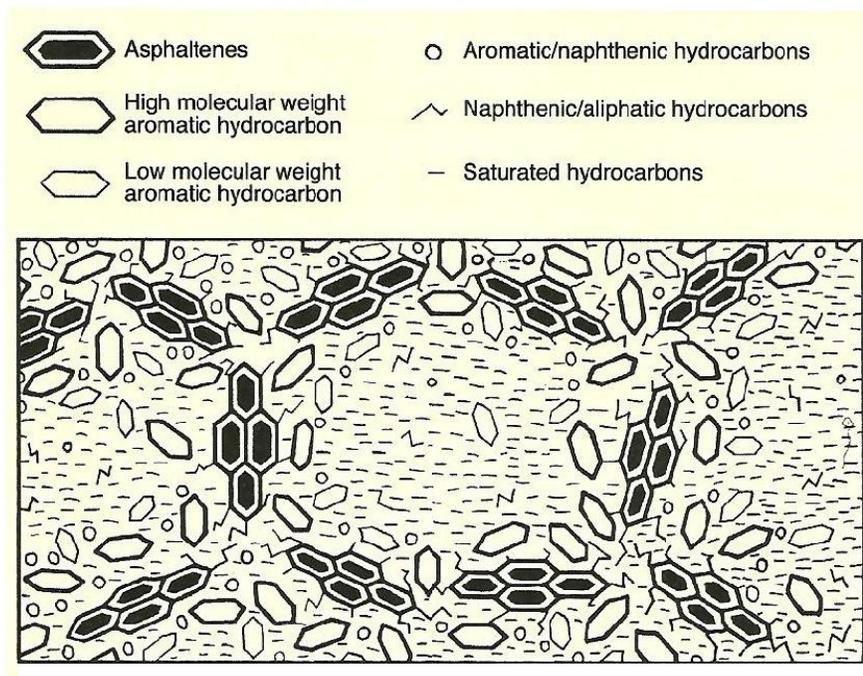


Figure1-7 : Structure du bitume gel (Read et al. 2003)

Le modèle colloïdal a été utilisé pour expliquer la différence dans les propriétés rhéologiques entre les bitumes sols et les bitumes gels. Les bitumes sols montrent un comportement newtonien, alors que les bitumes gels ont un comportement non newtonien. Entre les deux extrêmes, les bitumes ont un comportement intermédiaire lié à la présence de structures sol et gel.

En matière de structure, le bitume sol est caractérisé par la présence de micelles d'asphaltènes complètement dispersées sans aucune interaction entre elles. Quant au comportement non newtonien des bitumes gels, il est causé par les interconnexions entre asphaltènes.

D'autres modèles ont été proposés pour expliquer la structure du bitume. Certains chercheurs ont suggéré que le bitume était un simple liquide homogène et ont appelé ce modèle Liquide Polaire Dispersé (DPF). D'autres chercheurs révèlent que les asphaltènes forment une solution moléculaire dans le bitume. Toutefois, la structure hétérogène du bitume a été confirmée par rayons X et dispersion de neutrons (Lesseur et al., 2009).

1.5 Revue des accidents impliquant le bitume

Les accidents mineurs associés aux réservoirs mobiles de bitume (sans blessures graves ou pertes d'équipement) sont fréquents. Malheureusement, ces accidents de moindre envergure ne sont pas déclarés, d'où un certain manque de données pertinentes à ce sujet. Les accidents majeurs sont beaucoup moins fréquents mais ont des conséquences plus graves, comme la mort d'ouvriers ou des pertes matérielles importantes. Les causes de ces accidents sont toujours liées à la surchauffe du bitume, l'accumulation de gaz à l'intérieur des citernes, de mauvaises pratiques opérationnelles, et à la méconnaissance des propriétés du produit.

Peu d'études techniques existent à ce sujet dans la littérature. Trumbore et al. (1989), ont étudié les gaz provenant de citernes de stockage de quatre types différents de bitume. Ils affirment que les points d'éclair et les températures d'auto-ignition ne sont pas les seuls critères d'évaluation des risques d'explosion dans les réservoirs de bitume et soulignent l'importance de la composition des gaz dans l'espace situé au-dessus du bitume liquide. Les émissions provenant des citernes à bitume chauffées ont été estimées par Trumbore et al. (1999). Ces derniers proposent une expression mathématique obtenue à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, pour évaluer la pression de vapeur du bitume en fonction de la température. Par ailleurs, ils ont déterminé les masses moléculaires moyennes des gaz provenant de différentes citernes et du bitume liquide. Ils concluent que la masse moléculaire moyenne de la vapeur de bitume est de 84 et 1000 g mol⁻¹ pour le bitume liquide. Dans une autre publication, Trumbore et al. (1991) évaluent plusieurs techniques pour contrôler la composition de la vapeur dans les réservoirs de bitume.

La section suivante présente une brève description des accidents associés aux réservoirs de bitume au Québec et ailleurs.

1.5.1 Accident mortel à Montréal en 2004

L'année 2004 a connu l'accident le plus grave impliquant le bitume au Québec dans les dernières années. Une citerne de 14000 l, de fabrication artisanale, a explosé causant la mort du chauffeur du camion. Le réservoir était constitué d'une citerne cylindrique en acier de 2 m de diamètre et de 4,7 m de longueur. La citerne était alimentée en bitume liquide par une ouverture de 45 cm de

diamètre située dans la partie supérieure. Cette ouverture était munie d'un couvercle de 20 kg, maintenu fermé par son propre poids. Le réservoir était muni de deux échangeurs de chaleur à propane en forme de U, situés dans la partie inférieure de la citerne. Quatre bouteilles de propane étaient placées dans une plateforme à l'arrière de la citerne. L'une des bouteilles était connectée à un brûleur de propane qui dirigeait la flamme vers les conduits d'entrée des échangeurs de chaleur situés à l'avant de la citerne. Les gaz de combustion sortaient par deux cheminées d'évacuation situées à l'avant de la citerne. La température du bitume était contrôlée par deux thermomètres placés à l'avant et à l'arrière du réservoir.

La figure 1-8 montre un schéma du type de réservoir mobile le plus répandu.

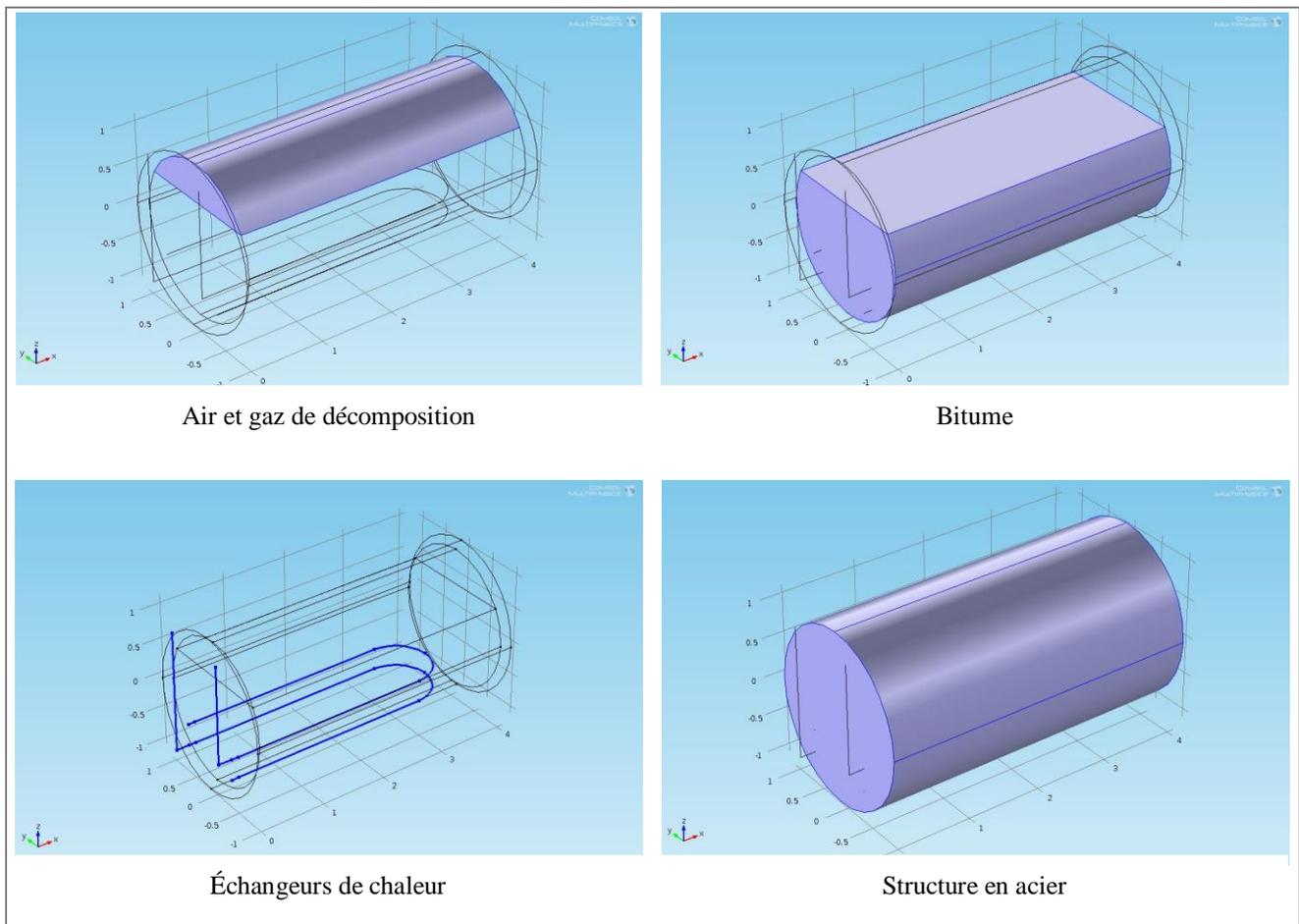


Figure 1-8 : Schéma d'un réservoir mobile de bitume

Au moment de l'explosion, une intense fumée blanche s'échappait de la citerne et les brûleurs étaient éteints depuis trois heures. Le déplacement du camion avec le couvercle de la citerne

ouvert a favorisé l'entrée d'air. Ainsi, l'hypothèse d'une surchauffe du bitume a été écartée et l'explosion a été attribuée à des concentrations en vapeur de bitume à l'intérieur des limites d'explosivité. La figure 2.1 montre le déroulement de l'explosion, capté par des caméras de surveillance. Avant la déflagration, le travailleur est monté au-dessus de la citerne pour fermer le couvercle, enfermant les vapeurs de bitume et l'oxygène de l'air dans la citerne. Ce mélange a alors produit une concentration de vapeurs auto-inflammables, dont la combustion a provoqué une déflagration dans la citerne et projeté au sol le travailleur, qui a été éclaboussé de bitume (CSST Rapport EN 003548,2004).



Figure 1-9 : Explosion d'une citerne à Montréal en 2004 (CSST-EN 003548, 2004)

1.5.2 Incendie à Montréal en 2009

L'explosion d'un camion-citerne de bitume a causé un incendie majeur en 2009, ravageant deux bâtiments industriels. La température du bitume dans le réservoir était de 350 °C, soit une température nettement supérieure aux points d'éclair des bitumes et trop proche de la température d'auto-inflammation. Une flamme de 5 m de haut a été observée lors du déplacement du camion-citerne. Les brûleurs à propane étaient allumés pendant que le camion circulait (<http://www.lapresse.ca>).

1.5.3 Explosion d'un réservoir de bitume à Mont-Joli en 2007

L'explosion d'un réservoir mobile de 13000 litres de bitume a causé de graves blessures à un travailleur. Le réservoir était destiné à des opérations de construction routière et non au recouvrement de toitures (www.zone911.com).



Figure 1-10 : Explosion d'un réservoir de 13000 l (www.zone911.com)

1.5.4 Accident mortel à Montréal en 2003

Quatre travailleurs effectuaient des travaux de réfection de la toiture d'un triplex inhabité, à l'aide d'un fondoir à bitume d'une capacité de 170 l. Le bitume a été préalablement transvidé dans un seau avant l'épandage sur la toiture. Lors du remplissage du seau, le bitume s'est enflammé et a provoqué un incendie qui a causé la mort de deux ouvriers. L'enquête effectuée a mis en cause la surchauffe du bitume (CSST Rapport EN003543, 2003).

1.5.5 Incendie dans un réservoir à Montréal en 2012

Un incendie a éclaté dans un réservoir de 1000 tonnes de bitume appartenant à l'entreprise Bitumar. Au moment de l'explosion, le réservoir était rempli à 10 % de sa capacité. La combustion du bitume a produit une grosse colonne de fumée (www.tvanouvelles.ca).



Figure 1-11 Incendie dans un réservoir de bitume (www.tvanouvelles.ca)

1.5.6 Incidents au Royaume-Uni

Davie et al. (1994) ont réalisé une revue complète des incidents impliquant des réservoirs de bitume, qui se sont produits au Royaume-Uni entre les années 1971 et 1992. Ce travail a permis de déterminer les causes les plus fréquentes d'accidents. 73 incidents sont survenus durant cette période. Parmi ceux-ci, 38 % ont été associés à des opérations courantes sur les citernes (par ex., débordement du réservoir lors du chargement, exposition des tubes de chauffage), 13 % à des activités d'entretien (opérations de soudage), 7 % à des défauts de l'équipement (écrasement des thermocouples ou des indicateurs de niveau), 33 % à l'ignition des vapeurs par des surfaces chauffées (auto-ignition) et 10% à des causes inconnues.

Un nombre important d'accidents a été lié à l'ignition des vapeurs de bitume par des surfaces chaudes. De plus, la contamination du matériel isolant avec des vapeurs de bitume peut conduire à des incendies impliquant les réservoirs.

Par ailleurs, il a été observé que des dépôts de bitume pouvaient entraîner des feux couvants, selon la disponibilité de l'oxygène. Ce phénomène, s'il est maintenu sur une période de temps, pourrait conduire à une diminution de la concentration en oxygène du réservoir et contribuer à des conditions appropriées pour la formation de matériel pyrophorique.

Dans un accident rapporté, un feu s'est produit dans une citerne de stockage, lorsque la concentration d'oxygène dans la phase vapeur a augmenté, à la suite d'une entrée d'air causée par un vent fort ayant bougé l'écoutille. La concentration de sulfure de fer pyrophorique était élevée dans le réservoir.



Figure 1-12 : Incendie dans une citerne de stockage

1.5.7 Incident survenu aux États-Unis (2009)

Une explosion survenue lors du chauffage d'un petit réservoir de bitume sur le toit d'une école a causé la destruction partielle de la toiture de l'école Crittenden Middle School. En plus de créer un trou de 15 m x 6 m sur la toiture, l'explosion a entraîné des blessures sur huit travailleurs. L'explosion est survenue pendant le chauffage du bitume (<http://hamptonroads.com>).

1.5.8 Incident survenu en Nouvelle-Zélande (1998)

Une explosion dans un réservoir statique de bitume de 100 tonnes est survenue en 1998 en Nouvelle-Zélande. L'explosion s'est produite alors que le réservoir était pratiquement vide. Une défaillance du contacteur de niveau a empêché celui-ci d'interrompre le chauffage du bitume, alors que le niveau de bitume dans le réservoir était dangereusement bas, ce qui a entraîné la surchauffe du résidu et l'accumulation de vapeurs de bitume. Le contact entre les vapeurs et une

source d'ignition, ou encore l'auto-ignition des vapeurs, a entraîné une explosion provoquant des dommages considérables au réservoir et aux immeubles. L'enquête a révélé que les jauges de température étaient placées au-dessus de l'interrupteur des éléments chauffants. Ce défaut de conception entraînait une lecture basse de la température dans le cas où le niveau de liquide était en deçà des jauges, et par conséquent une consigne erronée de chauffage, alors que le niveau de bitume était dangereusement bas, entraînant une surchauffe du résidu et une accumulation de vapeurs (<http://www.business.govt.nz/worksafe>).

1.6 Causes des incidents

Les sections précédentes ne sont pas une liste exhaustive des incidents impliquant le bitume, mais servent à illustrer les types d'accidents les plus fréquents et leurs causes correspondantes. Ainsi, la surchauffe du produit, l'accumulation de gaz à l'intérieur des réservoirs, les mauvaises pratiques opérationnelles, et enfin la méconnaissance des propriétés du produit, sont les causes les plus répandues à l'origine de ces incidents.

CHAPITRE 2

PRINCIPES DE COMBUSTION ET D'EXPLOSION

2.1 Le triangle du feu

Pour qu'une explosion survienne, trois éléments doivent être présents : un combustible, de l'oxygène et une source d'ignition ou de chaleur. Aussi, une explosion ne saurait survenir que si la concentration des vapeurs de bitume se situe entre les limites inférieures et supérieures d'explosivité et si le point d'éclair du liquide est atteint.

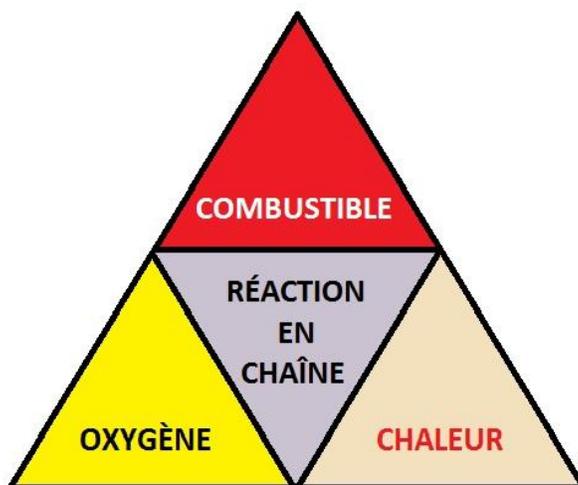


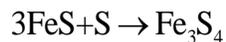
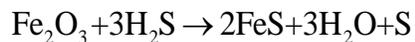
Figure 2-1 : Triangle du feu

Les sections suivantes abordent les concepts de source d'ignition, température d'auto-ignition, point d'éclair et limites d'explosivité.

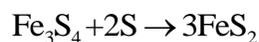
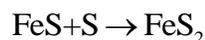
2.2 Sources d'ignition

Les sources d'ignition peuvent être un arc électrique, une étincelle ou une flamme. Dans le cas spécifique des réservoirs de bitume, la décomposition de certains sulfures de fer peut aussi agir de source d'ignition. La présence de composés soufrés dans la phase vapeur du bitume à haute température implique que le sulfure d'hydrogène peut se former dans les espaces confinés, tel que

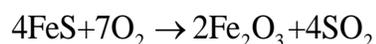
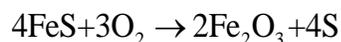
le toit d'un réservoir (Davie et al., 1992). Ce sulfure d'hydrogène peut réagir avec la rouille (oxydes de fer) et conduire au sulfure de fer pyrophorique, selon les réactions suivantes :



Le FeS et Fe_3S_4 peuvent réagir avec le soufre élémentaire pour former la pyrite (FeS_2) et augmenter ainsi la réactivité :



Quand il est exposé à l'air, le FeS peut réagir exo-thermiquement selon les réactions :



L'énergie libérée par ces dernières réactions (7 et 24 kJ/kg respectivement) peut être une source d'ignition. Au Royaume-Uni, les composés soufrés ont été identifiés comme étant à l'origine de plusieurs explosions des réservoirs de bitume. D'après Davie et al. (1992), le sulfure de fer pyrophorique se forme dans l'atmosphère où les concentrations d'oxygène sont inférieures ou égales à 3 %.

2.3 Auto-ignition

La température d'auto-ignition d'une substance est la température minimale à partir de laquelle elle s'enflamme spontanément en l'absence de source d'inflammation externe, telle qu'une flamme ou une étincelle (Bodurtha, 1980). L'augmentation de la température d'un mélange de combustible et d'oxydant (généralement de l'oxygène) peut conduire à une réaction de combustion. Quand la réaction se poursuit, le combustible et l'oxydant sont consommés, et la réaction ralentit. Afin de déterminer la température critique de combustion, une réaction d'ordre zéro est considérée. Le combustible et l'oxydant sont placés dans un réservoir fermé de volume fixe. Les propriétés des fluides sont considérées uniformes dans le volume de contrôle et constantes au cours du temps.

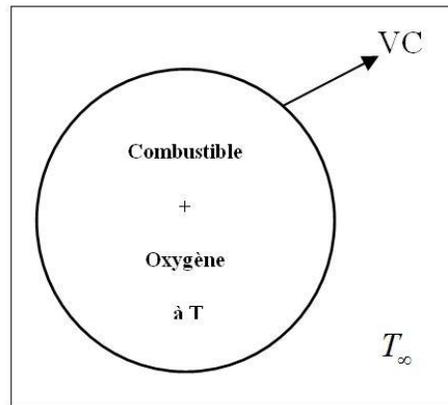


Figure 2-2 : Auto-inflammation dans un système confiné

Le bilan d'énergie pour le système considéré s'écrit:

$$-Q_C + m_F V \Delta h_c = m c_v \frac{dT}{dt}$$

Q_C représente le terme de transmission de chaleur par convection :

$$Q_C = hS(T - T_\infty) \text{ avec } T > T_\infty$$

Où, h est le coefficient de transfert de chaleur par convection, S la surface d'échange, V le volume de combustible, T la température du combustible, T_∞ la température extérieure au système, m_F la masse de combustible et Δh_c la chaleur de réaction.

Le taux d'énergie chimique libéré sera :

$$Q_R = m_F V \Delta h_c$$

Le bilan d'énergie peut alors s'écrire comme suit:

$$Q_R - Q_C = m c_v \frac{dT}{dt}$$

Dans la figure suivante, les deux termes Q_R et Q_L sont représentés en fonction de la température. La réaction chimique est rapportée avec la température selon l'équation d'Arrhenius, tandis que la convection dépend de la surface d'échange de chaleur et de la température extérieure. S'il n'y a pas d'intersection entre les courbes, $Q_R > Q_L$ et $dT/dt > 0$. Dans cette condition, connue comme

une explosion thermique, la température augmente de manière continue, à cause de la différence entre la chaleur libérée par la réaction chimique et la chaleur échangée par convection. Si

$Q_R = Q_L$, alors $dT/dt = 0$, et le système sera en régime permanent. Deux intersections entre les courbes sont possibles dans une réaction d'ordre 0 : le point s et le point u. Le premier est un point de stabilité, tandis que le deuxième est un point d'instabilité. La condition critique est donnée par le point c avec la température critique T_c , connue comme la température d'auto-ignition (Quintiere, 2006).

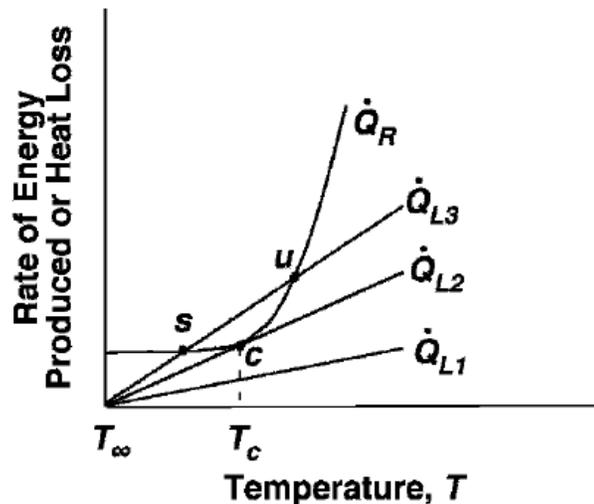


Figure2-3 : Énergie chimique et transfert par convection (Quintiere, 2006)

2.4 Point d'éclair

Le point d'éclair d'un liquide inflammable est la température minimale à laquelle le liquide émet suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant un mélange gazeux inflammable à la pression atmosphérique (Bodurtha, 1980).

Dans une ignition pilotée, la combustion est amorcée par une source d'énergie externe, telle qu'une étincelle, un arc électrique ou une flamme. Le bilan d'énergie peut s'écrire de la même manière que dans le cas précédent :

$$Q_R - Q_C = mc_v \frac{dT}{dt}$$

Mais dans ce cas présent, la perte d'énergie s'écrit comme suit :

$$Q_C = hS(T - T_\infty) - \dot{q}V$$

Où \dot{q} est la chaleur fournie par l'étincelle par unité de volume. La figure 2.3 illustre les courbes Q_R et Q_L :

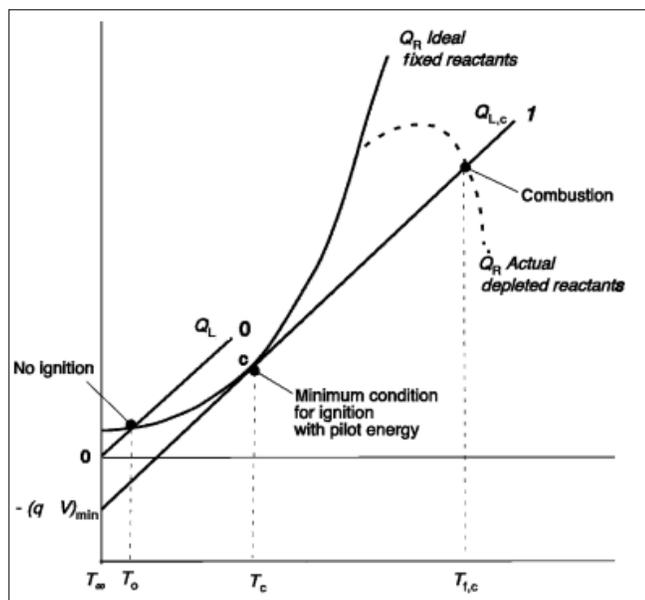


Figure 2-4 : Énergie minimale pour amorcer l'ignition (Quintiere, 2006)

Q_R augmente rapidement avec l'augmentation de T , tel que décrit par l'équation d'Arrhenius. La perte d'énergie Q_L peut être considérée linéaire en fonction de T , avec une valeur initiale à la température ambiante de T_∞ .

Dans la figure 2.3, les réactifs sont fournis en continu, car autrement le feu s'éteindrait une fois les réactifs consommés. La courbe 1 donne la température d'ignition critique et montre deux solutions possibles : T_c et T_{fc} . Près de T_c , le rapport dT/dt est toujours positif puisque $Q_R > Q_L$. Le point c correspond au point d'éclair.

2.5 Limites d'explosivité

La limite inférieure d'explosivité (LIE) est la plus faible concentration d'un gaz ou d'une vapeur dans l'air susceptible de produire un éclair et de s'enflammer en présence d'une source d'inflammation. À une concentration dans l'air inférieure à la LIE, les mélanges de gaz sont trop

pauvres pour brûler. La limite inférieure d'explosivité est exprimée généralement en pourcentage volumique et diminue avec la masse moléculaire. Le point d'éclair déterminé dans un vase fermé est la température à laquelle la concentration d'équilibre d'une vapeur sur un liquide inflammable est égale à la limite inférieure d'explosivité de la vapeur. La limite inférieure d'explosivité peut alors être calculée en déterminant la pression de vapeur au point d'éclair (vase fermé) et en divisant cette valeur par la pression atmosphérique (Bodurtha, 1980).

La limite d'explosivité supérieure est la concentration maximale d'un gaz ou d'une vapeur dans l'air au-dessus de laquelle la flamme ne se propage pas en présence d'une source d'ignition.

La plage de concentrations comprises entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité est connue comme l'intervalle d'inflammabilité. La figure suivante montre l'intervalle d'inflammabilité du méthane.

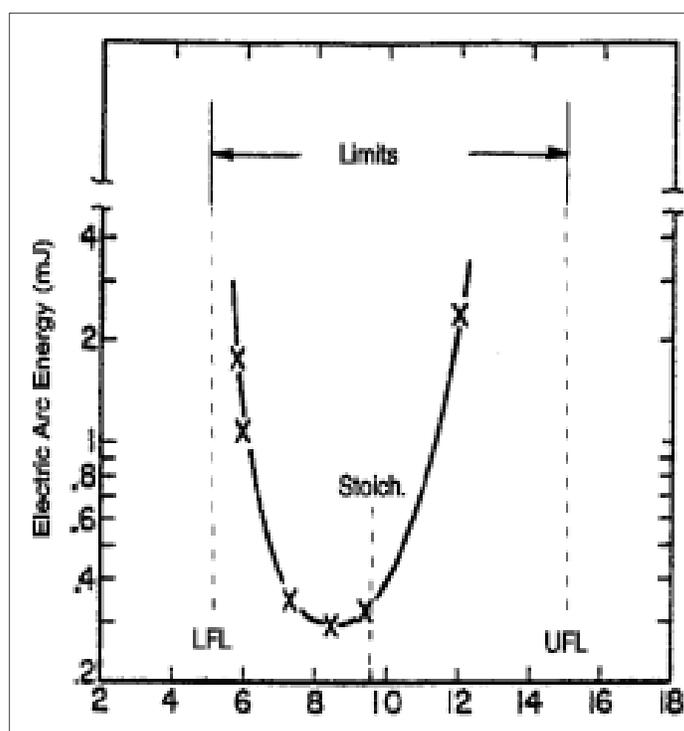


Figure 2-5 : Intervalle d'inflammabilité du méthane (Quintiere, 2006)

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS D'INFLAMMABILITÉ

3.1 Point d'éclair

Un liquide inflammable est capable d'alimenter un feu. Le point d'éclair d'un liquide inflammable est la température minimale à partir de laquelle le liquide émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux inflammable à la pression atmosphérique. Il existe diverses méthodes d'évaluation du point d'éclair et chacune tend à donner des résultats légèrement différents. Les deux méthodes les plus importantes sont la méthode du vase ouvert appelée essai Cleveland et la méthode du vase fermé appelée essai Pensky-Martens. La méthode Cleveland utilise un vase ouvert contenant l'échantillon et simule un contenant ouvert ou un renversement. La méthode Pensky-Martens utilise un vase fermé contenant l'échantillon et simule un environnement fermé, tel qu'un liquide dans une citerne. A cause de la nature des essais, le point d'éclair déterminé par la méthode Pensky-Martens est légèrement inférieur à celui obtenu par la méthode Cleveland.

Le point d'éclair mesure la réponse d'un liquide exposé aux flammes et à la chaleur dans des conditions expérimentales spécifiques. Ces conditions peuvent affecter les mesures du point d'éclair. Le point d'éclair n'est pas une propriété physique du type densité ou viscosité mais une valeur empirique. Le point d'éclair déterminé par une méthode spécifique peut ne pas représenter la température minimale réelle à laquelle un liquide peut émettre des vapeurs inflammables dans une application concrète.

Un résultat positif est indiqué par une brève flamme à la surface du liquide. Au bout de quelques secondes, cette flamme s'éteint par elle-même.

Dans ce travail, les deux méthodes de détermination du point d'éclair ont été utilisées.

3.1.1 Méthode Cleveland

L'équipement est composé d'une cuvette d'essai, d'un four, d'un applicateur de flamme et de supports. Le vase d'essai est rempli d'environ 70 ml de bitume. L'échantillon est chauffé à une vitesse de 5 °C/min. Lorsque la température est d'environ 30 °C en-dessous du point d'éclair attendu (260 °C), une flamme est passée à la surface du liquide. Le point d'éclair est la température la plus basse du liquide à laquelle la flamme provoque l'inflammation des vapeurs de l'échantillon. Les essais ont été réalisés selon la norme ASTM-D-92-1. L'équipement utilisé est montré dans la figure suivante :

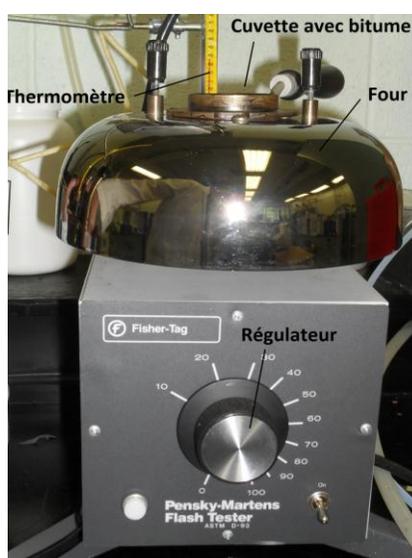


Figure 3-1 : Appareil pour la détermination du point d'éclair (Vase ouvert)

Les valeurs obtenues pour le point d'éclair sont données ci-dessous :

Tableau 3-1 : Point d'éclair -Vase fermé

Essai	Échantillon	Point d'éclair (°C)	Valeur Moyenne (°C)
1	A	318	320
2	A	320	
3	A	321	
4	B	302	300
5	B	299	
6	B	300	

3.1.2 Méthode Pensky-Martens

L'appareil expérimental est composé d'une cuvette d'essai, d'un couvercle avec obturateur, d'un dispositif d'agitation, de la source de chauffage, d'une flamme de propane comme source d'inflammation et d'un thermomètre calibré. Environ 70 ml de bitume sont placés dans la cuvette d'essai munie d'un couvercle. L'échantillon est chauffé à une vitesse de 5 °C/min et agité. Lorsque la température est d'environ 30 °C en-dessous du point d'éclair attendu (260 °C), la source d'allumage est dirigée vers la cuvette à intervalles réguliers, avec interruption simultanée de l'agitation, jusqu'à ce que l'éclair soit détecté. Les essais ont été réalisés selon la norme ASTM-D-93-11. L'équipement utilisé est illustré ci-dessous :

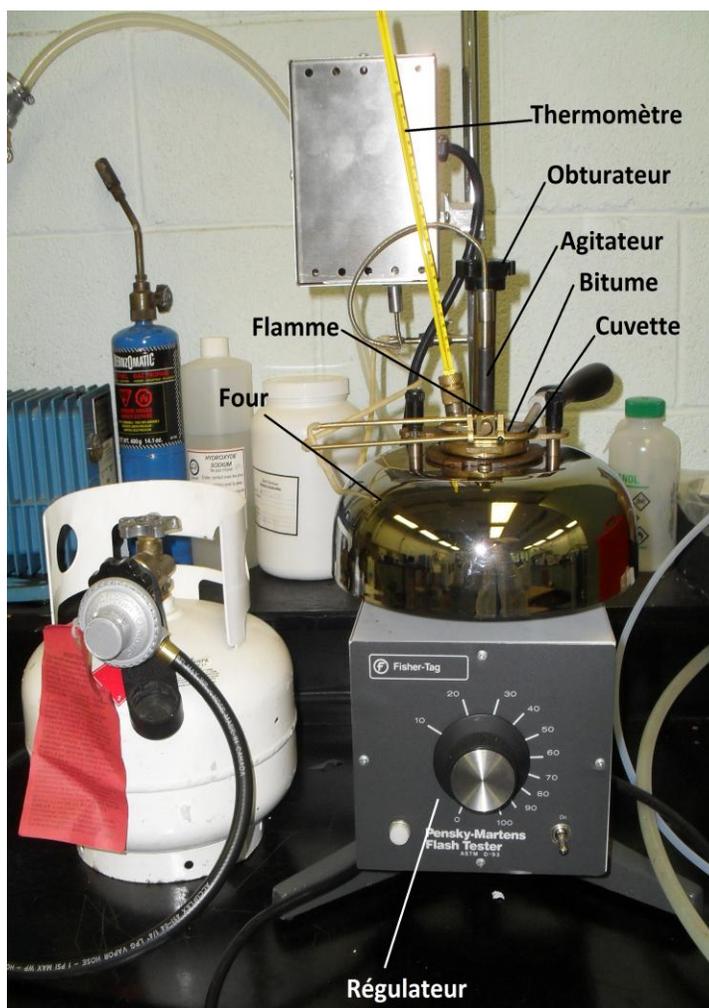


Figure 3-2 : Appareil pour la détermination du point d'éclair

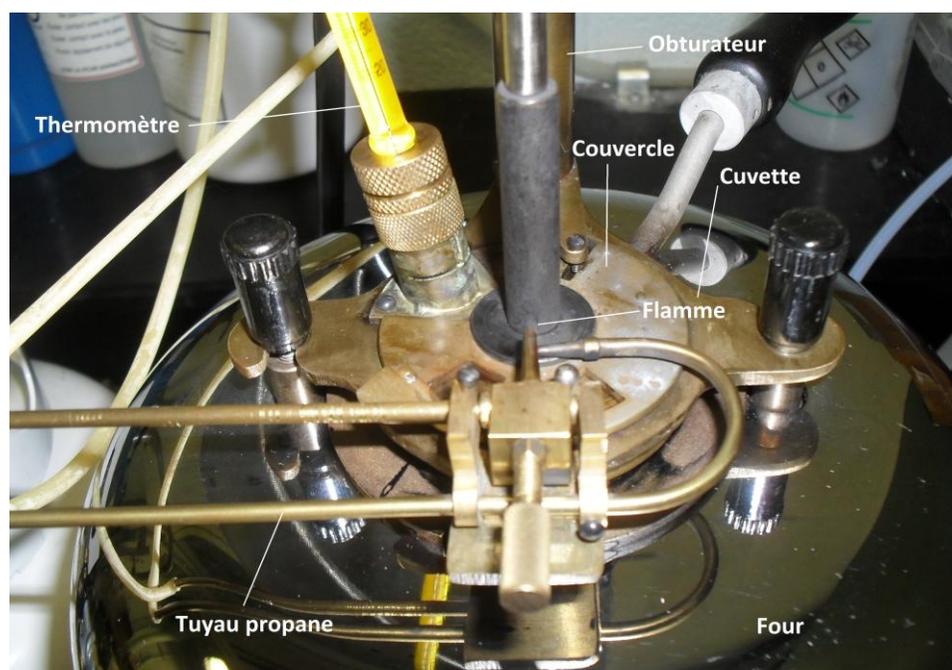


Figure 3-3 : Couvercle avec obturbateur

Les valeurs obtenues pour le point d'éclair sont données ci-dessous :

Essai	Échantillon	Point d'éclair (°C)	Valeur Moyenne (°C)
1	A	309	310
2	A	311	
3	A	310	
4	B	292	291
5	B	290	
6	B	292	

3.2 Température d'auto-inflammation

La température d'auto-inflammation d'une substance est la température minimale à partir de laquelle la substance s'enflamme spontanément dans l'air en l'absence de source d'inflammation externe, telle qu'une flamme ou une étincelle. Cette température est nécessaire pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à la combustion. La température à partir de laquelle un produit chimique est susceptible de s'enflammer diminue à mesure que la pression ou la concentration d'oxygène augmente. La température d'auto-ignition dépend donc des propriétés chimiques et

physiques du matériel, ainsi que de la méthode et de l'appareil employés pour sa détermination. La température d'auto-ignition ne représente pas la température minimale à partir de laquelle un matériel donné s'enflamme spontanément dans l'air dans une application particulière. Le volume et le matériel du contenant utilisé sont particulièrement importants.

3.2.1 Procédé expérimental

L'équipement utilisé pour la détermination de la température d'auto-ignition est composé d'un ballon de quartz à fond sphérique de 500 ml de capacité. Le ballon est couvert d'un film d'aluminium et placé dans un four cylindrique muni d'un système de contrôle de la température. Un thermocouple est inséré dans le ballon afin d'indiquer la température de l'air à l'intérieur, et un autre est placé à l'extérieur du ballon pour indiquer la température de référence pour le système de contrôle de la température. Un échantillon de bitume de 10 g est inséré dans le ballon, puis le four est chauffé jusqu'à une température prédéterminée. Le contenu du ballon est alors surveillé jusqu'à ce qu'il y ait auto-ignition. Celle-ci est indiquée par l'apparition soudaine d'une flamme à l'intérieur du ballon et par une hausse de la température du mélange gazeux. La température minimale interne du ballon à partir de laquelle l'ignition se produit est considérée comme étant la température d'auto-ignition du produit dans l'air à la pression atmosphérique. Les essais ont été réalisés selon la norme ASTM- E659 – 78.

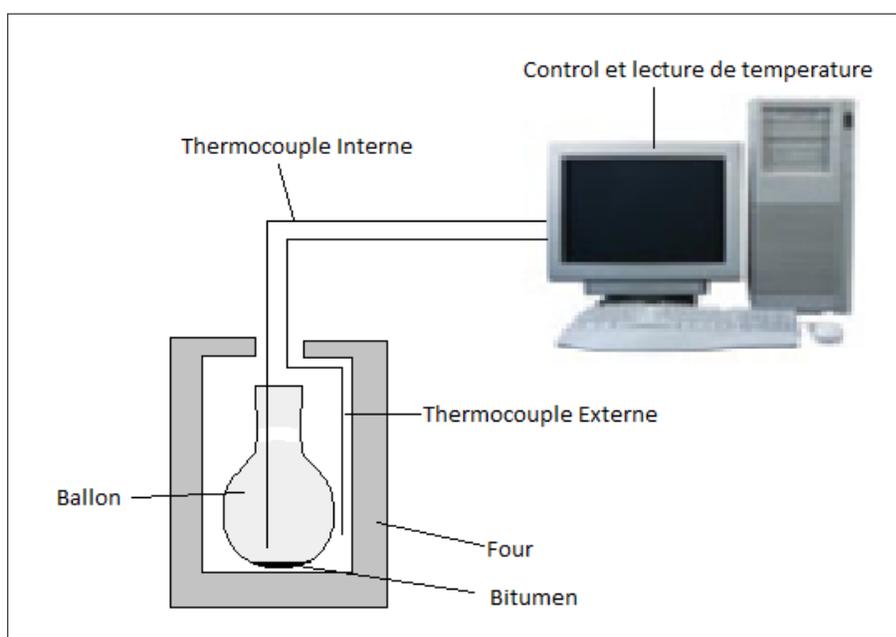


Figure 3-4: Schéma de la température d'auto-ignition

3.2.2 Résultats

Pour chaque température, deux expériences ont été réalisées. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3-3 : Température d'auto-ignition

Expérience	Température	Résultat
1	460	+
2	450	+
3	442	+
4	430	-
5	420	-
6	410	-
7	395	-

Références : + ignition, - pas de ignition

Les résultats indiquent que la température d'auto-ignition du bitume se trouve entre 430 °C et 442 °C. Le système de contrôle de la température utilisé n'a pas permis de détermination plus précise. Cependant, à des fins pratiques, la plage de températures donnée est jugée suffisante pour évaluer les risques associés aux réservoirs mobiles.

3.3 Concentration limite d'oxygène

La concentration limite d'oxygène est la concentration minimale d'oxygène exprimée en pourcentage volumique dans un mélange d'oxygène et d'azote, qui maintient la combustion en présence d'une flamme d'un matériau initialement à la température ambiante dans les conditions expérimentales.

3.3.1 Procédé expérimental

La concentration oxydante (oxygène) minimale qui maintient juste la combustion dans des conditions d'équilibre est mesurée dans l'appareil expérimental. L'appareil consiste en un tube de quartz de 0,25 m de long et de 0,07 m de diamètre. Le tube est placé à l'intérieur d'un four cylindrique muni d'un système de contrôle de la température. Un creuset en porcelaine de 30 ml de capacité est introduit à l'intérieur du tube, à 5 cm de la base du tube. Un thermocouple est

inséré dans le tube juste sur le creuset afin d'indiquer la température de l'air sur l'échantillon et un autre est placé à l'extérieur du tube pour indiquer la température de référence pour le système de contrôle de la température. La base du tube est fermée par de la laine minérale et un tuyau muni d'un diffuseur y est inséré. Ce tuyau est connecté par une T à un tuyau avec un débit d'oxygène et un autre avec un débit d'argon. Les tuyaux d'oxygène et d'argon sont munis de débitmètres pour contrôler la composition du gaz entrant dans le tube de quartz. Les débitmètres ont été calibrés avant les essais. Les expériences ont été réalisées avec un débit volumétrique constant d'argon de $1475 \text{ cm}^3/\text{min}$ et un débit variable d'oxygène. Une fois que la composition du gaz entrant est ajustée à la valeur requise, la partie supérieure du tube est partiellement fermée avec du papier d'aluminium, afin d'assurer l'homogénéité de la composition de gaz à l'intérieur. Ensuite, l'échantillon de 2 g est déposé dans le creuset et la température est augmentée graduellement jusqu'à une valeur déterminée. Dans ces expériences, le point d'éclair dans l'air a été choisi comme température de référence pour évaluer la concentration limite d'oxygène. Une fois que la température de référence est atteinte, une source d'ignition (un allumeur à gaz dans ce cas) est introduite dans le tube et actionnée juste à la surface du bitume dans le creuset. L'apparition d'une flamme à la surface du bitume indique l'ignition du produit. L'équipement utilisé est illustré dans la figure suivante :

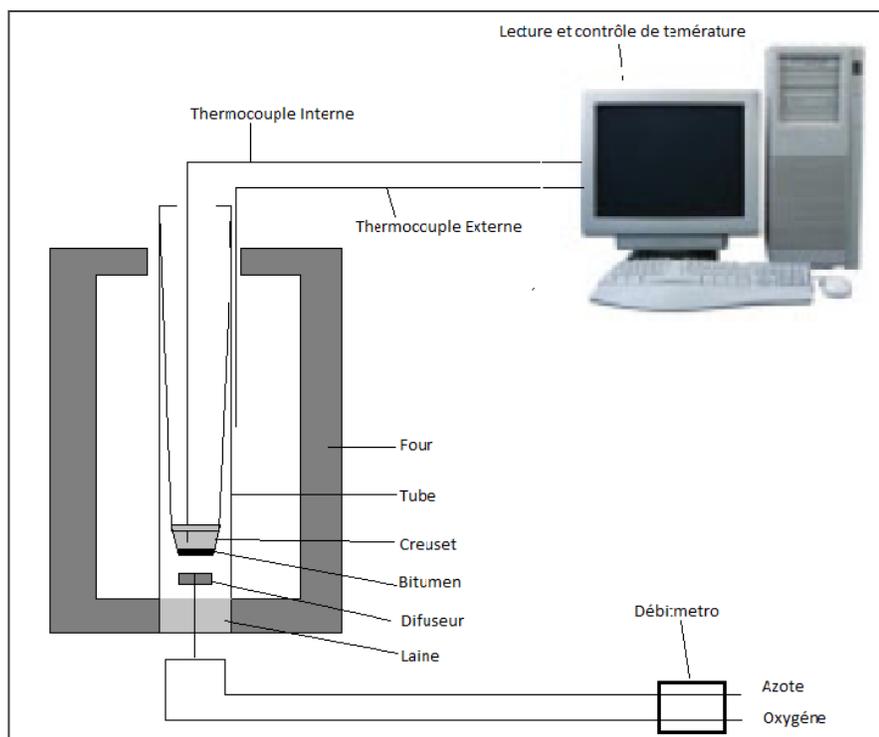


Figure 3-5 : Montage pour la détermination de la limite d'oxygène

La Norme ASTM-G125-00 (Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants) indique la procédure pour la détermination des conditions limites à température ambiante. Dans le cas du bitume, une modification du montage indiqué par cette norme a été faite, en introduisant le tube avec l'échantillon dans un four, afin de déterminer la limite d'oxygène à haute température. Au lieu d'azote, l'argon a été utilisé comme gaz inerte.

3.3.2 Résultats

Deux expériences ont été réalisées pour chaque composition de gaz d'entrée. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3-4 : Limite d'oxygène

Expérience	% Oxygène	Résultat
1	8	-
2	9,9	-
3	12,1	-
4	14,5	-
5	16	-
6	17	+
7	18	+
8	21	+

Références : + ignition, - pas de ignition

Les résultats indiquent que la limite d'oxygène au point d'éclair dans l'air (320 °C) se trouve entre 16 et 17 % d'oxygène. Avec une concentration d'oxygène de 15 %, le point d'éclair déterminé à l'aide du même montage expérimental a une valeur de 340 °C. Pour une concentration d'oxygène de 10 %, l'échantillon ne s'enflamme pas, même à une température de 400 °C.

CHAPITRE 4

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU BITUME

4.1 Présentation de l'article

Ce chapitre consacré à l'étude de la décomposition thermique (pyrolyse) du bitume dans un analyseur thermogravimétrique est constitué de l'article intitulé 'Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis' soumis pour publication à la revue Journal of Fire Sciences.

4.2 Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis

Référence: Misael Cardona, Daria Boffito, Gregory Patience (2014): 'Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis'. Submitted to Journal of Fire Sciences.

4.2.1 Abstract

Bitumen releases aerosols, vapors and gases when heated beyond its softening point due to thermal decomposition. In mobile reservoirs for roofing applications, bitumen is heated to lower its viscosity so that it can be pumped. The temperature in the reservoir is maintained below 240 °C. However, during heating and in the vicinity of the burner, temperatures may approach or exceed 300 °C; fumes generated at this temperature represent a safety hazard. The Cleveland open cup flash point was 320 °C for the bitumen tested in this study and the Pensky-Martens closed cup flash point was 310 °C. Based on thermo-gravimetric analysis, bitumen pyrolysis occurs in three stages. A first fraction (35%) evolves at 250 °C, a second and largest fraction (65%) releases at 350°C and finally a last fraction (5%) at 400 °C, with activation energies of 52 kJ mol⁻¹, 132 kJ mol⁻¹ and 228 kJ mol⁻¹, respectively. Increasing the heating rate shifts the thermo-gravimetric curve towards higher values of temperature and raises the maximum decomposition rate. The shift in the curve is due to heat and mass transfer resistance between the bitumen surface and the inert gas flow. Heat transfer coefficient from the gas phase to the liquid in the crucible equals 10-20 W m⁻² K, based on evaporating a bi-component mixture of glycerine

and isobutanol in a thermogravimetric analyser. These compounds were chosen to model the heat and mass transfer of bitumen.

Keywords: *Thermogravimetric Analysis; Bitumen; Pyrolysis; Kinetics; Diffusion; Flash Point*

4.2.2 Introduction

Bitumen is a black, viscous and complex mixture mostly composed of hydrocarbons and a small quantity of structurally analogous heterocyclic compounds. Its chemical composition is described according to its proportion of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA fractions)¹. Because of its binding and waterproofing characteristics, bitumen is primarily used in road construction and roofing applications. The Mesopotamians were known to use asphalt to waterproof tanks and temple baths. At ambient temperature, bitumen is a flexible solid. Temperatures above 140°C reduce its viscosity sufficiently to facilitate transportation and handling. Lesueur et al² published an exhaustive study on bitumen composition, properties and rheological characteristics. They adopted a colloidal model in which the solid particles (the asphaltenes) are dispersed in an oily liquid matrix (the maltenes) at the nanometric level. Michalica et al³ studied the relationship between chemical and rheological properties. They concluded that the molecular weight and especially the polarity of the bitumen compounds plays an important role in determining the bitumen's physical behavior. In roofing applications, the effluent of a propane burner circulates in coils immersed in the bitumen. Locally, the temperature around the coils can exceed the flash point of >260 °C⁴. The temperature of the coils may cause thermo-oxidative decomposition, which represents a safety hazard, in particular when reservoirs are open to atmosphere.

Thermal analysis techniques to study the pyrolysis/oxidation of fossil fuels are well known. Kök et al^{5, 6} studied the oxidative decomposition of crude oil in a limestone matrix and identified three distinct reaction steps: low-temperature oxidation (LTO), fuel deposition (FD) and high-temperature oxidation (HTO). Murugan et al⁷ report a two-stage thermal decomposition for the pyrolysis of Athabasca bitumen. They also found considerable differences in the activation energy corresponding to each stage. Park et al⁸ pyrolyzed Alberta oil sand and reported similar results. According to Benbouzid et al⁹, bitumen with a 40/50 and 20/30 penetration grade,

decompose in one and two stages, respectively. Also Gong et al¹⁰ agree on a two-stage mechanism to describe bitumen pyrolysis.

Sonibare et al¹¹ studied the thermo-oxidative decomposition of Nigerian oil sands bitumen in air. They propose a three-stage decomposition mechanism: LTO, FD and HTO. Hassan et al¹² report a decrease in the activation energy with an increase in the oxygen concentration.

Other studies have focused on the diffusional effects in thermogravimetry. Ollero et al¹³, Gomez-Barea et al¹⁴ and Jess et al¹⁵ derived the kinetics of gasification by TGA and included diffusional mass transfer. Ebrahimpur et al¹⁶ studied the diffusional effects of the oxidation of SiC powders by TGA. Surov¹⁷ and Price¹⁸ concentrate on the application of thermogravimetric techniques for determining the saturated vapor pressure of pure organic compounds.

Also, non-thermo gravimetric analyses were used to study the kinetics of the thermo-oxidative decomposition of heavy oils and bitumen. These techniques are useful to evaluate the potential of in situ combustion and thermal recovery process to produce oil. Effluent gas analysis techniques are also useful to derive the reaction kinetics. Moore¹⁹ used a ramped-temperature oxidation apparatus to study the oxidation behavior of Athabasca oil sand bitumen. Belgrave²⁰ reports a study on the kinetics of aquathermolysis of bitumen and Albertan heavy oils deposits and derive a kinetic model considering the individual first-order reactions of coke and asphaltenes (ASPH), heavy oil (HO), light oil (LO) and gas components.

Roofing applications have particular safety risks, and fatalities have occurred due to explosions resulting when the bitumen vapours mixed with air. We have evaluated the apparent kinetics of bitumen thermal decomposition by TGA. The mass change in the TGA depends on heating rate, which indicates that mass transfer may be a rate limiting step. To assess the mass transfer phenomena, coincidentally with the bitumen TGA tests, we have studied the mass evolution of a bi-component mixture - glycerine and isobutanol.

4.2.3 Experimental

4.2.3.1 Materials

Bitumar Montreal manufactured the roofing bitumen used in this work in compliance with ASTM-D312²¹. Its softening point varied from 57°C to 107°C, its penetration from 12 to 60 (100 g / 5 s / 0,1 mm). The density was 962 kg m⁻³ at 160 °C and 936 kg m⁻³ at 220 °C. The viscosity was 16,2 Pa·s at 140 °C and 1.19 Pa·s at 180 °C.

The glycerine and isobutanol (>99,5 %, Sigma Aldrich) were used without any further purification or processing. The density of the glycerine is 1250 kg m⁻³. The boiling points of glycerine and isobutanol are 286 °C and 108°C at 1 atm, respectively.

4.2.3.2 Thermogravimetric Analysis

A TA-Q5000 thermogravimetric analyzer recorded the TG curves of 5 mg of bitumen from 20 to 600°C at a rate of 5, 10, 20 and 30 °C min⁻¹ under 75 ml min⁻¹ nitrogen. The liquid samples were loaded to a 100 µl platinum crucible. A Platinel II thermocouple placed 2 mm above the sample pan measured the temperature. The balance mechanism has a resolution of 0.1 µg and accuracy >± 0,1 %.

Evaporation experiments were carried out with pure glycerine or a 50 %_{wt}/50 %_{wt} mixture of glycerine/isobutanol (Table 4-1).

Table 4-1: Experimental conditions of the evaporation tests.

Experiment	Material	Mass Sample mg	Heating Rate °C min ⁻¹	Gas Flow ml min ⁻¹
1a	glycerine	15	5	25
1b	glycerine + isobutanol			
2a	glycerine	30	5	25
2b	glycerine + isobutanol			
3a	glycerine	15	5	100
3b	glycerine + isobutanol			
4a	glycerine	30	5	100
4b	glycerine + isobutanol			
5a	glycerine	15	20	100
5b	glycerine + isobutanol			
6a	glycerine	30	20	100
6b	glycerine + isobutanol			

4.2.3.3 Flash Point

The flash point temperature of bitumen was measured according to the Cleveland open cup test and the Pensky-Martens closed cup test.

Cleveland Open cup test

The equipment consisted of a 100 ml cup, heating plate and an ignition source (propane flame). Approximately, 70 ml of bitumen was heated at a rate of 5 °C min⁻¹. When the temperature reached 230 °C – 30°C below the expected flash point, the flame was directed at the cup until a flash was detected. The temperature read on the thermometer at the moment of the first flash is reported as the flash point temperature.

Pensky-Martens Closed cup test

The test apparatus consisted of a 100 ml cup, cover and shutter, heat plate with stirrer a propane flame, and a thermometer. Approximately 70 ml of bitumen was heated at a rate of 5 °C min⁻¹ while stirring. Starting from 30 °C below the expected flash point (260 °C), the ignition source was directed into the test cup at 10 s intervals and the stirring stopped, until a flash was detected.

The experimental procedures and dimensions of the equipment are described in ASTM-D92-11²² and ASTM-D93-11²³.

4.2.3.4 Modeling

4.2.3.5 Kinetics of bitumen Pyrolysis

The apparent kinetic parameters of bitumen pyrolysis were derived from the thermogravimetric tests, based on the following simplified process:



In thermogravimetry, the expression of the rate of a chemical reaction as a function of the degree of conversion is as follows:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (1)$$

where k depends on the temperature and $f(\alpha)$ is some function of the degree of conversion α .

If the reaction occurs in three stages:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} + \frac{d\alpha_3}{dt} \quad (2)$$

Where the subscripts 1, 2 and 3 represent the first, second and third stage respectively and $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$

Considering that the sample is composed of three fractions, ω_1 , ω_2 and ω_3 , the equation (2) can be written as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \omega_1 k_1 f(\alpha_1) + \omega_2 k_2 f(\alpha_2) + (1 - \omega_1 - \omega_2) k_3 f(\alpha_3) \quad (3)$$

where ω_i is the relative weight of an individual decomposition stage and $\sum \omega_i = 1$

Assuming that the decomposition rate $f(\alpha_i)$, is proportional to the mass of sample in the crucible, we have:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1-\alpha_i) \quad (4)$$

and :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \omega_1 k_1(1-\alpha_1) + \omega_2 k_2(1-\alpha_2) + (1-\omega_1-\omega_2) k_3(1-\alpha_3) \quad (5)$$

The Arrhenius equation expresses the temperature dependence on the rate of reaction.

$$k_i = k_{0_i} \exp\left[\frac{-E_{ai}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0i}}\right)\right] \quad (6)$$

where k_{0_i} is the reaction rate of stage i at the reference temperature T_{0i} (523.15 K , 623.15 and 773.15 K for the 1st , 2nd and 3th stage, respectively), E_{ai} is the activation energy of stage i , T is the temperature of bitumen and R is the gas constant.

The conversion is calculated according to:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (7)$$

where m_0 , m_i and m_f are the initial, instantaneous and final mass of the sample.

4.2.3.6 Temperature correction

In the TGA, the crucible with the sample is located in a heated furnace and a thermocouple is placed at 2 mm above the sample. The volatilization of bitumen with time should depend solely on its temperature. However, the TGA curve changes with the temperature ramp. This implies that the temperature of the bitumen in the crucible varies with operating conditions. Ideally, the effects of heat and mass transfer in the experiments could be evaluated by a macroscopic energy

and mass balances. However, the resolution of these balances requires a detailed knowledge of the physical-chemical properties of bitumen and their variation with temperature. To account for the heat and mass transfer effects, a temperature correction factor (ΔT) was introduced, which depends on the heating rate.

$$\Delta T = a(\Delta T_G / \Delta t)^b \quad (8)$$

and

$$T = T_G + \Delta T \quad (9)$$

Where ΔT is the correction factor, $(\Delta T_G / \Delta t)$ is the heating rate and a and b are constants. T is the temperature of the sample and T_G is the gas temperature (measured by the thermocouple).

The differential equation (5) coupled to the equations (6) to (9) were solved by applying the Runge–Kutta fourth-order method with a step size of 0,5 s and the model was fit simultaneously to the four data sets corresponding to the different heating rates. With these assumptions the parameters, were derived by minimizing the square of the difference between experimental and model values.

4.2.3.7 Evaporation of pure compounds

To demonstrate the effect of operating conditions on the heat and mass transfer rates, TGA experiments were conducted with a 50 %_{wt} mixture of glycerine and isobutanol, whose thermodynamic properties are known. Glycerine boils at 290 °C (representing the heavy fractions of the bitumen) and isobutanol boils at 108 °C (representing the more volatile fraction). Initially, six experiments were made with glycerine at two levels for the mass charged to the crucible, the nitrogen volumetric flow rate and the temperature ramp (Table 4-1).

We combined heat and mass balances to derive a model for the evaporation experiments. The model contains a correction for the temperature of the sample in the crucible, which does not equal the temperature of the thermocouple, but is lower. The lag is due to heat and mass transfer between the surface of the glycerine and the flowing nitrogen stream. Nitrogen transfers heat to the surface of the sample in the crucible. As the glycerine evaporates, the surface cools.

The rate of change of mass in the crucible is the sum of glycerine and isobutanol evaporation rates:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_G}{dt} + \frac{dm_B}{dt} \quad (10)$$

Where $\frac{dm_G}{dt}$ and $\frac{dm_B}{dt}$ are the fluxes of glycerine and isobutanol, respectively.

We can consider that the variation of mass of each compound is proportional to its vapor pressure:

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_{gi} \times P_{vi} \quad (11)$$

where k_{gi} is the mass transfer coefficient and P_{vi} is the vapor pressure of compound i .

The Antoine expression gives the vapor pressure of the components:

$$\log(P_{vi}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (12)$$

Where A_i, B_i and C_i are known constants. For glycerin, $A=3,9373$; $B=1411,531$; $C=200,566$ and for isobutanol, $A=4,4006$; $B=1260,453$ and $C=-92,588$.

4.2.3.8 Heat Transfer Effects

A macroscopic energy balance applies to the sample:

$$\overline{C_p} \times m \frac{dT}{dt} = \left[\frac{dm_G}{dt} \Delta H_{VG} + \frac{dm_B}{dt} \Delta H_{VB} \right] - h_0 A(T - T_G) \quad (13)$$

Where, $\overline{C_p}$ is the average heat capacity of the liquid phase in the crucible, ΔH_{VG} and ΔH_{VB} are the heats of evaporation of glycerine and isobutanol, respectively, m is the instantaneous mass in the crucible, A is the exposed surface of the bitumen, h is the heat transfer coefficient, T_G is the gas temperature (measured by the thermocouple) and T is the sample temperature.

The driving force is the temperature differential between the gas and the liquid. The macroscopic energy balance includes the product of the change in mass and the enthalpy of vaporization for glycerine and isobutanol, the product of the change in temperature and the heat capacity of the liquid phase remaining in the crucible and, finally, the heat transfer rate between the gas and liquid. Forced convection heat transfer between fluids and solids are often characterized by non-dimensional numbers such as the Nusselt number ($N_{Nu} = h_o k/D$), the Graetz number ($N_{Gz} = \rho Q C_p/k/L$), the Prandtl number ($N_{Pr} = C_p \mu/k$) and the Grashof number ($N_{Gr} = D^3 \rho^2 \beta g \Delta T/\mu^2$). In natural convection between a single horizontal tube and fluid, for example, N_{Nu} is correlated with the product of N_{Gr} and N_{Pr} to the power $1/4$ power. These expressions describe standard Chemical Engineering unit operations running at steady state. The TGA is a transient operation in which the temperature changes continuously and thus all the physico-chemical properties – viscosity, density, and heat capacity – also change continuously. To account for the change in weight with the nitrogen flow rate, we multiplied the mass transfer coefficient, k_g , and the heat transfer coefficient, h_o , by Q to the power of an exponent “c”.

The heat and mass transfer equations were expressed in finite difference form as a set of algebraic equations with an explicit time step,

$$\frac{m^{k+1} - m^k}{\Delta t} = -\sum_i k_{g_i} Q^c \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^k - C_i}\right) \quad (14)$$

$$\frac{(m C_p T)^{k+1} - (m C_p T)^k}{\Delta t} = \sum_i \left(\frac{m_i^{k+1} - m_i^k}{\Delta t} \Delta H_{vi} \right) - h_o Q^c A (T^k - T_{N2}^k) \quad (15)$$

We estimated the parameters, k_g , h_o , and c by minimizing the following objective function, where R^2 is the coefficient of determination:

$$\Phi = 1 - R_m^2 \quad (16)$$

where,

$$R_m^2 = 1 - \frac{\sum (m_{calc} - m_{exp})^2}{\sum (m_{exp} - m_{exp})^2} \quad (17)$$

4.2.4 Results and Discussions

4.2.4.1 Bitumen pyrolysis

Increasing the temperature ramp from 5 to 10 to 20 and finally 30 °C min⁻¹ (in nitrogen) shifts the thermogravimetric (TG) curves towards higher temperature (Figure 4-1): a greater fraction of the bitumen loaded in the crucible remains for the same temperature. However, at the final temperature (600 °C) the percent mass loss was 80 %_{wt}, independent of the heating rate. This observation suggests that all the volatile matter was released by the time this temperature was achieved, leaving a constant percentage of solid residues. The differential thermogravimetric curves (DTG) demonstrate this effect more clearly – the temperature at which the peak reaches a maximum increases from 405 °C at a ramp of 5 °C min⁻¹ to 420 °C at a ramp of 10 °C min⁻¹, 430 °C at a ramp of 20 °C min⁻¹ and finally 440 °C at a ramp of 30 °C min⁻¹. Two shoulders are present (the one at the highest temperature is almost imperceptible) in the differential thermogravimetric curves at every heat rate implying that bitumen thermally decomposes/evaporates/reacts in three stages. The first stage, at which the maximum peak temperature is around 250 °C, might be related to the volatilization of the lightest hydrocarbon fractions. The second stage from below 350 °C could represent pyrolysis, at the third stage, which represents a small fraction of bitumen, around 450°C. At a heating rate of 5 °C min⁻¹, the first shoulder is more defined whereas the second one is more observable at higher heating rates. This artifact together with the shift in the maximum peak heights indicates that heat and mass transfer rates change with the temperature ramp.

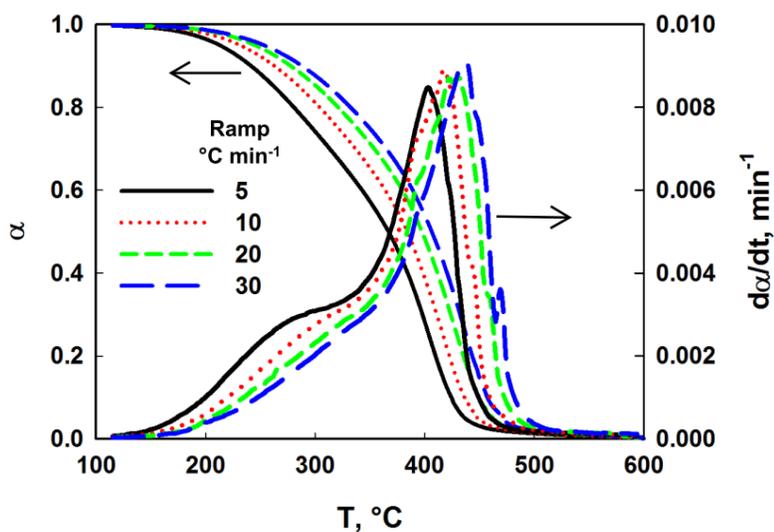


Figure 4-1: TG and DTG curves for bitumen pyrolysis

The differential equation (5) coupled to the equations (6) to (9) can be applied to a single data test with a constant heating rate. However, model fitting based on a single heating rate are considered to be unreliable²⁴. In effect, the model was fit to the data corresponding to the heating rate of 10°C/min ($R^2=0,995$) and the fitting parameters evaluated in this way applied to the ensemble of tests (5°C/min, 20°C/min and 30°C/min). Clearly, the model is incapable of accounting for the change in mass as a function of time for the whole of tests (Figure 4-2).

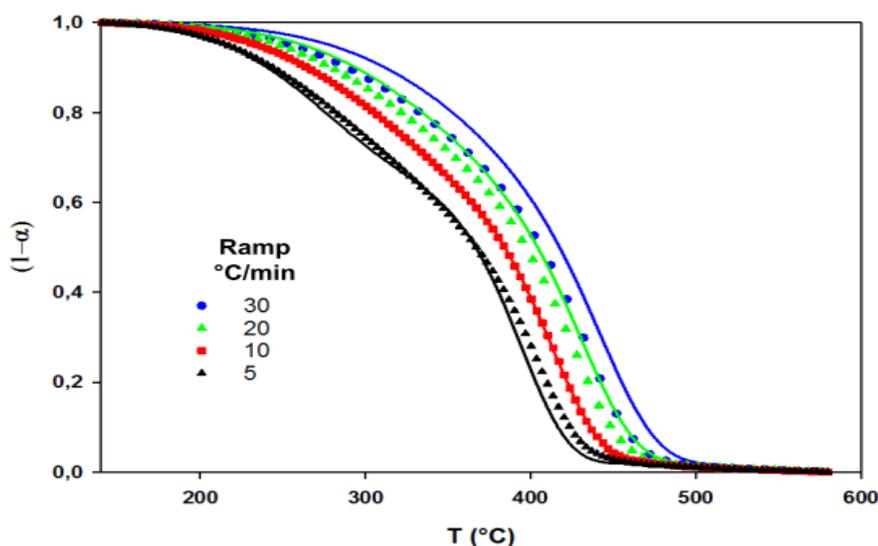


Figure 4-2: Model based on a single data test vs Experimental data for bitumen pyrolysis

The TG model curves for 30°C/min and 20°C/min are shifted toward the right versus the corresponding experimental data. The model curve is shifted slightly to the left for the experimental data measured at 5°C. The difference in mass loss rate may be due to the heat and mass transfer effects in the crucible. Also, different kinetic parameters are found for each heating rate tested.

For these reasons, the kinetic parameters were derived by fitting simultaneously the experimental data to the model (Table 4-2). The fit was excellent for the four heating rates tested, with correlation coefficients of 0,99 (Figure 4-3). The evaluated kinetic parameters are independent of heating rates for the three decomposition stages. Although, the Arrhenius parameters should be, theoretically, independent of operating conditions, variations have been reported when the heating rate is changed²⁵. This variation could be attributed to heat or mass transfer phenomena

or a combination of both. Several papers have been published with distinct kinetic constants at different heating rates using thermogravimetric analysis. In this paper, the apparent kinetic parameters could be considered a combination of intrinsic kinetics and diffusion phenomena (heat and mass). The model estimates an average temperature difference between the gas and the sample in the crucible of 15°C, 22°C, 31°C and 37°C for heating rates of 5°C min⁻¹, 10°C min⁻¹, 20°C min⁻¹ and 5°C min⁻¹ respectively. The lightest fraction, corresponding to the first peak in the thermogravimetric curve, represents 35%_{wt} of the bitumen, the middle fraction 60%_{wt} and the heaviest fraction 5%_{wt}.

Table 4-2 : Bitumen pyrolysis parameters

Heating Rate °C min ⁻¹	First Stage		Second Stage		Third Stage		ω_1	ω_2	ω_3	a	b	R ²
	k ₀₁ min ⁻¹	k ₀₂ min ⁻¹	k ₀₃ min ⁻¹	E _{a1} J/mol	E _{a2} J/mol	E _{a3} J/mol						
5	0,624	0,241	0,670	53000	132000	228000	0,35	0,60	0,05	6,9	0,5	0,9997
10	0,624	0,241	0,670	53000	132000	228000	0,35	0,60	0,05	6,9	0,5	0,9998
20	0,624	0,241	0,670	53000	132000	228000	0,35	0,60	0,05	6,9	0,5	0,9999
30	0,624	0,241	0,670	53000	132000	228000	0,35	0,60	0,05	6,9	0,5	0,9999

Figure 4-3 and 4-4 compare the experimental data for thermal decomposition at the four heating rates and the models predictions based on the parameters in Table 4-2. Figure 4-3 shows all the temperature interval while figure 4-4 display the comportment at high temperature (T>400°C). It can be seen that the model performs excellently , even at high temperatures.

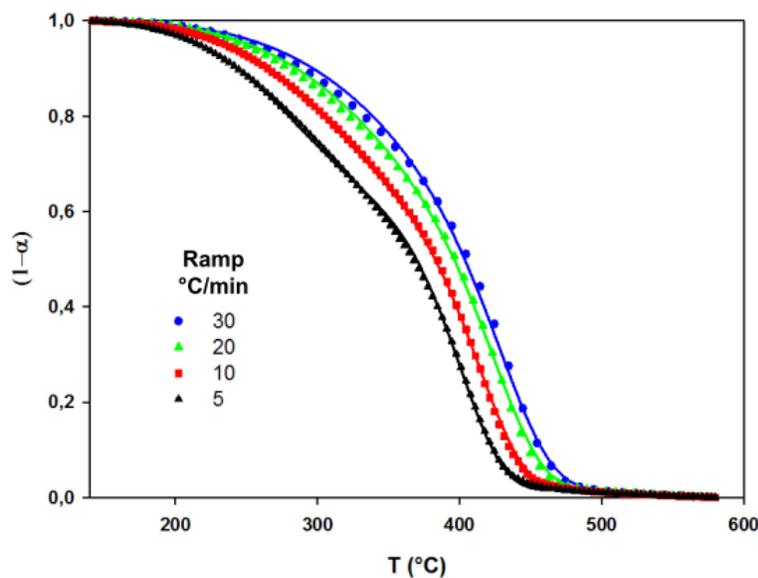


Figure 4-3. Model vs. Experimental data for bitumen pyrolysis

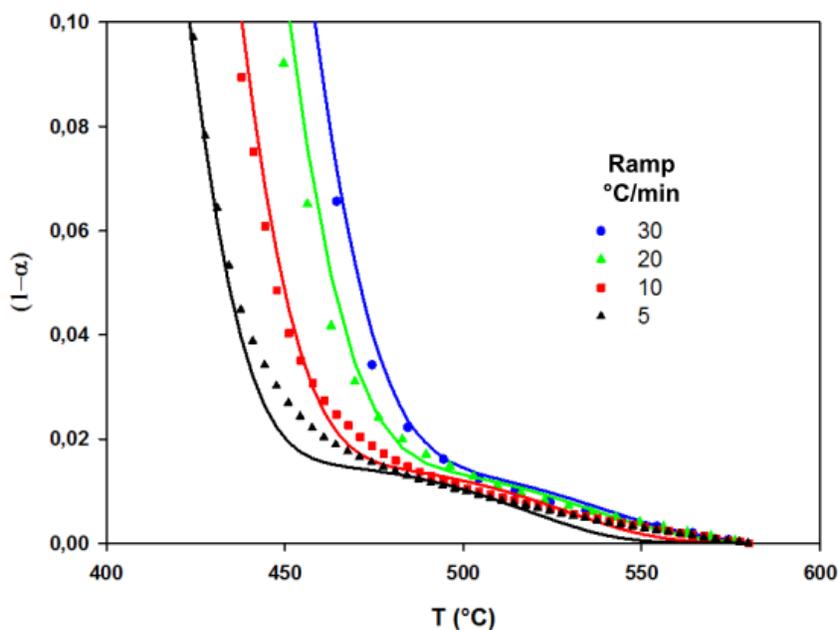


Figure 4-4. Model vs. Experimental data for bitumen pyrolysis at high temperature

4.2.4.2 Glycerine Evaporation

The TGA curve shifts towards the right by 20°C when the mass of glycerine charged to the crucible doubles from 15 mg to 30 mg (Figure 4-5). More energy is required to evaporate the glycerine but either the heat capacity of the nitrogen is insufficient to evaporate the glycerine or the rate of evaporation is limited by mass transfer.

For the experiments with the same mass of glycerin, decreasing the volumetric flow rate from 100 ml min⁻¹ to 20 ml min⁻¹ shifts the TG curve to the right by 10°C to 15 °C. The same two phenomena contribute to the change in the weight loss rate: The higher flow rate of nitrogen may reduce the boundary layer between the nitrogen-glycerine interface, thus increasing the heat and mass transfer rate. In addition, by reducing the flow rate, the enthalpy of the nitrogen stream is lower, thus lowering the heating rate of the glycerin.

Increasing the heating rate from 5°C min⁻¹ to 20°C min⁻¹ (at a constant volumetric flow rate of nitrogen of 100 ml min⁻¹) has the greatest impact on the TG curves. Again, the curves shift to the right by 35 °C with an initial mass of 15 mg in the crucible and over 50 °C with 30 mg charged to the crucible.

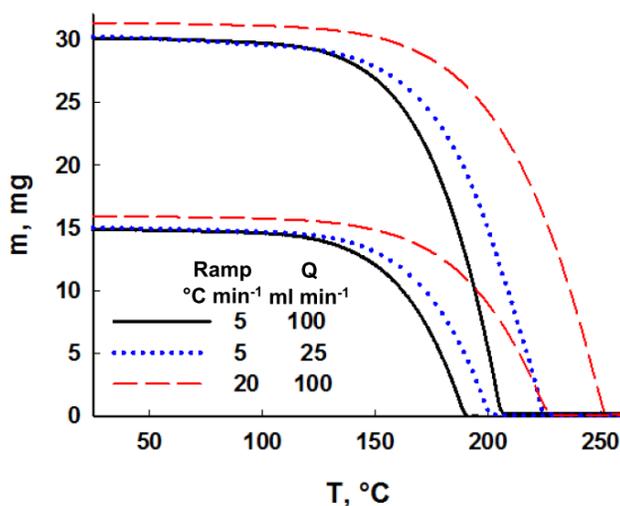


Figure 4-5: TG curve for glycerine evaporation

The fit between the experimentally measured change in mass with time and the calculated value is excellent for all six tests with a coefficient of determination greater than 0.988 (Table 4-3). During the first 20 minutes, the calculated sample temperature is close to the thermocouple reading (Figure 4-6). As the evaporation rate of glycerine increases, the deviation between the calculated temperature and sample temperature increases. The highest deviation between the thermocouple and estimated temperature occurs when all of the glycerine has evaporated. For the test conducted at a flow rate of 25 ml min⁻¹, 30 mg of glycerine and at 5 °C min⁻¹ temperature ramp, the differential temperature at the end of the cycle was 50 °C. The temperature differential was about 80 °C for the test at a flow rate of 100 ml min⁻¹, 30 mg of glycerine and a temperature ramp of 20 °C min⁻¹ (Figure 4-6).

The best fit value for heat transfer coefficient was 15 W m⁻² K⁻¹. The best fit value of the exponent related to the volumetric flow rate is 0,27 (Table 4-3).

Table 4-3 : Glycerine evaporation parameters

Q _{N2}	Heating Rate	m	Fitted Parameters			
			k _g	h _o	c	R ²
ml min ⁻¹	°C min ⁻¹	mg	Eq. 11	Eq. 13	Eq. 15	
25	5	15	4,8 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,990
25	5	30	5,2 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,992
100	5	15	4,7 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,991
100	5	30	5,0 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,993
100	20	15	5,3 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,990
100	20	30	5,3 × 10 ⁻⁶	15	0,27	0,988

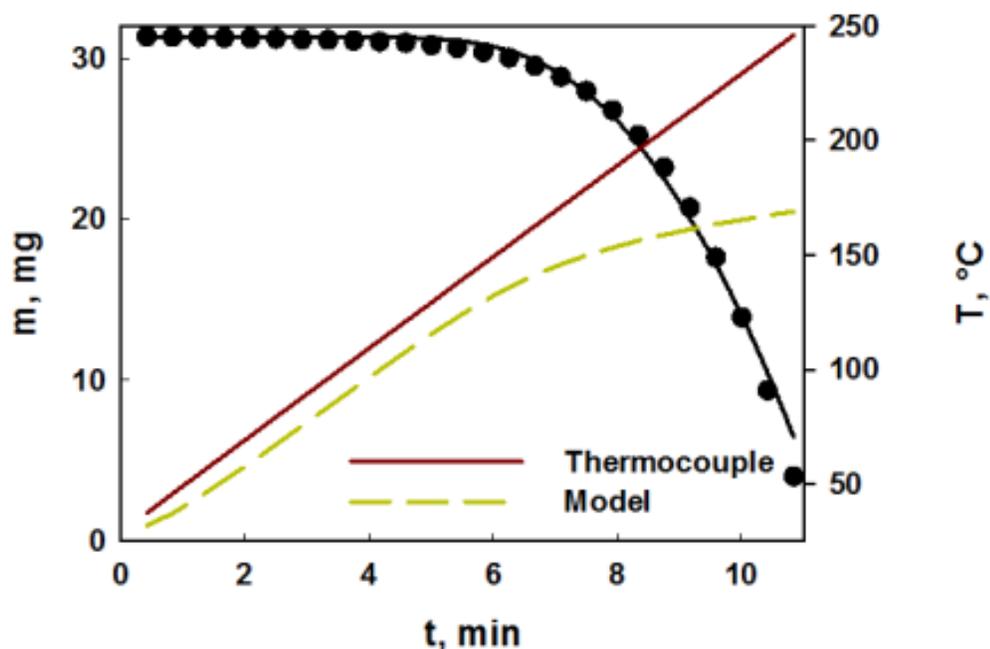


Figure 4-6. Experimental vs model curves for glycerine evaporation

4.2.4.3 Glycerine-Isobutanol Evaporation

The TG curves of the glycerine-isobutanol (50 %_{wt}) mixture exhibit two distinct regimes attributable to the evaporation of each compound (Figure 4-7).

The same values of the heat transfer coefficient and the exponent of the volumetric flow rate of nitrogen found for glycerine were used to fit the data. As well as for glycerin, the TG curves shift to the right when increasing the sample mass charged to the crucible, decreasing the volumetric flow rate or increasing the temperature ramp. A compound with a boiling point closer to that of glycerine would be preferable to model more closely the bitumen sample. The three phases of the weight loss of bitumen in the TGA overlap, whereas there is no overlap of the TG curves of the glycerin-isobutanol mixture. However, glycerine has physical properties more similar to bitumen (i.e. similar boiling points) than the mixture glycerin-isobutanol: the two phases of the weight loss of bitumen overlap in the TGA, similarly to glycerin, whereas there is no overlap of the TG curves of the glycerin-isobutanol mixture.

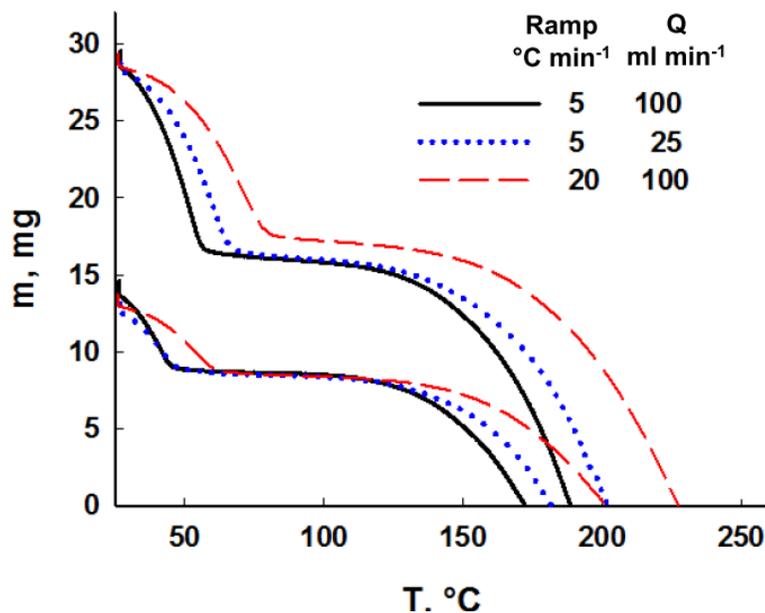


Figure 4-7. TG curves for glycerine/isobutanol evaporation

The coefficients of determination are all above 0,989 (Table 4-4). The mass transfer coefficients for glycerine evaporation are four times those of isobutanol evaporation. This may be explained considering that isobutanol evaporates at lower temperatures ($T < 108^{\circ}\text{C}$) than glycerine ($T < 290^{\circ}\text{C}$). As the nitrogen temperature increases, the gas velocity through the sample also increases, due to gas expansion. Therefore, in a bi-component mixture, the least volatile substance evaporates at a higher gas velocity and Reynolds number. A high Reynolds number promotes the mass transfer by reducing the thickness of the boundary layer. Additionally, the diffusivity of vapors in gases increases with temperature, contributing to the mass transfer in the high-temperature process. Convective mass transfer coefficients are characterized by empirical equations relating Sherwood ($Sh = kgd/D$), Reynolds ($Re = \rho u d / \mu$) and Schmidt ($Sc = \mu / \rho D$) numbers. These expressions, of the general form $Sh = \phi Re^{\alpha} Sc^{\delta}$, evince mathematically the dependence between the mass transfer coefficient and gas velocity.

Table 4-4. Isobutanol evaporation parameters

Q_{N_2}	Heating Rate	m	Fitted Parameters			
			k_{go}	h_o	c	R^2
ml min ⁻¹	°C min ⁻¹	mg	Eq. 11	Eq. 13	Eq. 15	
25	5	15	$1,1 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,990
25	5	30	$1,3 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,992
100	5	15	$1,2 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,990
100	5	30	$1,3 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,989
100	20	15	$1,4 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,991
100	20	30	$1,3 \times 10^{-6}$	15	0,27	0,989

The TGA curves derived from the model fit the experimental values very well (Figure 4-8). The calculated temperature deviates from the thermocouple reading at the point where the evaporation of isobutanol and glycerine is highest.

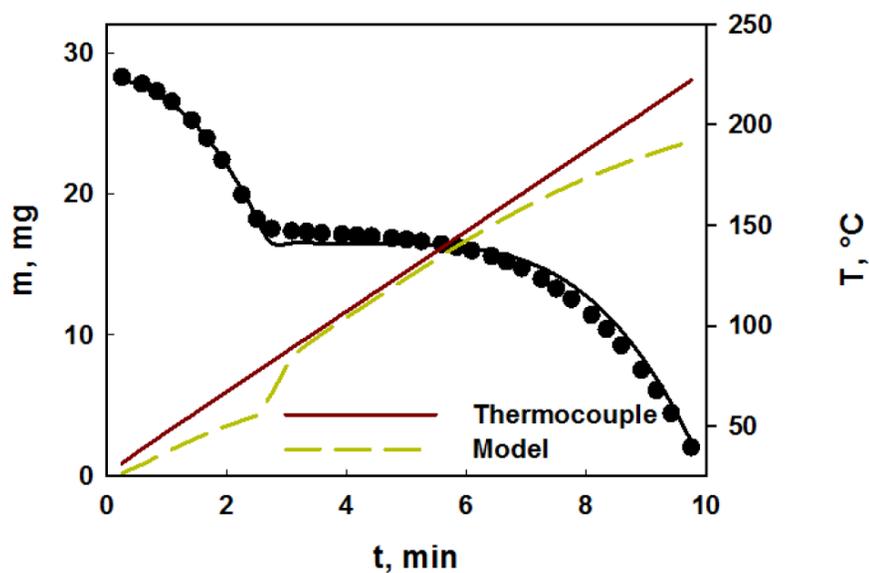


Figure 4-8. Model vs. Experimental data for glycerine/isobutanol evaporation

4.2.5 Conclusions

Based on thermo-gravimetric analysis, pyrolysis of roofing bitumen occurs in three stages. Increasing the heating rate shifts the TG curve to higher temperature, and the maximum decomposition rates increases. Temperature being equal, fewer gaseous components form at higher heating rates. However, this behavior did not seem to have any effect on the final weight loss of the sample: 80% for pyrolysis.

The pyrolysis of bitumen occurs in three first-order processes, with activation energies and specific reaction rates in the order of 50000-228000 J/mol and 0,24-0,67 min⁻¹ respectively. Heat transfer phenomena could have an important effect in thermogravimetric kinetic analysis, especially for highly endothermic or exothermic reactions or during evaporative processes, where the sample temperature varies only marginally. Further research is required to measure the differences of temperature between the gas and sample in these kinds of processes. Inert gas flow above the sample can also change the thermogravimetric curve due mass transfer phenomena.

The risk of explosions or fires in the roofing bitumen reservoirs seems to be higher according to the determined flash points and the operating temperatures. The quantities of gases released at these temperatures could form an explosive mixture with air. For instance, weight loss in the order of 5% already occurs at 240°C.

4.2.6 REFERENCES

1. Read J, Whiteoak D, Hunter RN and Shell Bitumen. The Shell Bitumen handbook. 5th ed. London: Thomas Telford, 2003, p.xii, 460 p.
2. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv Colloid Interfac.* 2009; 145: 42-82.
3. Michalica P, Kazatchkov IB, Stastna J and Zanzotto L. Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins. *Fuel.* 2008; 87: 3247-53.
4. Institute of Asphalt & Eurobitume. The Bitumen Industry- A Global Perspective.
5. Kok MV and Acar C. Kinetics of crude oil combustion. *J Therm Anal Calorim.* 2006; 83: 445-9.
6. Kok MV and Karacan O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oils. *J Therm Anal Calorim.* 1998; 52: 781-8.
7. Murugan P, Mani T, Mahinpey N and Dong MZ. Pyrolysis kinetics of Athabasca bitumen using a TGA under the influence of reservoir sand. *Can J Chem Eng.* 2012; 90: 315-9.
8. Park YC, Paek JY, Bae DH and Shun D. Study of pyrolysis kinetics of Alberta oil sand by thermogravimetric analysis. *Korean J Chem Eng.* 2009; 26: 1608-12.
9. Benbouzid M and Hafsi S. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. *Fuel.* 2008; 87: 1585-90.
10. Gong JS, Fu WB and Zhong BJ. A study on the pyrolysis of asphalt. *Fuel.* 2003; 82: 49-52.
11. Sonibare OO, Egashira R and Adedosu TA. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen. *Thermochim Acta.* 2003; 405: 195-205.
12. Hassan A, Carbognani L and Pereira-Almao P. Oxidation of Oils and Bitumen at Various O₂ Concentrations. *Energ Fuel.* 2010; 24: 5378-86.
13. Ollero P, Serrera A, Arjona R and Alcantarilla S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. *Fuel.* 2002; 81: 1989-2000.

14. Gomez-Barea A, Ollero P and Arjona R. Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects. *Fuel*. 2005; 84: 1695-704.
15. Jess A and Andresen AK. Influence of mass transfer on thermogravimetric analysis of combustion and gasification reactivity of coke. *Fuel*. 2010; 89: 1541-8.
16. Ebrahimpour O, Chaouki J and Dubois C. Diffusional effects for the oxidation of SiC powders in thermogravimetric analysis experiments. *J Mater Sci*. 2013; 48: 4396-407.
17. Surov OV. Thermogravimetric Method Used To Determine the Saturated Vapor Pressure in a Wide Range of Values. *Russ J Appl Chem+*. 2009; 82: 42-6.
18. Price DM. Vapor pressure determination by thermogravimetry. *Thermochim Acta*. 2001; 367: 253-62.
19. Moore RG, Laureshen CJ, Ursenbach MG, Mehta SA and Belgrave JDM. Combustion/oxidation behavior of athabasca oil sands bitumen. *Spe Reserv Eval Eng*. 1999; 2: 565-72.
20. Belgrave JDM, Moore RG and Ursenbach MG. Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oils. *J Can Petrol Technol*. 1997; 36: 38-44.
21. ASTM-D312-00. Standard Specification for Asphalt Used in Roofing.
22. ASTM-D92-11. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.
23. ASTM-D93-AA. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.
24. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Perez-Maqueda LA, Popescu C and Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta*. 2011; 520: 1-19.
25. Conesa JA, Marcilla A, Caballero JA and Font R. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *J Anal Appl Pyrol*. 2001; 58: 617-33.

CHAPITRE 5

ANALYSE DES GAZ

Le but de cette partie du travail est d'identifier les composés organiques volatils émis par le bitume, lorsqu'il est exposé à de hautes températures et au flux d'air. Cette analyse a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Lors du chauffage du bitume des réservoirs mobiles, des vapeurs sont libérées dans l'espace situé au-dessus du liquide. Ces vapeurs proviennent de la décomposition thermique du bitume. Dans des conditions spécifiques de température, ces gaz peuvent former des mélanges explosifs avec l'air, en présence d'une source d'ignition (point d'éclair) ou en son absence (point d'auto-inflammation). En raison de la complexité chimique du bitume, ces vapeurs pourraient aussi être émises par des centaines de composés de masses moléculaires allant jusqu'à 500 g mol^{-1} . La composition de ces vapeurs est fortement influencée par la température, et dans ce travail, les gaz sont analysés dans la plage de températures opérationnelles des réservoirs mobiles (150°C - 350°C) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

5.1 Procédé expérimental

Le système de génération de gaz consiste en un ballon de quartz de 500 ml de capacité, placé dans un bain de sable et chauffé par une plaque chauffante. Environ 30 g de bitume sont insérés dans le ballon et un thermocouple est mis en contact direct avec le bitume. Un débit constant d'air est alimenté dans le ballon, afin de reproduire des conditions de décomposition thermo-oxydative. Le ballon est également muni d'un système d'évacuation des gaz. Ceux-ci sont d'abord dirigés vers deux bouteilles contenant de l'eau froide (0°C) afin d'accumuler les produits condensables et sont ensuite conduits vers une hotte. La sortie de gaz de la deuxième bouteille est munie d'un dispositif destiné à la prise d'échantillons gazeux. Le dispositif utilisé est illustré ci-dessous :

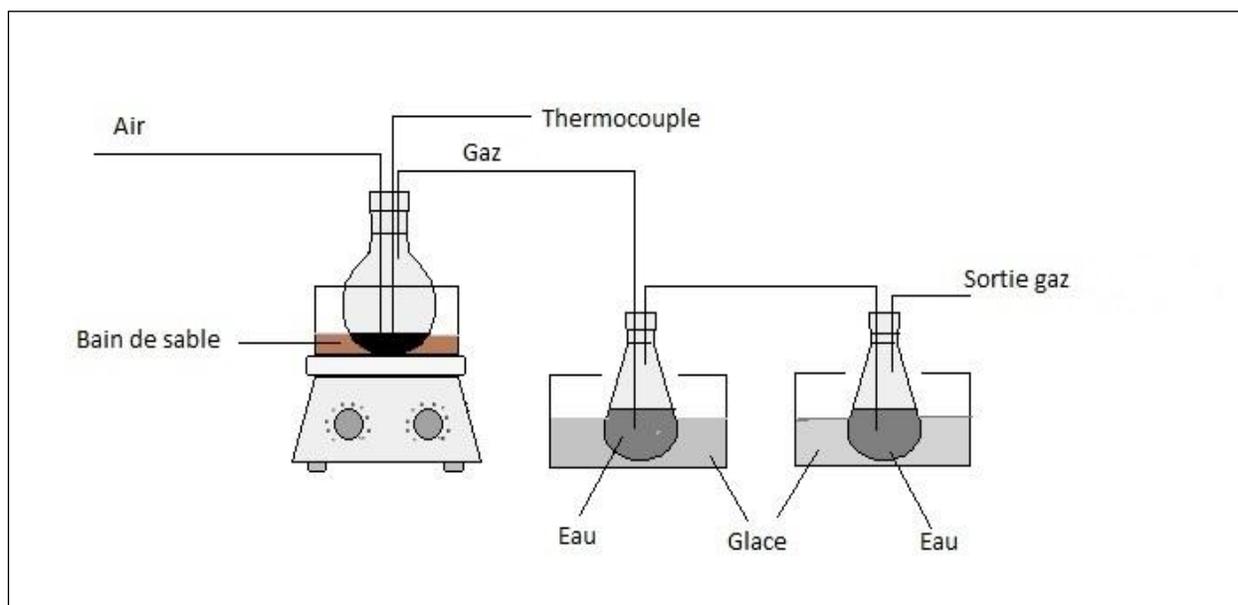


Figure 5-1: Montage pour la génération des gaz

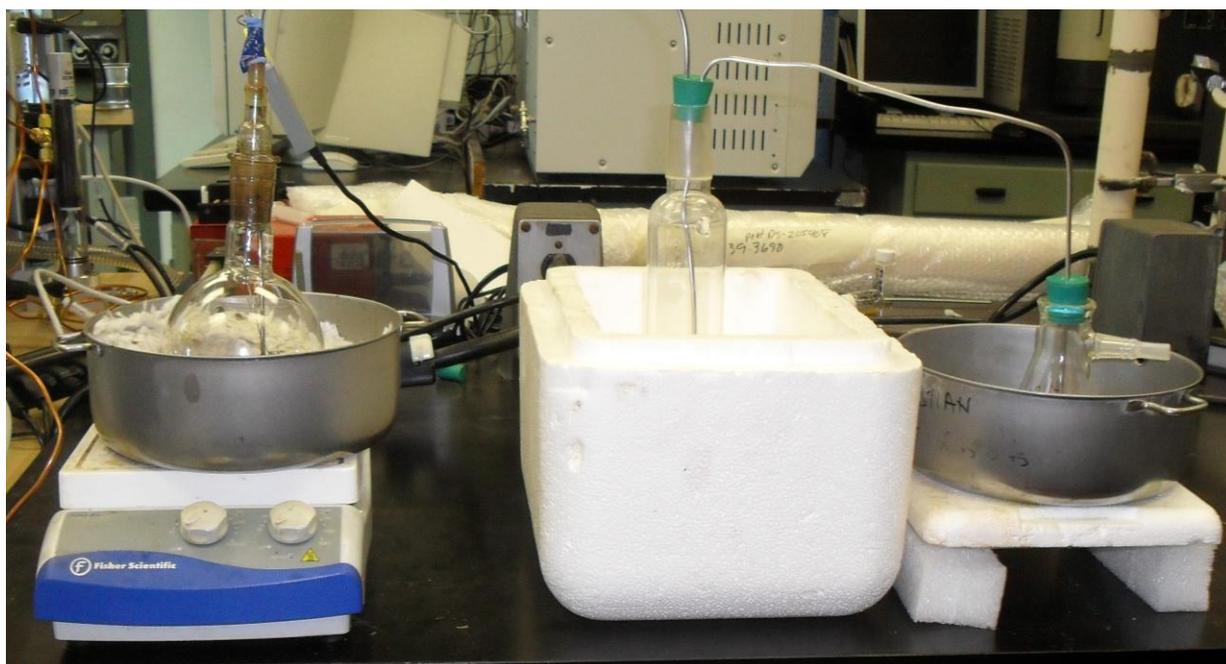


Figure 5-2 : Photo du montage expérimental

Des expériences ont été réalisées en maintenant le bitume dans le ballon pendant une heure dans quatre plages de températures : (150-200°C), (200-250°C), (250-300°C) et (300-350°C). Les gaz sortant de la deuxième bouteille ont été analysés par GC-MS. La phase huileuse formée dans la première bouteille est séparée, par extraction liquide-liquide avec du toluène et analysée par GC-MS.

Le ballon contenant l'échantillon a été pesé avant et après avoir été chauffé pendant une heure dans les plages de température indiquées, afin d'évaluer l'influence de la température dans la génération de gaz.

5.2 Analyse

La phase de toluène contenant les vapeurs condensées du bitume a été caractérisée à l'aide d'un GC (Agilent Technologies 7890A) couplé à un MSD (Agilent Technologies 5975C VL). La séparation de l'échantillon a été réalisée dans le GC avec une colonne BR5 (BD5) de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre et 0,25 µm d'épaisseur de phase stationnaire. Le protocole d'analyse débute par une température constante de 30 °C maintenue pendant deux minutes, se poursuit par une première plage de température de 25 °C/min jusqu'à 240 °C puis par une deuxième plage de température de 5 °C/min jusqu'à 250 °C, cette dernière température étant maintenue constante pendant 25 minutes. Le volume d'injection utilisé était de 1 µl avec une température dans l'injecteur *splitless* de 300 °C. Le système de détection consiste en un MSD de transmission quadripolaire par ionisation électronique opérée à une température de 280 °C et avec un retard de dissolvant de 3,64 min. Les paramètres utilisés dans la configuration du système GC-MS sont spécifiques à la détection des molécules de masses moléculaires élevées.

5.3 Résultats

Après une heure de chauffage dans les plages de températures de (200-250°C), (250-300°C) et (300-350°C), une phase organique jaunâtre s'est formée dans la première bouteille. Cette phase n'a pu être détectée dans la plage de températures comprises entre 150 et 200°C. Les deux phases (organique et aqueuse) ont été séparées et soumises à des extractions liquide-liquide avec du toluène, afin de séparer les composés organiques et les analyser à l'aide du GC-MS. L'analyse de la phase gazeuse sortant de la deuxième bouteille ne montre pas de composés organiques.

Les chromatogrammes correspondant aux phases aqueuses dans les plages de températures de (150-200°C) et (200-250°C) sont montrés ci-dessous :

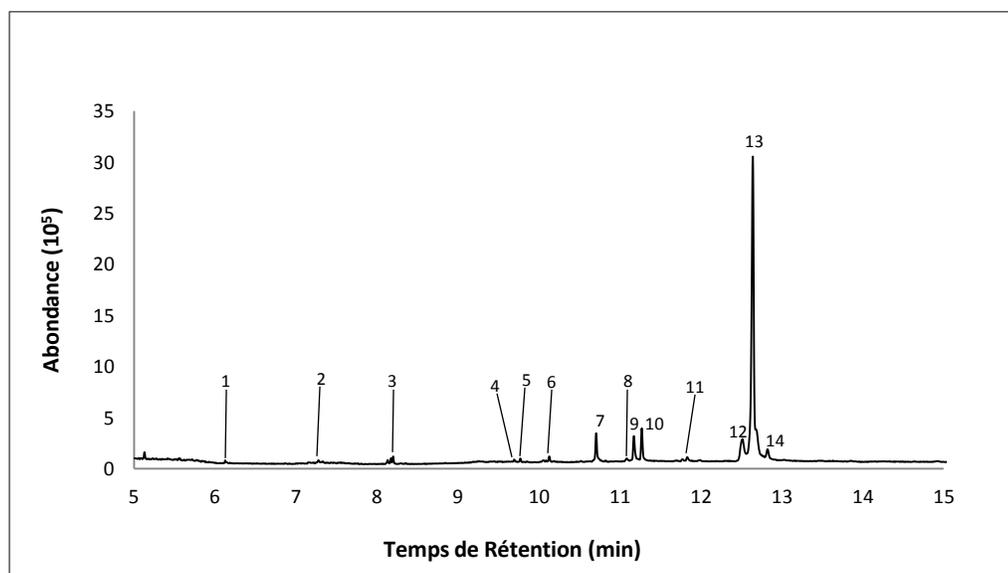


Figure 5-3: Chromatogramme en phase aqueuse (150-200°C)

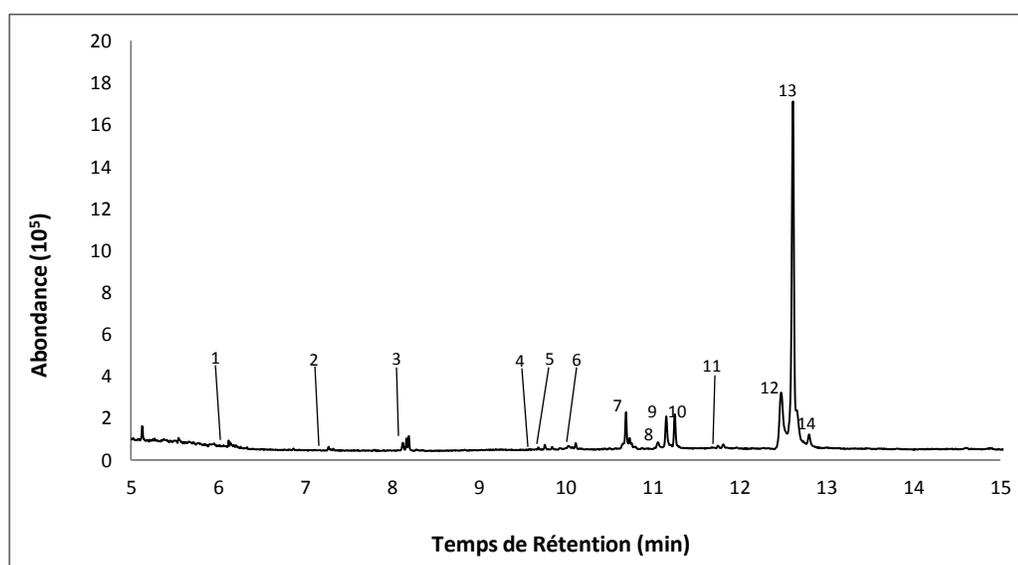


Figure 5-4: Chromatogramme en phase aqueuse (200-250°C)

Tableau 5-1 : Références Chromatogramme

Pic	Type de Composé
1-2	Alcanes (C ₁₀ -C ₁₉)
3	Diphényles
4 à 7	Alcane nitriles
8 à 14	Alcane amides

Les mêmes composés se trouvent dans les phases aqueuses correspondant aux plages de températures de (250-300°C) et (300-350°C).

Le chromatogramme correspondant à la phase organique dans la plage de températures de (250-300°C) est montré ci-dessous :

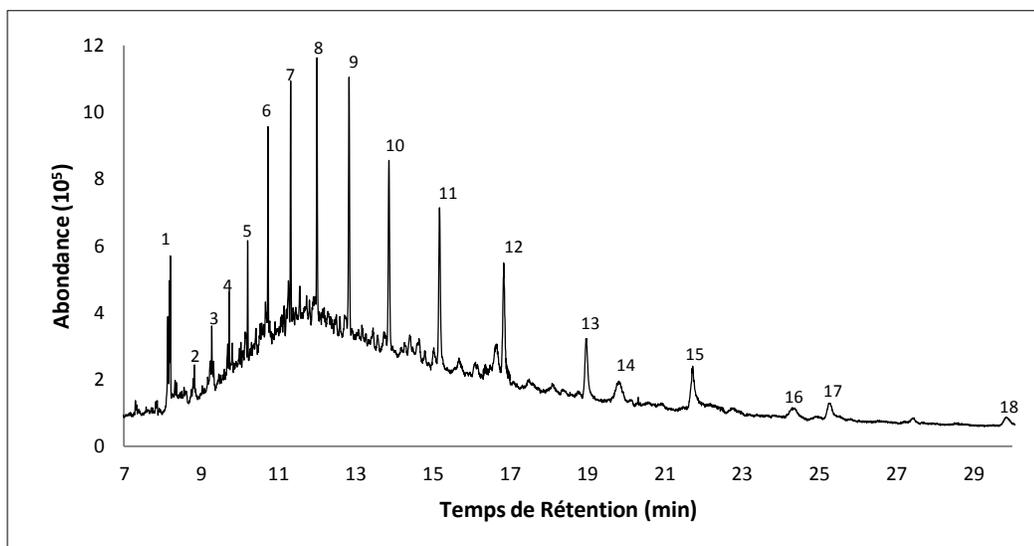


Figure 5-5: Chromatogramme phase organique (250-300°C)

Tableau 5-2 : Références chromatogramme phase organique 250-300°C

Pic	Type de Composé
1	Alkyl Benzène
2-4-6-7-8-9-10-11-12-14-15-16-17-18	Alcanes (C ₁₀ -C ₂₇)
3	Anthracène
5	Benzothiophenes
13	Alcènes (C ₁₀ -C ₃₅)

Un grand nombre de pics correspond à des alcanes de masse moléculaire élevée (C_{10-27}). D'autres composés, tels que les diphényles, les nitriles, les naphthothiophènes, les amides, etc., sont détectés dans les pics plus petits. Les mêmes types de composés sont détectés aussi dans la plage de températures de (300-350°C) pour la phase organique. La figure 5-6 montre le chromatogramme correspondant.

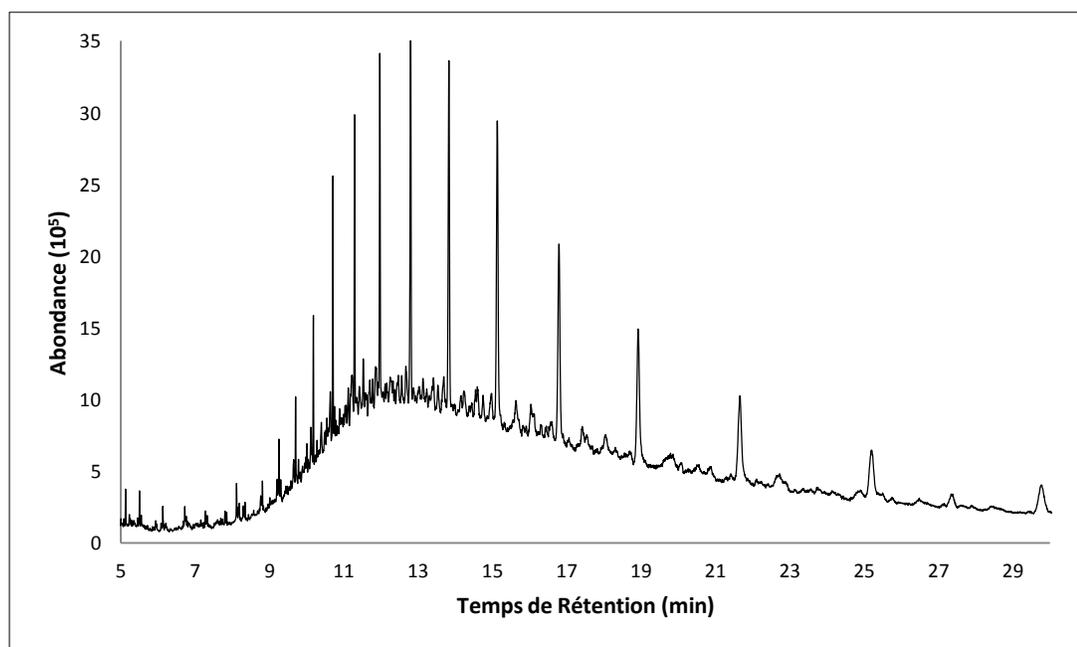


Figure 5-6 : Chromatogramme phase organique (300-350°C)

L'analyse par GC-MS montre que la quantité et la composition des vapeurs de bitume sont fortement influencées par la température, une plus grande quantité de composants apparaissant à des températures supérieures à 250 °C. Des hydrocarbures saturés à grand nombre de carbones (C_{10} à C_{33}) ont été détectés dans toutes les plages de températures. Aussi, les groupes amides sont présents à partir des températures plus basses. Les benzènes substitués ont été identifiés à partir des températures de 200 °C et leur occurrence augmente avec la température. Des aromatiques polycycliques, tels que les naphthalènes et les anthracènes, apparaissent à partir des températures de 200 °C, de même que les composants soufrés.

Le rapport entre la plage de températures et le type de composé trouvé est montré dans le tableau suivant, avec les valeurs de points d'éclair et de températures d'auto-ignition caractéristiques (<http://webbook.nist.gov/chemistry/> , <http://www.chemspider.com/>):

Tableau 5-3 : Type de composé chimique en fonction de la température

Type de composé Chimique	Plage de températures				Point d'éclair °C	T auto-ignition °C
	150-200°C	200-250°C	250-300°C	300-350°C		
Alcanes (C ₁₀ -C ₂₇)	+	+	+	+	60-422	210-422
Alcènes (C ₁₀ -C ₃₅)	-	-	+	+	104	-
Alkyle Benzènes	-	+	+	+	120-140	-
Diphényles	+	+	+	+	113	540
Naphtalènes	-	+	+	+	79-85	525
Anthracènes	-	-	+	+	121	540
Benzothiphènes	-	+	+	+	110	-
Naphthothiphènes	-	-	+	+	168	-
Phénols	-	-	+	+	85	700
Naphtols	-	-	+	+	161	-
Alcools (C ₁₅ -C ₂₆)	-	-	+	+	190	-
Aldéhydes (C ₈ -C ₁₀)	-	-	+	+	90	-
Amides	+	+	+	+	157	-
Nitriles	+	+	+	+	135	200

Références : + composés détectés, - composés non détectés

La variation de la masse du bitume est fortement influencée par la température de chauffage. La table 5.1 montre les pertes de masse du bitume pour les plages de températures testées pendant une heure de chauffage.

Tableau 5-4 : Perte de masse

Température	Perte de masse (%)
150-200°C	0,7
200-250°C	2,2
250-300°C	4,7
300-350°C	7,0

Les résultats indiquent que la quantité de vapeur libérée à des températures plus basses est petite, mais la perte de masse augmente rapidement avec la température. Ce résultat est en accord avec les chromatogrammes montrant un plus grand nombre d'espèces chimiques émises à haute température.

5.4 Risques d'explosion

Les alcanes à grand nombre de carbones se trouvent dans toutes les plages de température. Ils constituent les composants les plus dangereux d'après leurs valeurs de points d'éclair et de températures d'auto inflammation. Par ailleurs, leur présence à basse température suggère que leur concentration pourrait augmenter pendant le processus de chauffage, avec le risque potentiel d'atteindre une concentration supérieure à la limite inférieure d'inflammabilité (0.8 % dans l'air pour le décane).

La présence de composés soufrés, tels que les benzothiophènes et les naphthothiophènes, implique que le sulfure d'hydrogène est susceptible de se former dans des espaces confinés. Ce sulfure d'hydrogène pourrait réagir avec la rouille et conduire au sulfure de fer pyrophorique. Les réactions impliquées sont détaillées dans le chapitre 2.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les incidents impliquant l'explosion (à diverses échelles) de réservoirs mobiles de bitume sont fréquents. Dans de nombreux cas, la surchauffe du bitume et l'accumulation de gaz à l'intérieur des réservoirs mobiles sont à l'origine de ces accidents. Les résultats obtenus dans le chapitre sur la détermination des propriétés d'inflammabilité du bitume oxydé montrent que les conditions d'explosion ou inflammation du produit ne sont pas très loin des conditions d'opération des réservoirs mobiles ou des fondoirs. Même si la température moyenne du bitume dans les réservoirs (230-250 °C) est inférieure à la température d'ignition (320 °C), dans la surface des éléments chauffants les températures peuvent être considérablement supérieures. Pendant l'opération de déchargement et application du bitume, à températures moyennes de 230 °C, les réservoirs sont ouverts, et la concentration d'oxygène à l'intérieur peut atteindre la concentration limite (15-16 %).

L'analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique du bitume oxydé montre que le bitume est pyrolysé en trois étapes, la première ayant lieu entre 200 et 250 °C, la deuxième entre 300 et 350 °C et la dernière à des températures supérieures à 400 °C, avec des énergies d'activation respectives de 52 kJ mol⁻¹, 132 kJ mol⁻¹ et 228 kJ mol⁻¹. Les pertes de masse pour les conditions d'opération des réservoirs mobiles peuvent être de 3%, ceci indique que la concentration de gaz à l'intérieur des réservoirs peut atteindre des conditions limites d'explosivité (limites d'explosivité inférieure et supérieure de 0,9 et 7 % en vapeur de bitume dans l'air). Les phénomènes de transfert de chaleur pourraient avoir un effet important dans l'analyse cinétique thermogravimétrique, en particulier pour des réactions fortement endothermiques ou exothermiques ou au cours des processus d'évaporation. Des recherches additionnelles sont nécessaires pour mesurer les différences de température entre le gaz et l'échantillon dans ces types de processus. Le débit de gaz inerte au-dessus de l'échantillon peut également modifier la courbe thermogravimétrique.

De plus, l'analyse par GC-MS des vapeurs émis pour le bitume chauffé indique que des hydrocarbures saturés sont présents, même à basses températures. Ces composés constituent les produits plus dangereux par rapport aux risques des explosions. Aussi, la présence de molécules soufrées à plus haute température implique des risques de formation de composés pyrophoriques.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les températures opérationnelles des réservoirs mobiles (200-230°C) sont dangereusement proches des points d'éclair (300-320°C). La température d'auto-inflammation (430-440°C), bien que plus élevée, peut être atteinte à la surface des éléments chauffants. Étant donné que le système de chauffage le plus répandu est le brûleur à feu direct, les risques d'atteindre des températures d'auto-inflammation ou des points d'éclair sont trop élevés. C'est pourquoi il est fortement recommandé d'utiliser un système de chauffage à huile caloporteuse au lieu des brûleurs à feu direct. Cette modification apportée aux réservoirs mobiles permettra un meilleur contrôle des températures à la surface des éléments chauffants, tout en minimisant les risques d'atteindre des températures critiques. L'utilisation d'indicateurs de température régulièrement calibrés à différents endroits des réservoirs mobiles de bitume permettra aux opérateurs de s'assurer que le produit est dans une plage de température sécuritaire. Au moins l'un des indicateurs de température devrait être proche des surfaces d'échange de chaleur, pour estimer la température maximale dans le réservoir. La température du bitume à l'intérieur des réservoirs mobiles ne devrait jamais dépasser 230 °C.

La concentration limite d'oxygène (15-16%) peut être atteinte à l'intérieur des réservoirs mobiles, pendant les opérations du déchargement du produit, quand les réservoirs sont ouverts et en contact direct avec l'atmosphère. L'utilisation de gaz inertes comme l'azote ou de gaz de combustion peut être envisagée pour réduire la concentration d'oxygène dans la phase vapeur à l'intérieur des réservoirs. Une recherche additionnelle est requise afin d'évaluer la méthode optimale d'implémentation.

L'analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique du bitume oxydé montre que le bitume est pyrolysé en trois étapes, la première se produisant dans l'intervalle de températures (200-250°C), la deuxième dans l'intervalle (300-350°C) et la dernière à des températures supérieures à 400 °C. Pour les températures opérationnelles des réservoirs mobiles (200-250°C), les pertes de masse peuvent être importantes, dont 3 % est attribué à la pyrolyse. Ceci indique que la concentration de gaz à l'intérieur des réservoirs mobiles pourrait être élevée et atteindre les limites d'explosivité.

L'analyse par GC-MS des gaz émis par le bitume à haute température montre la présence d'alcane à grand nombre de carbones. Ils constituent les composants les plus dangereux selon les valeurs de point d'éclair et de température d'auto-inflammation. La présence de composés soufrés implique qu'ils peuvent s'accumuler dans l'espace situé au-dessus du bitume et réagir avec la rouille et conduire au sulfure de fer pyrophorique.

ANNEXE 1

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU BITUME

A1.1 Densité

La densité approximative du bitume est déterminée pour six températures différentes par la méthode du pycnomètre. Une quantité de 50 g de bitume est placée dans un vase muni d'un thermomètre et chauffée à l'aide d'une plaque chauffante. Lorsque le bitume atteint la température requise, il est versé rapidement dans le pycnomètre, préalablement pesé dans une balance analytique. Le pycnomètre contenant le bitume est pesé à nouveau. La densité du bitume est alors calculée grâce à la formule suivante :

$$\rho_{bit} = \frac{W_p - W_v}{V_p}$$

Où :

ρ est la densité du bitume

W_p est le poid du pycnomètre avec le bitume

W_v est le poid du pycnomètre vide

et V_p est le volume du pycnomètre

Les valeurs obtenues par cette méthode sont approximatives, compte tenu du refroidissement du produit au moment de son versement dans le pycnomètre. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

Tableau A1-1 : Variation de la densité avec la température

T °C	T(K)	Densité (g/ml)
220	493,15	0,936
200	473,15	0,941
160	433,15	0,964
180	453,15	0,955
140	413,15	0,982
120	393,15	0,989

Une régression linéaire a été effectuée afin d'avoir une corrélation entre la densité et la température.

L'équation résultante est la suivante :

$$\rho = -0,0006 \times T + 1,21 \text{ avec une valeur de } r^2 \text{ de } 0,985$$

Où ρ est la densité du bitume et T est la température en Kelvin.

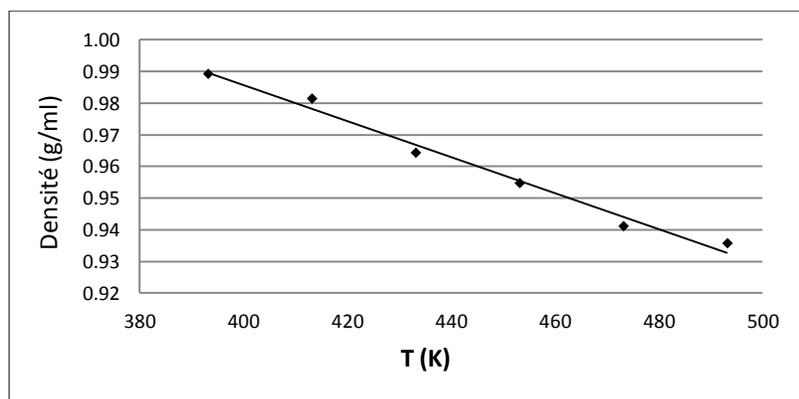


Figure A1-1 : Densité vs Température

A1.2 Viscosité

Le rapport entre la viscosité du bitume et la température a été déterminé grâce à un viscosimètre rotationnel. Le test a été réalisé à l'aide d'un rhéomètre MCR301 de Anton Paar. L'appareil se compose essentiellement d'une chambre thermostatée contenant l'échantillon de bitume fondu. Une broche d'une géométrie particulière est abaissée dans l'échantillon et mise en rotation. Le couple nécessaire pour faire tourner la broche à une vitesse de cisaillement spécifique est mesuré et lié à la viscosité par un équilibre dynamique.

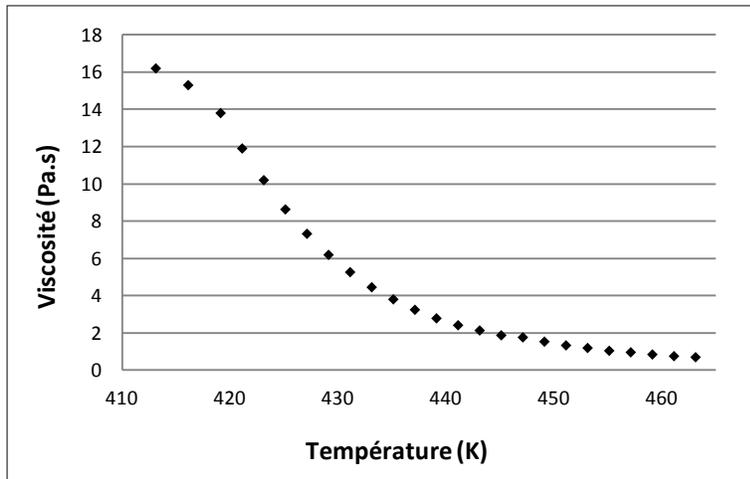


Figure A1-2 : Rhéomètre MCR301 Anton Paar

L'augmentation de la température a été fixée à 0,03 °C/s et le test réalisé à partir de 140 °C jusqu'à 190 °C.

A1.2.1 Résultats

Les résultats obtenus sont montrés ci-dessous :



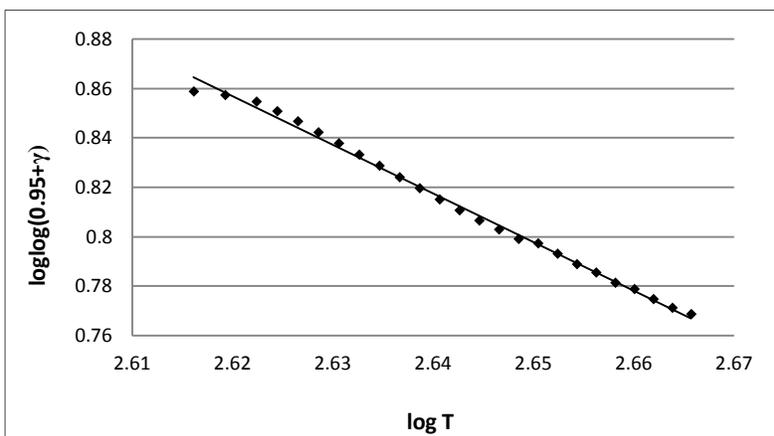


Figure A1-4 : Application de l'équation de Walther

La régression linéaire donne, dans l'équation de Walther, les valeurs de constantes suivantes : $m=2$ et $c=6$ avec une valeur de r^2 de 0,99.

La figure ci-dessous compare les données expérimentales avec celles obtenues à partir du modèle.

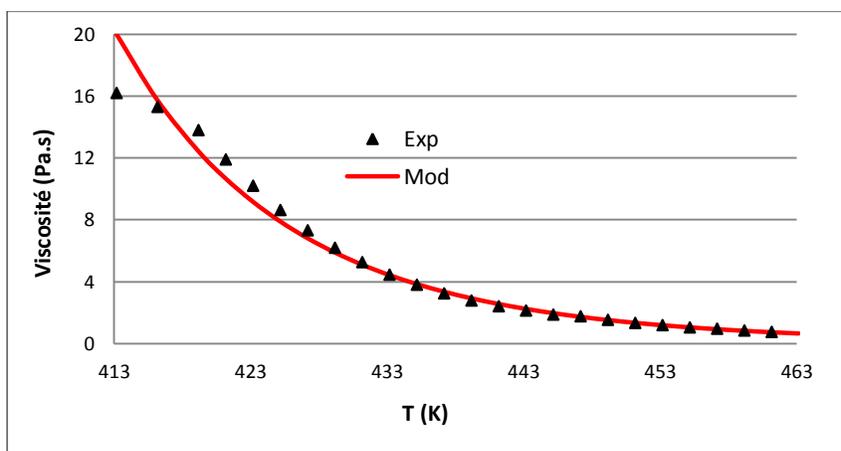


Figure A1-5 : Données expérimentales vs modèle de Walther

La courbe montre que le modèle proposé représente adéquatement les données expérimentales.

Afin d'évaluer le comportement du bitume par rapport à celui d'un fluide newtonien, la variation de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de cisaillement à température constante a été déterminée. Des tests ont été réalisés à des températures constantes de 140 °C et 190 °C.

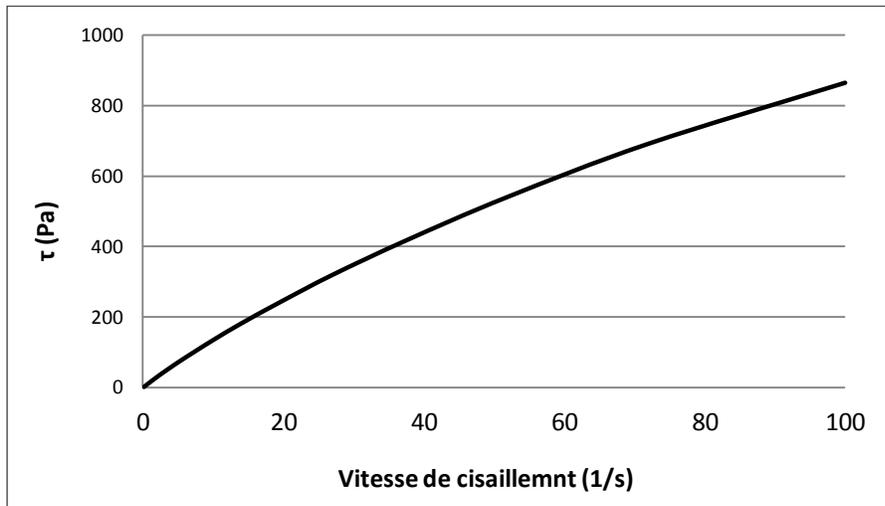


Figure A1-6 : Contrainte vs Vitesse de cisaillement (T=140°C)

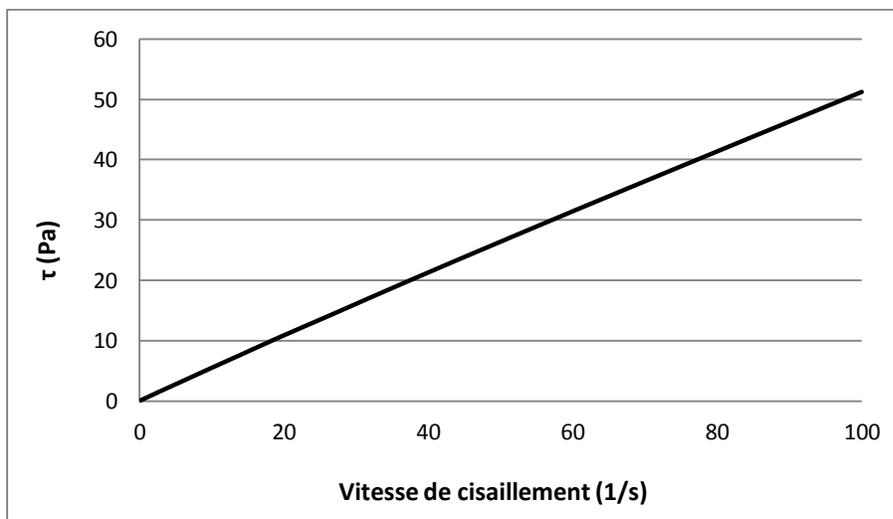


Figure A1-7 : Contrainte vs Vitesse de cisaillement (T=190°C)

La figure A1-7 montre que le comportement du bitume à 190 °C est parfaitement newtonien. Par contre à 140 °C, un comportement pseudoplastique commence à apparaître. Cet effet de la température sur la rhéologie du bitume est caractéristique de tous les types de bitume. La transition du comportement newtonien au comportement pseudoplastique est attribuée à des interactions entre les micelles des asphaltènes (Lesseur et al., 2009).

A1.3 Chaleur spécifique

La variation de la chaleur spécifique du bitume avec la température a été déterminée à l'aide d'un analyseur calorimètre différentiel (DSC).

A1.3.1 DSC

Le DSC conventionnel est une technique d'analyse thermique, dans laquelle la différence dans le débit de chaleur entre l'échantillon et une référence inerte est mesurée en fonction du temps et de la température, l'échantillon et la référence étant soumis à des conditions contrôlées de temps, de température, d'atmosphère et de pression. Le schéma typique d'un analyseur calorimètre différentiel est montré dans la figure suivante :

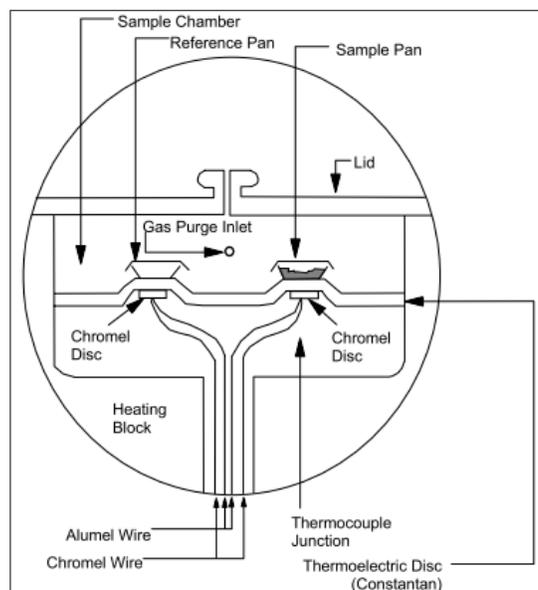


Figure A1-8 : Schéma typique DSC (TA Instruments)

Dans ce design, un disque métallique est la source primaire du transfert de chaleur. L'échantillon contenu dans une cuvette métallique et la cuvette vide servant de référence sont placés sur des plateformes formées dans le disque de constantan (alliage Cu55/Ni45). Quand la chaleur est transférée par le disque, le flux de chaleur différentiel à travers l'échantillon et la référence est mesuré par des thermocouples formés par la jonction du disque de constantan et des disques de chrome couvrant le dessous des plateformes. Des fils de chrome et d'alumel (un alliage composé de Ni₉₅, Mn₂, Si₁, et Al₂), attachés aux disques de chrome forment des thermocouples qui

mesurent directement la température. Un gaz de purge préchauffé est alimenté à la chambre, de façon à fournir un environnement thermiquement stable (TA Instruments).

La chaleur spécifique de l'échantillon est déterminée en divisant le flux de chaleur par la vitesse de chauffage :

$$C_p = K \frac{H_E - H_R}{V_C}$$

Où :

C_p est la chaleur spécifique (J/g °C)

H_E est le flux de chaleur à travers l'échantillon (W/g)

H_R est le flux de chaleur à travers la référence (W/g)

V_C est la vitesse de chauffage (°C/min)

K est la constante de calibration

A1.3.2 MDSC

La calorimétrie différentielle modulée est une technique qui mesure aussi les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Mais dans ce cas-ci, un profil de chauffage différent est appliqué à l'échantillon et à la référence. Plus particulièrement, une modulation sinusoïdale est superposée à la rampe de chauffage linéaire conventionnelle. L'effet d'imposer ce profil de chauffage plus complexe à l'échantillon est le même que si deux expériences étaient exécutées simultanément sur le matériel, l'une avec le profil linéaire traditionnel et l'autre avec le profil de chauffage sinusoïdal. Ceci est décrit mathématiquement tel que:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + A_T \omega \cos(\omega t)$$

Où :

dT/dt est le taux de chauffage (°C/min)

β est le taux de chauffage sous-jacent (°C/min)

A_T est l'amplitude de modulation (°C)

ω est la fréquence de modulation (1/min)

t est le temps (min)

La chaleur spécifique en mode modulé (MDSC) est mesurée dans la même expérience réalisée pour mesurer la chaleur spécifique en mode traditionnel (DSC). Par conséquent, elle présente plusieurs avantages par rapport à la simple mesure de la capacité de chaleur DSC. Elle est généralement plus précise et reproductible grâce à sa méthode de mesure. Dans le cas du MDSC, la chaleur spécifique est déterminée selon l'équation :

$$C_p = \frac{\text{Amplitude de modulation du flux de chaleur}}{\text{Amplitude de modulation du taux de chauffage}} K$$

Où K est la constante de calibration

En utilisant des amplitudes plutôt que des valeurs absolues pour le flux de chaleur et le taux de chauffage, les effets de courbure de la ligne de base sont éliminés.

A1.3.3 Procédé expérimental

La détermination de la chaleur spécifique a été faite dans un DSC TA-Q1000. Un échantillon de 10 mg a été placé dans un tampon de platine fermé hermétiquement d'un couvercle et laissé au repos pendant 24 heures avant la réalisation des expériences. Un tampon vide avec couvercle a servi de référence. L'échantillon a été chauffé de 50 à 300 °C avec un taux de chauffage de 20 °C/min, une amplitude de 1°C et une période de 100 secondes, sous un flux d'azote de 50 ml/min.



Figure A1-9 : DSC-TA-Q1000

A1.3.4 Résultats

La figure suivante montre les résultats obtenus pour la variation de la chaleur spécifique avec la température :

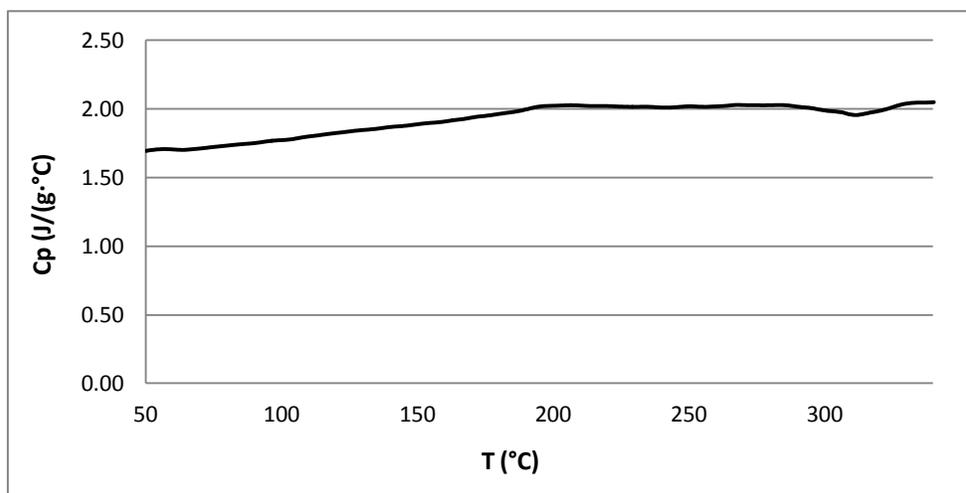


Figure A1-10 : Chaleur spécifique vs température

La chaleur spécifique augmente avec la température jusqu'à 200 °C, ensuite elle reste presque constante à 2 J/g °C.

A1.4 Effets Thermiques

Les effets thermiques du bitume pendant le chauffage jusqu'à 300°C ont été étudiés avec un DSC.

A1.4.1 Procédé expérimental

L'essai expérimental a été réalisé dans un DSC TA-Q1000. Un échantillon de 12,6 mg a été placé dans un tampon de platine fermé hermétiquement d'un couvercle et laissé au repos pendant 24 heures avant la réalisation des expériences. Un tampon vide muni d'un couvercle a servi de référence. L'échantillon a été chauffé de 30 à 300 °C avec un taux de chauffage de 20 °C/min sous un flux d'azote de 25 ml/min.

A1.4.2 Résultats

La figure A1.11 montre le flux de chaleur en fonction de la température :

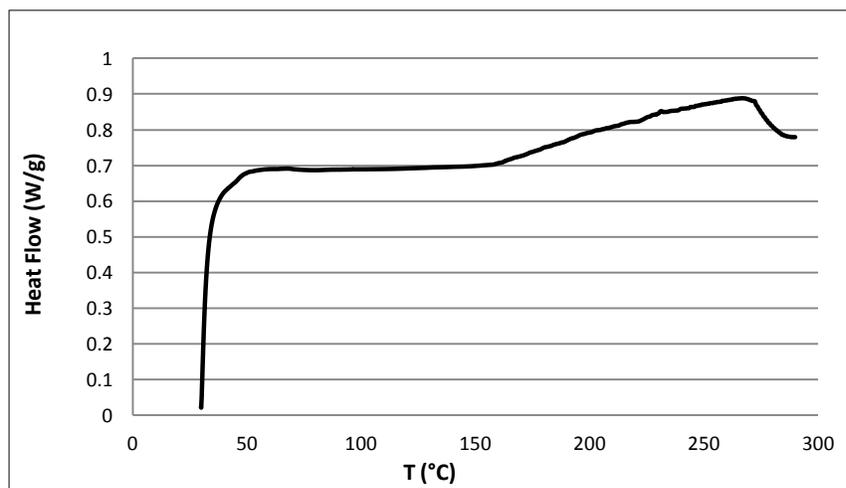


Figure A1-11 : Courbe DSC pour le bitume

Une transition endothermique est observée entre les températures de 200 et 290°C. L'intégration du pic donne une valeur d'énergie de 16.57 J/g. Cette énergie absorbée par le bitume correspond à la vaporisation et la pyrolyse du bitume. La figure A1-12 montre l'intégration du pic.

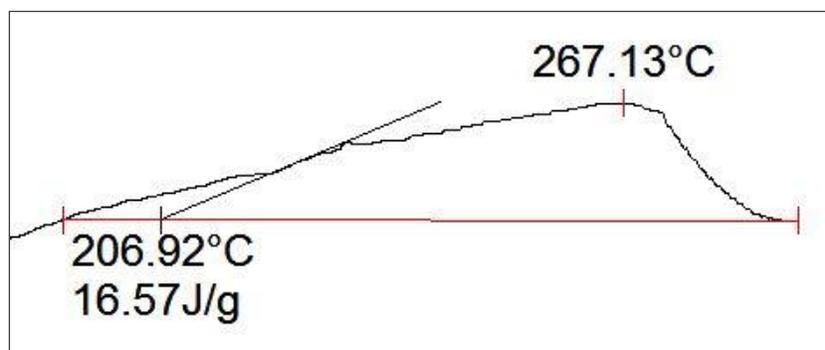


Figure A1-12 : Intégration du pic endothermique

Les caractéristiques thermiques de la décomposition thermique du bitume ont été étudiées par Zhao et al., 2011. L'analyse à l'aide d'un DSC a montré deux transitions endothermiques à 290 et 445 °C, avec des enthalpies respectives de 14 et 83 J/g.

A1.5 Conductivité Thermique

Il n'existe pas de données récentes liées aux effets de la température sur la conductivité thermique du bitume fondu. L'Institut de l'Asphalte (<https://www.asphaltinstitute.org>) recommande l'utilisation d'une corrélation publiée en 1938 (Abraham et al., 1938), qui est la suivante :

$$K = \left(\frac{0,813}{\rho} \right) \left\{ 1 - [0,0003(T - 32)] \right\}$$

Où :

K est la conductivité thermique en $[BTU/(h \times ft^2)]$

ρ est la densité spécifique

T est la température en $[^{\circ}F]$

La figure suivante illustre l'équation précédente dans la plage de températures opérationnelles des réservoirs mobiles de bitume.

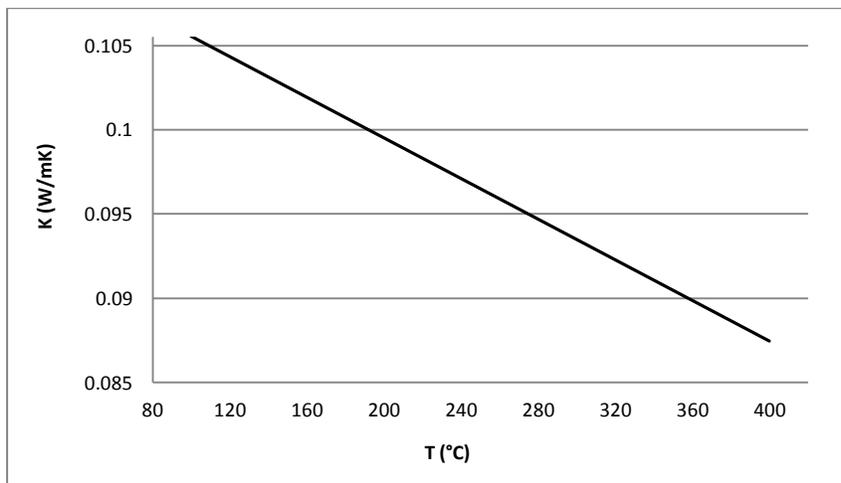


Figure A1-13 : Conductivité thermique vs température

D'après l'équation précédente, la conductivité thermique du bitume varie peu avec la température et peut être considérée constante dans la plage de températures opérationnelles.

Le Shell Bitumen Handbook (Read et al., 2003) recommande l'utilisation d'une valeur comprise entre 0,15 et 0,17 W/m K.

A1.6 Pression de Vapeur

La pression de vapeur du bitume et sa variation en fonction de la température ont été étudiées par Trumbore (1999). Dans cette étude, la pression de vapeur du bitume provenant de treize sources différentes a été évaluée grâce à un isotenscope (ASTM D2879). Les valeurs moyennes ont été rapportées avec la température d'après l'équation suivante :

$$\ln P = 18,86 - \frac{13458,5}{T}$$

Où :

P est la pression de vapeur en (mmHg)

T est la température en Rankine

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.99.

BIBLIOGRAPHIE

- ASTM-D92-11. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.
- ASTM-D93-11. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.
- ASTM- E659-78- Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals.
- ASTM- G125-00-Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants.
- V. M. Abbasov *et al.*, "Heats of Combustion of Oil Shale, Bitumen, and Their Mixtures," *Solid Fuel Chemistry*, vol. 42, p. 248-250, Aug 2008.
- H. Abraham, *Asphalts and allied substances, their occurrence, modes of production*, 4th^e éd. New York, D. Van Nostrand Company, 1938.
- T. A. Albahri, "Flammability characteristics of pure hydrocarbons.," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 226, p. U558-U558, Sep 2003.
- A. Al-Otoom *et al.*, "Physical and thermal properties of Jordanian tar sand," *Fuel Processing Technology*, vol. 106, p. 174-180, Feb 2013.
- A. Ambalae *et al.*, "Thermogravimetric studies on pyrolysis and combustion behavior of a heavy oil and its asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 20, p. 560-565, Mar-Apr 2006.
- M. Benbouzid et S. Hafsi, "Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens," *Fuel*, vol. 87, p. 1585-1590, Jul 2008.
- F. T. Bodurtha, *Industrial explosion prevention and protection*. New York: McGraw-Hill, 1980.
- C. C. Chen et Y. C. Hsieh, "Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperatures of Liquid Chemicals," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 5925-5932, Jun 16 2010.
- J. A. Conesa *et al.*, "Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 58, p. 617-633, Apr 2001.
- CSST-Rapport d'Enquête EN003543, 2003
- CSST-Rapport d'Enquête EN003548, 2004
- F. M. Davie *et al.*, "Evidence of the Oxidation of Deposits in Heated Bitumen Storage Tanks," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 6, p. 145-150, Jun 1993.

- F. M. Davie *et al.*, "Study of Iron Sulfide as a Possible Ignition Source in the Storage of Heated Bitumen," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 6, p. 139-143, Jun 1993.
- F. Deygout, "Volatile Emissions from Hot Bitumen Storage Tanks," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 30, p. 102-112, Apr 2011.
- O. Ebrahimpour *et al.*, "Diffusional effects for the oxidation of SiC powders in thermogravimetric analysis experiments," *Journal of Materials Science*, vol. 48, p. 4396-4407, Jun 2013.
- S. H. Firoozifar *et al.*, "The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen," *Chemical Engineering Research & Design*, vol. 89, p. 2044-2048, Oct 2011.
- A. K. Galwey, "Perennial problems and promising prospects in the kinetic analysis of nonisothermal rate data," *Thermochimica Acta*, vol. 407, p. 93-103, Dec 5 2003.
- E. Gasthauer *et al.*, "Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature," *Fuel*, vol. 87, p. 1428-1434, Jun 2008.
- A. Gomez-Barea *et al.*, "Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects," *Fuel*, vol. 84, p. 1695-1704, Sep 2005.
- J. S. Gong *et al.*, "A study on the pyrolysis of asphalt," *Fuel*, vol. 82, p. 49-52, Jan 2003.
- A. Hassan *et al.*, "Oxidation of Oils and Bitumen at Various O₂ Concentrations," *Energy & Fuels*, vol. 24, p. 5378-5386, Oct 2010.
- R. F. Herrick *et al.*, "Physical and chemical characterization of asphalt (bitumen) paving exposures," *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 4, p. 209-216, 2007.
- F. P. Incropera et D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 4th^e éd. New York: Wiley, 1996.
- A. Jess et A. K. Andresen, "Influence of mass transfer on thermogravimetric analysis of combustion and gasification reactivity of coke," *Fuel*, vol. 89, p. 1541-1548, Jul 2010.
- M. V. Kok, "Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils," *Thermochimica Acta*, vol. 214, p. 315-324, Feb 17 1993.
- M. V. Kok, "Thermo-oxidative reactions of crude oils," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 105, p. 411-414, Aug 2011.

- M. V. Kok et C. Acar, "Kinetics of crude oil combustion," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, p. 445-449, Feb 2006.
- M. V. Kok et O. Karacan, "Pyrolysis analysis and kinetics of crude oils," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 52, p. 781-788, 1998.
- M. V. Kok et M. R. Pamir, "Pyrolysis and Combustion Studies of Fossil-Fuels by Thermal-Analysis Methods," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 35, p. 145-156, Dec 1995.
- M. Le Guern *et al.*, "Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging," *Fuel*, vol. 89, p. 3330-3339, Nov 2010.
- D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, p. 42-82, Jan 30 2009.
- P. S. Li *et al.*, "Nonisothermal TGA Study on the Combustion Reaction Kinetics of Biomass," *2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (Appeec), Vols 1-7*, p. 523-525, 2009.
- H. Loria *et al.*, "Prediction of Density and Viscosity of Bitumen Using the Peng-Robinson Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, p. 10129-10135, Nov 18 2009.
- Y. Ma et S. Y. Li, "The pyrolysis, extraction and kinetics of Buton oil sand bitumen," *Fuel Processing Technology*, vol. 100, p. 11-15, Aug 2012.
- N. Mahinpey *et al.*, "Comparative Kinetics and Thermal Behavior: The Study of Crude Oils Derived from Fosterton and Neilburg Fields of Saskatchewan," *Energy & Fuels*, vol. 24, p. 1640-1645, Mar 2010.
- T. Mani *et al.*, "Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics," *Chemical Engineering Research & Design*, vol. 88, p. 952-958, Aug 2010.
- M. Miana *et al.*, "Enhancement of the thermal design of bitumen emulsion tanks by Scale Analysis, CFD models and experimental tests," *Applied Energy*, vol. 88, p. 4106-4112, Nov 2011.
- P. Michele *et al.*, "From the drawbacks of the Arrhenius-f(alpha) rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions," *Thermochimica Acta*, vol. 525, p. 93-102, Oct 20 2011.

- R. G. Moore *et al.*, "In-Situ Combustion in Canadian Heavy Oil-Reservoirs," *Fuel*, vol. 74, p. 1169-1175, Aug 1995.
- M. Mouazen *et al.*, "Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen," *Rheologica Acta*, vol. 50, p. 169-178, Feb 2011.
- P. Murugan *et al.*, "Pyrolysis kinetics of Athabasca bitumen using a TGA under the influence of reservoir sand," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 90, p. 315-319, Apr 2012.
- J. P. A. Neeft *et al.*, "The effects of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis. A case study towards the catalytic oxidation of soot," *Thermochimica Acta*, vol. 287, p. 261-278, Oct 1 1996.
- P. Ollero *et al.*, "Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination," *Fuel*, vol. 81, p. 1989-2000, Oct 2002.
- J. G. Quintiere, *Fundamentals of fire phenomena*. Chichester: John Wiley, 2006.
- R. Radmanesh *et al.*, "A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis," *Fuel*, vol. 85, p. 1211-1220, Jun 2006.
- S. Razzaghi *et al.*, "Investigation of Auto Ignition Condition under Different Parameters," *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition*, vol. 27, p. 93-101, Sum 2008.
- J. Read *et al.*, *The Shell Bitumen handbook*, 5th^e éd. London: Thomas Telford, 2003.
- H. H. Sait *et al.*, "Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis," *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 382-389, Aug 2012.
- B. Schartel *et al.*, "Fire risks of burning asphalt," *Fire and Materials*, vol. 34, p. 333-340, Nov 2010.
- L. Schlepp *et al.*, "Pyrolysis of asphalt in the presence and absence of water," *Fuel Processing Technology*, vol. 74, p. 107-123, Dec 12 2001.
- O. O. Sonibare *et al.*, "Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen," *Thermochimica Acta*, vol. 405, p. 195-205, Nov 6 2003.
- D. C. Trumbore, "Estimates of air emissions from asphalt storage tanks and truck loading," *Environmental Progress*, vol. 18, p. 250-259, Win 1999.

- D. C. Trumbore *et al.*, "Evaluation of Techniques for Insitu Determination of Explosion Hazards in Asphalt Tanks," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 4, p. 230-235, Jul 1991.
- D. G. Trumbore et C. R. Wilkinson, "Better Understanding Needed for Asphalt Tank-Explosion Hazards," *Oil & Gas Journal*, vol. 87, p. 94-97, Sep 18 1989.
- J. Wang *et al.*, "Characterization of asphalt fume composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow LC/quadrupole time-of-flight MS," *Analytical Chemistry*, vol. 73, p. 3691-3700, Aug 1 2001.
- H. Y. Zhao *et al.*, "Thermal characteristics of bitumen pyrolysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, p. 541-547, Feb 2012.