

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

*Université LARBI BEN M'HIDI -OUM EL BOUAGHI-  
Faculté des Sciences et de La Technologie  
Département de Génie des Procédés*

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

**En Génie des Procédés**

*Option :*

**Catalyse et Combustion**

***Modélisation de la combustion du méthanol  
dans les flammes laminaires***

Présenté par : **BOUSSID Nabila**

Directeur de mémoire: **REZGUI Yacine M.C.A. Université d'Oum El Bouaghi**

*Soutenu le 16 septembre 2010, devant le jury composé de :*

|                                 |   |                  |
|---------------------------------|---|------------------|
| <b>Dr. Malik Rassoul Yacine</b> | <b>Pr. Université d'Oum El Bouaghi</b>    | <b>Président</b> |
| <b>Dr. Hamdaoui Oualid</b>      | <b>M.C.A. Université de Annaba</b>        | <b>Examineur</b> |
| <b>Dr. Guemini Miloud</b>       | <b>M.C.A. Université d'Oum El Bouaghi</b> | <b>Examineur</b> |

Année 2010

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie notre *ALLAH* qui m'a donné la force et la santé pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur distingué **Dr. Y. REZGUI** pour sa patience, son suivi, ses orientations et conseils précieux et son encouragement durant la réalisation de ce travail et la présentation de ce mémoire dans sa forme finale.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à : Dr. M. Guemini et Pr. M. Rassoul pour leurs conseils et encouragements.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur M. RASSOUL, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie vivement le docteur W. HAMDAOUI maître de conférence A à l'université de Annaba, qui malgré la distance m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury en tant qu'examineur.

Je remercie également le docteur M. GUEMINI maître de conférence A à l'université O.E.B, qui a utilisé une partie de son précieux temps à évaluer ce travail.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble de mes enseignants qui ont contribué à notre formation.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

*nabila*

« *L'histoire des sciences est l'histoire de l'élimination progressive de l'erreur, c'est à dire de son remplacement par une erreur nouvelle, mais de moins en moins absurde.* »

Friedrich Engels

## Liste des Figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1:</b> Le triangle du feu.....   | 05 |
| <b>Figure I.2:</b> Schéma de l'évolution d'une réaction de combustion par chaînes ramifiées.....   | 15 |
| <b>Figure I.3:</b> a) Flamme prémélangée, b) Flamme de diffusion.....  | 16 |
| <b>Figure I.4:</b> Les processus qui interviennent au cours de la combustion dans les cas de flamme prémélangée et de flamme de diffusion.....   | 18 |
| <b>Figure I.5:</b> Différents systèmes pratiques de combustion classés selon le type d'introduction des réactifs (prémélange ou non) et la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement.....   | 18 |
| <b>Figure I.6:</b> Une flamme plate laminaire (gauche) et une flamme de Bunsen (droit) .....   | 19 |
| <b>Figure I.7:</b> Géométrie d'une flamme de diffusion laminaire obtenue par injection d'un jet de combustible dans une atmosphère oxydante au repos .....   | 20 |
| <b>Figure I.8:</b> Exemples de Flammes de diffusion.....   | 21 |
| <b>Figure I.9:</b> Structure d'une flamme laminaire prémélangée.....   | 22 |
| <b>Figure I.10:</b> Phénomène de fall-off.....   | 30 |
| <b>Figure I.11:</b> Schéma de fonctionnement du code de calcul PREMIX.....   | 36 |
| <b>Figure II.1:</b> Profils de température et des espèces pour les expériences de réacteur ouvert d'Aronowitz et al.; $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.00690$ , $T_i = 1010$ K, $P=1$ atm et $\Phi = 0.051$ .....    | 43 |
| <b>Figure II.2:</b> Profils de température et des espèces pour les expériences du réacteur Ouvert d'Aronowitz et col. ; $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ , $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.00735$ , $T_i = 1000$ K, $p = 1$ atm et $\Phi = 1.60$ ..... | 44 |
| <b>Figure II.3:</b> Profils des fractions molaires issus des expériences de Held et Dryer. $\Phi = 0.86$ , $T_i = 1043$ K; $p = 1$ atm, $X_{\text{CH}_3\text{OH}_i} = 0.00344$ .....   | 46 |
| <b>Figure II.4:</b> Concentration de $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{CO}$ , et $\text{CO}_2$ en fonction de la température pour les conditions consignées dans le tableau II.3.....  | 48 |
| <b>Figure II.5:</b> Conversion de $\text{CH}_3\text{OH}$ en fonction de la température pour différents rapports air-méthanol lors des expériences de Alzueta et al. ....   | 49 |
| <b>Figure II.6:</b> Conversion de $\text{CH}_3\text{OH}$ en fonction de la température pour différents rapports air-méthanol en présence de $\text{NO}$ lors des expériences de Alzueta et al.....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.7:</b> Oxydation de CH <sub>3</sub> OH dans un réacteur ouvert en fonction de la température et de la concentration de O <sub>2</sub> , en présence et en absence de NO. Expériences de Rasmussen et al.....                         | 51 |
| <b>Figure II.8:</b> Profils de concentrations des espèces détectées lors de l'oxydation du Méthanol dans un JSR à 10 atm. Expériences de Moréac et al.....  | 53 |
| <b>Figure II.9:</b> Oxydation du méthanol dans un JSR a 10 atm ( $\Phi = 0.6$ , 8000 ppm de CH <sub>3</sub> OH, 20,000 ppm de O <sub>2</sub> , 0 ou 220 ppm de NO, 800 ppm de H <sub>2</sub> O, t = 1000 ms).<br>Expériences de Dayma et al ..... | 54 |
| <b>Figure II.10:</b> Rapport des constants de vitesse de la dissociation thermique de HCO et DCO en fonction de la température d'après les expériences de Timonen et al.....  | 56 |
| <b>Figure II.11:</b> Variation de la constante de vitesse avec la pression du mélange gazeux pour différentes températures (T = 800, 752, 700, 643 et 590 K à partir du bas).<br>Expériences de Hippler et al.....                                | 58 |
| <b>Figure II.12:</b> Variation de k <sub>2</sub> (H + CH <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> + HCO) en fonction de la température.<br>Expériences de Friedrichs et al.....  | 61 |
| <b>Figure II.13:</b> Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 1 de Vandooren .....  | 71 |
| <b>Figure II.14:</b> Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 1 de Vandooren .....  | 72 |
| <b>Figure II.15:</b> Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 2 de Vandooren .....  | 72 |
| <b>Figure II.16:</b> Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 2 de Vandooren.....   | 73 |
| <b>Figure II.17:</b> Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 3 de Vandooren.....   | 73 |
| <b>Figure II.18:</b> Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 3 de Vandooren.....   | 74 |
| <b>Figure II.19:</b> Profils des fractions molaires des espèces stables dans la flamme stoechiométrique méthanol-air de Pauwels et al.....  | 77 |
| <b>Figure II.20:</b> Profils des fractions molaires des radicaux O, OH et H et de l'hydrogène moléculaire dans la flamme stoechiométrique méthanol-air de Pauwels et al.....  | 77 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure II.21:</b> Profils des fractions molaires des espèces CH <sub>3</sub> OH, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO et H <sub>2</sub> dans la flamme méthanol-air de Bradley et al.....  | 78  |
| <b>Figure II.22:</b> Comparaison des données du modèle (CDY) avec les mesures du tube à choc .....   | 88  |
| <b>Figure II.23:</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences d'Aronowitz et al. dans le réacteur ouvert. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00690, Ti = 1010 K, p = 1 atm, et Φ = 0.051..... | 89  |
| <b>Figure II.24:</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences d'Aronowitz et al. dans le réacteur ouvert. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00735, Ti = 1000 K, p = 1 atm, et Φ = 1.60.....  | 90  |
| <b>Figure II.25:</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00779, Ti = 1027 K, p = 1 atm, et Φ = 0.59.....                          | 90  |
| <b>Figure II.26:</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00943, Ti = 1030 K, p = 1 atm, et Φ = 1.22.....                          | 91  |
| <b>Figure II.27:</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.0101, Ti = 1034 K, p = 1 atm, et Φ = 1.58 .....                          | 91  |
| <b>Figure II.28 :</b> Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer. CH <sub>3</sub> OH/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , X <sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00344, Ti = 1043 K, p = 1 atm, et Φ = 0.86.....                         | 92  |
| <b>Figure II.29:</b> Comparaison des délais d'auton-inflammation (modèle-mesures de Bowman).....   | 93  |
| <b>Figure II.30:</b> Comparaison des vitesses de combustion calculées et mesurées de la flamme laminaire prémélangée de méthanol/air, 1atm. Données de Egolfopoulos et col ....  | 94  |
| <b>Figure II.31:</b> Comparaison des profils des fractions molaires des espèces mesurés et calculés pour la flamme II de Vandooren et Van Tigglen .....  | 95  |
| <b>Figure II.32 :</b> Comparaison des profils modèle-expérience d' Aronowitz.....  | 97  |
| <b>Figure III.1.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles: « Timothy » et « Modèle 1 ».....  | 105 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.1.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Timothy » et « Modèle 1 » . . . . .                  | 106 |
| <b>Figure III.1.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles: « Timothy » et « Modèle 1 » . . . . .     | 107 |
| <b>Figure III.1.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Timothy » et « Modèle 1 » . . . . .    | 107 |
| <b>Figure III.2.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 2 » . . . . .                 | 109 |
| <b>Figure III.2.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 2 » . . . . .                 | 109 |
| <b>Figure III.2.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 » . . . . .   | 110 |
| <b>Figure III.2.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 » . . . . .   | 110 |
| <b>Figure III.3.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 5 » . . . . .                 | 111 |
| <b>Figure III.3.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 5 » . . . . .                 | 112 |
| <b>Figure III.3.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 5 » . . . . .   | 112 |
| <b>Figure III.3.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 5 » . . . . .   | 113 |
| <b>Figure III.4.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 1-1 » . . . . .               | 119 |
| <b>Figure III.4.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 1 » et « Modèle 1-1 » . . . . .               | 119 |
| <b>Figure III.4.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 » . . . . . | 120 |
| <b>Figure III.4.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 » . . . . . | 120 |
| <b>Figure III.5.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 2 » et « Modèle 2-1 » . . . . .               | 122 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.5.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».....                  | 123 |
| <b>Figure III.5.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».....    | 123 |
| <b>Figure III.5.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».....    | 124 |
| <b>Figure III.6.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».....                | 126 |
| <b>Figure III.6.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».....                | 127 |
| <b>Figure III.6.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».....  | 127 |
| <b>Figure III.6.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».....  | 128 |
| <b>Figure III.7.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 » .....               | 129 |
| <b>Figure III.7.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 » .....               | 130 |
| <b>Figure III.7.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 ».....  | 130 |
| <b>Figure III.7.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 ».....  | 131 |
| <b>Figure III.8.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issus des modèles : « Modèle<br>6-1 » et « Modèle 6-2 ».....                 | 134 |
| <b>Figure III.8.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issus des modèles :<br>« Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 ».....                 | 134 |
| <b>Figure III.8.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 » ..... | 135 |
| <b>Figure III.8.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 » ..... | 135 |
| <b>Figure III.9.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 » .....               | 136 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.9.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 » .....                     | 137 |
| <b>Figure III.9.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 » .....       | 137 |
| <b>Figure III.9.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 » .....       | 138 |
| <b>Figure III.10.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle II-2 » et « Modèle II-3 ».....                   | 140 |
| <b>Figure III.10.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle II-2 » et « Modèle II-3 » .....                  | 140 |
| <b>Figure III.10.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 » .....    | 141 |
| <b>Figure III.10.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 » .....    | 141 |
| <b>Figure III.11.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles de<br>Timothy et de Tan.....                                   | 144 |
| <b>Figure III.11.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles de<br>Timothy et de Tan.....                                   | 144 |
| <b>Figure III.11.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles de Timothy et de Tan.....                     | 145 |
| <b>Figure III.11.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles de Timothy et de Tan.....                     | 145 |
| <b>Figure III.12.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle de base » et « Modèle III-1 » .....              | 146 |
| <b>Figure III.12.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles :<br>« Modèle de base » et « Modèle III-1 » .....              | 146 |
| <b>Figure III.12.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 »..... | 147 |
| <b>Figure III.12.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 »..... | 147 |
| <b>Figure III.13.a:</b> Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :<br>« Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».....                 | 149 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure III.13.b:</b> Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles:<br>« Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».....                 | 150 |
| <b>Figure III.13.c:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».....  | 150 |
| <b>Figure III.13.d:</b> Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des<br>modèles : « Modèle III-3 » et « Modèle III-4 » ..... | 151 |
| <b>Figure III.14:</b> Diagramme de la combustion du méthanol.....  | 157 |

### Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau I.1:</b> Températures d'inflammation de quelques combustibles.....   | 08  |
| <b>Tableau II.1:</b> Conditions expérimentales de l'étude d'Aronowitz et al.....  | 43  |
| <b>Tableau II.2:</b> Conditions initiales pour l'étude de Norton et Dryer .....   | 46  |
| <b>Tableau II.3:</b> Conditions expérimentales utilisées dans l'étude d'Alzueta et al .....   | 49  |
| <b>Tableau II.4:</b> Constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ selon<br>Vasudevan et al. .... | 63  |
| <b>Tableau II.5:</b> Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tigglen .....   | 69  |
| <b>Tableau II.6:</b> Constantes de vitesses calculées à l'aide des méthodes (VCR) et (MSE)<br>selon Jasper et al.....                                       | 79  |
| <b>Tableau II.7:</b> Le modèle de Dove et Warnatz.....  | 82  |
| <b>Tableau II.8:</b> Schéma cinétique « A » selon Bradley et al.....  | 85  |
| <b>Tableau III.1:</b> Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tigglen.....   | 103 |

## **Introduction générale**

Entre 1938 et 2003, c'est-à-dire en un peu plus de 65 ans, le parc automobile mondial est passé de 43 millions à plus de 835 millions et le cap du milliard sera vraisemblablement dépassé en 2010. Les engins à 2 roues motorisés représentent aussi une part non négligeable du parc mondial de véhicules. Ils sont, en effet, près de 100 millions en circulation dans le monde dont environ 18 millions au Japon qui se place en tête dans ce domaine, devant l'Italie et les Etats-Unis. Il faut aussi souligner que le transport aérien, encore coûteux sur le plan énergétique, s'est également beaucoup développé ces dernières années en dépit des événements politiques internationaux.

Aujourd'hui le pétrole constitue encore la source d'énergie quasi exclusive pour le secteur des transports, contribuant pour moitié à la consommation des ressources pétrolières mondiales. Ce pétrole n'est pas inépuisable et sa combustion produit beaucoup de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre. Le remplacement progressif des carburants pétroliers par des carburants alternatifs est envisagé pour résoudre la double problématique de disponibilité de l'énergie et de la protection de l'environnement.

Dans ce contexte les biocarburants se placent dans une très bonne position puisqu'ils sont issus de la biomasse, une source d'énergie renouvelable. L'utilisation de ces carburants alternatifs n'augmente pas la teneur en dioxyde de carbone de l'air car leur combustion ne fait que restituer à l'atmosphère les quantités de dioxyde de carbone utilisées par la photosynthèse chlorophyllienne pendant la croissance des plantes vertes. Cependant ces biocarburants ont été valorisés seulement dans les situations où les lieux de production ou de distribution des produits pétroliers sont éloignés des lieux de consommation, conjuguées à l'existence de ressources locales à valoriser. Dans ces cas, ils ont une fonction purement énergétique de carburant de substitution. Aujourd'hui, d'autres fonctions des biocarburants ont été mises en évidence. De par leur composition oxygénée, ils peuvent améliorer la combustion des hydrocarbures et réduire certaines émissions, ou encore, pour les dérivés des huiles végétales, améliorer les capacités lubrifiantes des carburants. On peut parler dans ces cas de co-carburants ou même d'additifs selon les quantités utilisées. Ces composants seront d'autant mieux valorisés que les produits pétroliers devront évoluer vers des formulations différentes avec réduction voire suppression de certains corps ou fractions comme par exemple le plomb, le soufre, les hydrocarbures aromatiques et tout particulièrement le benzène, etc. Les biocarburants sont des énergies renouvelables pour lesquels on considère qu'ils ne contribuent

pas à aggraver certains impacts environnementaux globaux, comme par exemple l'effet de serre.

De nos jours dans la grande famille des biocarburants, les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme les alternatives les plus attrayantes aux carburants usuels. Parmi eux, le méthanol est intéressant comme l'un des plus simples molécules de carburant contenant l'oxygène. Utilisé comme additif oxygéné aux essences, il a été démontré depuis longtemps qu'il est l'un des combustibles de substitution prometteurs pour les moteurs à allumage par étincelle; il est donc un alternatif attrayant aux carburants traditionnels de transport.

Le méthanol, un carburant liquide à haut rendement, est relativement propre en raison de la présence de l'oxygène dans sa composition et du manque dans sa structure des liaisons C-C, ce qui limite la probabilité d'une combustion incomplète. La caractéristique la plus importante du méthanol consiste en sa valeur économique, il est assurément le combustible de substitution liquide le moins cher par unité calorifique, il peut être produit à partir des matières premières de fossile, largement disponibles y compris le charbon, le gaz naturel et la biomasse, et de bois en particulier. Tous les principaux constructeurs d'automobiles ont déjà produit des véhicules qui fonctionnent au "M85", un mélange de méthanol à 85 % et d'essence à 15 %. Les véhicules alimentés au méthanol pur (M100) offrent une meilleure qualité de l'air et une plus grande efficacité énergétique que ceux fonctionnant au M85; cependant, le fait que le M100 brûle avec une flamme invisible soulève un souci de sécurité.

Tout en ayant un contenu énergétique moins élevé que l'essence, le méthanol brûle plus proprement et avec plus d'efficacité. Les émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote et de particules générées par les véhicules alimentés au méthanol sont moins importantes que celles attribuables aux véhicules à essence. Les émissions de gaz à effet de serre résultant de la production et de l'utilisation de méthanol tiré de sources renouvelables sont considérablement plus faibles que celles générées par le méthanol produit à partir du gaz naturel comprimé (GNC). L'utilisation du M85 tiré de sources renouvelables permet d'avoir environ 78% moins d'émissions de CO<sub>2</sub> qu'avec l'essence traditionnelle. En revanche, les émanations de formaldéhyde, cancérogènes connus, peuvent être plus élevées.

Malgré tout les avantages du méthanol, jusqu'à l'heure actuelle, aucun consensus n'est obtenu sur le mécanisme de sa combustion ainsi que sur le mécanisme responsable de la réduction des polluants par l'adjonction de ce composé oxygéné, car l'étude expérimentale est très difficile du moment qu'elle requiert la mesure des radicaux qui peuvent se trouver en infimes quantités. En plus, il est souvent très difficile de contrôler les paramètres expérimentaux afin d'éliminer les effets indésirables. Ainsi la modélisation et la simulation

s'avèrent des outils très importants dans ce domaine. Dans ce cadre et afin de contribuer à l'étude et la compréhension de la cinétique de combustion du méthanol, nous avons entrepris la tâche d'élaborer un mécanisme de combustion de ce produit oxygéné dans les conditions de flammes plates laminaires de prémélange.

Le plan du mémoire a été découpé en trois parties. Dans un premier temps (chapitre I), les aspects fondamentaux de la combustion, les combustibles, la théorie des flammes de prémélange laminaires et unidimensionnelles ainsi que les principes de la modélisation par le biais du code de calcul CHEMKIN seront évoquées d'une façon générale. Dans un second temps (chapitre II), un examen bibliographique qui fait le point sur les principaux travaux (de modélisation ou expérimentaux) traitant l'oxydation et la combustion du méthanol sera décrit. Dans le troisième chapitre, la démarche de la modélisation, les différentes méthodes utilisées pour reproduire les résultats expérimentaux, l'analyse des résultats obtenus, ainsi que l'analyse des chemins réactionnels seront présentées. Enfin, la conclusion résumera les principaux résultats trouvés lors de ce travail.

## **1. Introduction**

Les besoins énergétiques du monde actuel sont couverts, à raison d'environ 85%, par la mise en œuvre du potentiel chimique des réserves en combustibles naturels (principalement la houille et le pétrole); l'énergie hydraulique n'intervient que pour 10% et l'énergie nucléaire pour 5%.

La conversion de l'énergie chimique dans la production des diverses formes d'énergie directement utilisable (énergie électrique, énergie mécanique, lumière, etc...) comporte encore à l'heure actuelle, dans l'énorme majorité des cas, le passage par la production de chaleur assurée par la combustion vive du charbon ou des diverses fractions d'hydrocarbures extraits du pétrole brut. Malgré que la production d'énergie par combustion est réalisée dans une large gamme d'applications et depuis fort longtemps, les connaissances dans ce domaine présentent encore de sérieuses lacunes [1].

Dans le domaine de la combustion, comme dans beaucoup d'autres, l'application a devancé l'étude des phénomènes fondamentaux; il est toutefois évident que la connaissance de ces derniers est une condition indispensable à toute optimisation ultérieure des procédés industriels. Or cette optimisation est exigée, non seulement pour des raisons économiques dans le souci d'exploiter au maximum les réserves non inépuisables des combustibles, mais encore pour des raisons dont on ne se préoccupait guère il y a quelque dizaines d'années et dont l'importance est vitale. On citera par exemple le problème de la pollution de l'air par les produits de combustion et, à cet regard, il est raisonnable d'espérer que toute amélioration de la combustion dans les moteurs à explosion diminuera les teneurs dangereusement élevée d'hydrocarbures imbrûlés et d'oxyde de carbone dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles.

## **2. Aspects généraux de la combustion**

### **2.1. Phénomènes et définitions**

La combustion est une réaction chimique, globalement exothermique, au début lente mais pouvant devenir ensuite rapide et même violente, avec émission de rayonnement et élévation de température. Elle est globalement exothermique en ce sens qu'elle se traduit globalement par un dégagement de chaleur, même si elle comprend des processus qui au contraire peuvent en consommer. Elle peut se produire dans un système "ouvert" ou dans un système "fermé". Une combustion qui a lieu dans une enceinte close à parois adiabatiques se produit en système fermé; par contre une flamme sur un brûleur est un système ouvert [2].

Les réactions chimiques ne peuvent se produire que si des espèces chimiques, atomes, ions, radicaux, molécules, commencent par se rencontrer ou du moins se trouver assez près pour se modifier mutuellement. Indépendamment de toute autre considération, elles ne peuvent donc être que lentes si les espèces sont peu mobiles, donc les rencontres rares. C'est la raison pour laquelle les réactions de combustion se font de préférence en phase gazeuse. L'essentiel de la combustion des liquides se fait après vaporisation. Par contre le charbon, bien qu'il contienne des matières volatiles par chauffage, brûle principalement à l'état solide.

La réaction de combustion est globalement une réaction d'oxydo-réduction où l'oxydant est appelé comburant (oxygène pur ou dilué, ozone, chlore, nitrates, etc) et le réducteur combustible ( $H_2$ , CO, hydrocarbure, etc.) se déroulant suivant un mécanisme complexe, comprenant un grand nombre de réactions dites «élémentaires», les unes consommant, les autres libérant de la chaleur, le dégagement de chaleur prenant le pas sur la consommation [2]. Si cette réaction oxydait de façon maximale le combustible, on pourrait écrire, globalement:



Cette écriture a pour objet d'indiquer simplement quels sont les produits initiaux et finaux du processus, sans plus. On l'appelle la réaction de bilan stoechiométrique. Elle n'indique pas du tout ce qui passe au cours de la combustion, et pas non plus forcément la nature réelle des produits à la fin de la combustion, puisque, ces produits ne sont pas toujours oxydés au maximum [2].

Trois facteurs doivent être réunis pour que la combustion puisse avoir lieu : un combustible, un comburant et de l'énergie. On définit ainsi classiquement le triangle du feu (voir Figure I.1):



**Figure I.1:** Le triangle du feu.

## 2.2. Combustibles

Au point de vue énergétique, les principaux combustibles utilisés sont des combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel, qui couvrent 75 % des besoins énergétiques dans le monde [3].

### 2.2.1. Le charbon

C'est le combustible fossile le plus abondant sur la planète ; il couvre 30 % de la demande mondiale d'énergie, dont 50 % de la production mondiale d'électricité. Il s'est formé après 200 à 300 millions d'années à partir des débris végétaux, et est composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec des pourcentages, pour ces trois éléments, différents selon son âge (plus son temps de vie est long, plus il se rapproche du carbone pur) et son milieu géographique.

L'utilisation du charbon pose de nombreux problèmes puisque c'est un composé lourd et hétérogène; il est polluant (problème de la production des cendres) et contribue à l'effet de serre. Sa ressource reste importante et est évaluée à 200 ans [3].

### 2.2.2. Le pétrole

Il est considéré comme le combustible liquide le plus important, voit sa réserve diminuer au cours du temps pour n'être évaluée actuellement que pour une durée de 40 ans environ. Sa production est de plus en plus difficile et 75 % des réserves sont dans une région politiquement plus ou moins stable, au Moyen-Orient [3].

Pour économiser ce combustible, l'utilisation du pétrole est de plus en plus spécifique, ce qui demande un raffinage de plus en plus poussé. En effet, actuellement, le pétrole est utilisé principalement en tant que carburant mais aussi dans un secteur pétrochimique très avancé. Toutes les fractions de ce combustible sont récupérées et valorisées.

### 2.2.3. Le gaz naturel

Le dernier combustible fréquemment utilisé pour la production d'énergie est le gaz naturel. Ses ressources sont comparables à celles du pétrole avec des réserves estimées encore à 60 ans [3]. Le gaz naturel est composé de 90 % de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de moins de 10 % d'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), de propane et d'autres gaz à l'état de traces tels que  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ...

C'est le moins polluant des combustibles carbonés; il produit très peu d'hydrocarbures imbrûlés et peu d'oxydes d'azote.

Actuellement d'autres combustibles sont utilisés.

#### **2.2.4. Le gaz de pétrole liquéfié**

Appelé communément « GPL », il est utilisé comme carburant automobile ; il provient du raffinage du pétrole, mélange principalement de propane ( $C_3H_8$ ) et de butane ( $C_4H_{10}$ ). Sa composition est variable selon les saisons pour s'adapter aux conditions climatiques [3].

#### **2.2.5. L'hydrogène**

Il est produit à partir de différents composés : pétrole, charbon et gaz naturel par vaporéformage et de l'eau par électrolyse. Le stockage de ce composé reste un inconvénient majeur puisqu'il est explosif avec un grand domaine d'inflammabilité. Cependant, l'hydrogène reste un combustible possible dans le futur par son utilisation non polluante et par son abondance sur la planète (dans la molécule d'eau) [3].

#### **2.2.6. Les biocarburants**

Dans ce vocable sont regroupés les carburants produits à partir de matières végétales ou animales non fossiles, encore appelées biomasse [4].

L'histoire des biocarburants a souvent été ponctuée par les crises énergétiques telles que des chocs pétroliers ou des pénuries de carburants fossiles. Les biocarburants peuvent être valorisés, dans des situations où les lieux de production ou de distribution des produits pétroliers sont éloignés des lieux de consommation, conjuguées à l'existence de ressources locales à valoriser. Dans ces cas, ils ont une fonction purement énergétique de carburant de substitution. Aujourd'hui, d'autres fonctions des biocarburants ont été mises en évidence. De par leur composition oxygénée, ils peuvent améliorer la combustion des hydrocarbures et réduire certaines émissions, ou encore, pour les dérivés des huiles végétales, améliorer les capacités lubrifiantes des carburants. On peut parler dans ces cas de « cocarburants » ou même d'additifs selon les quantités utilisées [5].

Ces composants seront d'autant mieux valorisés que les produits pétroliers devront évoluer vers des formulations différentes avec réduction voire suppression de certains corps ou fractions comme par exemple le plomb, le soufre, les hydrocarbures aromatiques et tout particulièrement le benzène, etc. Ces dispositions font actuellement l'objet d'un projet de directive européenne. Les biocarburants sont des énergies renouvelables et, contrairement aux énergies fossiles, ne contribuent pas à aggraver certains impacts environnementaux globaux, comme par exemple l'effet de serre [4].

### **2.3. Propriétés**

#### **2.3.1. Température d'inflammation**

Il est connu qu'un corps ne peut entrer en combustion que s'il a été préalablement porté au-dessus d'une température minimale dite température d'inflammation. Le tableau I.1 donne

les températures d'inflammation de quelques combustibles usuels gazeux, liquides ou solides [6].

Tableau I.1: Températures d'inflammation de quelques combustibles [6].

| Combustible          | Températures d'inflammation (°C) |
|----------------------|----------------------------------|
| Hydrogène            | 550                              |
| Oxyde de carbone     | 300                              |
| Méthane              | 650                              |
| Gaz de four à coke   | 800                              |
| Hydrocarbures lourds | 600 à 800 (selon masse molaire)  |
| Carbone              | 700                              |
| Charbon de terre     | 325                              |
| Charbon de bois      | 360                              |
| Coke                 | 700                              |
| Tourbe               | 225                              |

D'après ces données, il est facilement déduisible que ce sont les combustibles gazeux qui brûlent le plus facilement. Les combustibles liquides doivent être d'abord amenés dans un état finement pulvérisé, ce qui augmente leur surface de contact avec l'oxygène, avant d'être introduits dans une chambre portée à température suffisamment élevée où la combustion se développe. Pour les combustibles solides, ils peuvent être eux aussi finement pulvérisés au préalable (et ils brûlent alors de façon analogue aux combustibles liquides), sinon il commence par se produire une gazéification des éléments volatils qui brûlent immédiatement, entraînant ainsi la combustion du reste de la masse.

### 2.3.2. Pouvoir calorifique

Il s'agit de la quantité d'énergie produite par la combustion d'une unité de masse de combustible (exprimée en joule), ce qui équivaut à l'enthalpie de la réaction. Deux variétés de pouvoirs calorifiques sont considérées [7]:

- Le pouvoir calorifique supérieur (P.C.S), qui est la quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée.
- Le pouvoir calorifique inférieur (P.C.I) qui est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

La seule grandeur véritablement utile en pratique est le PCI, puisque, dans les produits de combustion des moteurs et des brûleurs, l'eau est rejetée sous forme de vapeur [7].

## 2.4. Caractérisations d'un mélange combustible-comburant

### 2.4.1. Richesse

Généralement les mélanges sont produits à partir de deux types de réactifs: le(s) comburant(s) (généralement l'oxygène) et le(s) carburant(s). Un troisième type de réactifs, inerte (Argon ou Azote), est souvent additionné aux deux premiers pour abaisser la température du mélange. Chaque réactif est caractérisé par sa fraction molaire,  $X$ , définie comme le rapport de sa densité molaire sur la densité molaire totale.

La composition du mélange est donnée sans ambiguïté par le facteur de richesse  $\Phi$  et le facteur de dilution  $\alpha$ . Le facteur de richesse est égal au rapport de la somme des fractions molaires des combustibles sur celle des comburants, divisé par le même rapport dans les conditions stoechiométriques [8].

$$\Phi = \frac{\left( \frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left( \frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stoechiométrique}}}$$

- Si  $\Phi = 1$ , on est en présence d'un mélange stoechiométrique.
- Si  $\Phi > 1$ , on est en présence d'un mélange riche en combustible (combustion réductrice).
- Si  $\Phi < 1$ , on est en présence d'un mélange pauvre en combustible (combustion oxydante).

Le facteur de dilution  $\alpha$  est égal à  $100 X_i$ , où  $X_i$  désigne la fraction molaire du gaz inerte utilisé comme diluant ( $N_2$ , Ar, ...).

En plus de ces paramètres, il est nécessaire de considérer les caractéristiques propres au mélange gazeux. On parlera donc de débit total ( $l.h^{-1}$ ), de vitesse d'écoulement ( $cm.s^{-1}$ ) et de flux massique ( $g.cm^{-2}.s^{-1}$ ). Chacune de ces données est étroitement liée au dimensionnement du dispositif expérimental.

### 2.4.2. Combustion rapide

La combustion rapide est une forme de combustion au cours de laquelle de grandes quantités de chaleur et d'énergie sous forme de lumière sont relâchées, donnant naissance au feu. Elle est utilisée dans certaines machines telles que les moteurs à combustion interne ou les armes thermobariques [9].

### 2.4.3. Combustion lente

La combustion lente est une réaction qui se réalise à des températures peu élevées. On peut citer le cas de la respiration cellulaire, cette lenteur due à des enzymes spécifiques permettent d'augmenter les réactions d'oxydoréduction et ainsi d'obtenir un très bon rendement par récupération d'une grande partie de l'énergie [9].

### 2.4.4. Combustion complète (riche)

Lors d'une combustion complète, le réactif brûlera en présence de dioxygène (comburant), ce qui limite les produits de la réaction. Quand un hydrocarbure brûle dans le dioxygène, les produits sont ainsi uniquement du dioxyde de carbone et de l'eau (douce et dure). Quand des éléments comme le carbone, l'azote, le soufre, le fer sont brûlés, il y a production des oxydes les plus communs, tels que le dioxyde de carbone, le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre et le dioxyde de fer ferrique [9].

La quantité minimale d'air nécessaire à la combustion complète d'un combustible est appelée air strictement nécessaire ou encore « air théorique ».

Pour réaliser la combustion complète avec l'air théorique, il faudrait un mélange parfait. En pratique, pour assurer la combustion complète, il faut un certain excès d'air. Celui-ci est caractérisé par le coefficient d'air théorique  $\lambda = \frac{\text{air utilisé}}{\text{air théorique}}$

$$\lambda = \frac{\text{air utilisé}}{\text{air théorique}}$$

ou encore par le coefficient d'excès d'air  $E = \lambda - 1$

### 2.4.5. Combustion incomplète (combustion pauvre ou avec défaut d'air)

La combustion incomplète a lieu quand il n'y a pas assez d'oxygène pour permettre au combustible (souvent un hydrocarbure) de réagir complètement avec le dioxygène pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau. Quand un hydrocarbure brûle dans l'air, la réaction produira du dioxyde de carbone, de l'eau, du monoxyde de carbone pure (suie ou cendres), mais aussi de nombreux autres composés tels que les oxydes d'azote [6].

### 2.4.6. Combustion complète avec excès d'air

Dans la plupart des applications industrielles, la combustion est réalisée en présence d'un air, de façon à avoir l'assurance que tous les éléments combustibles rencontreront de l'oxygène avant d'être évacués du foyer, on trouve dans les gaz de combustion, en plus des composants cités pour la combustion stoechiométrique, l'oxygène excédentaire qui s'exprime en excès d'air. Lorsque la combustion est réalisée avec un excès d'oxygène (ou d'air), elle est dite « oxydante ». L'excès d'air adopté avec les combustibles liquides et gazeux est sensiblement le même et il est plus faible que celui nécessaire aux combustibles solides [6].

### 2.4.7. Combustion incomplète avec excès d'air

Il arrive que, malgré l'excès d'air, des éléments combustibles ne réagissent pas complètement avec l'oxygène avant d'être évacués du foyer. Ces éléments gazeux se retrouvent dans les gaz de combustion sous la forme de CO et de CH<sub>4</sub>; les autres gaz se rencontrent rarement du fait qu'ils sont décomposés et ramenés aux deux formes précédentes.

La combustion incomplète engendre également des imbrûlés solides, qui sont constitués par du carbone dont une partie se dépose sur les parois des échangeurs et l'autre est entraînée par les fumées. C'est ce type de combustion que l'on rencontre habituellement dans l'industrie en excès [6].

### 2.4.8. Combustion chaude (turbulente)

La combustion chaude est une combustion caractérisée par des flux de chaleur. Elle est souvent utilisée dans l'industrie (par exemple, les turbines à gaz, les moteurs diesel...) car la chaleur facilite l'opération du mélange entre le combustible et l'oxydant [9].

### 2.4.9. Combustion stoechiométrique

Une combustion est neutre, ou stoechiométrique, ou équilibrée, lorsque le carbone, l'hydrogène, le soufre sont transformés totalement en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub>, sans excès d'oxygène (ou d'air); les autres gaz n'apparaissant que sous forme de traces. L'azote est libéré à l'état d'élément (N<sub>2</sub>) [6].

### 2.4.10. Combustion étagée

Cette technique est utilisée pour lutter contre la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote. Ces derniers n'ont pas été mentionnés dans les produits de la combustion, car ils se présentent en quantité très faible et négligeable dans la composition volumique des fumées, mais importante en regard de la pollution. La combustion étagée consiste à opérer les réactions en deux temps. Dans un premier temps, l'air comburant admis en quantité insuffisante conduit à une combustion incomplète et réductrice à basse température (type combustion incomplète en manque d'air); dans un second temps, le complément d'air et l'excès d'air sont admis pour terminer la combustion (type combustion complète avec excès d'air). L'atmosphère réductrice et la température réduite qui résultent de la première phase sont des conditions qui limitent la combinaison de l'oxygène avec l'azote de l'air et du combustible [6].

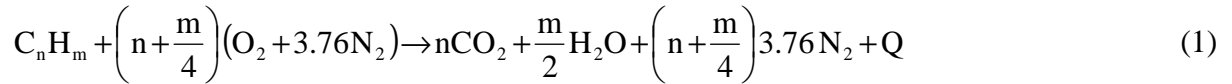
## 2.5. Thermodynamique et cinétique de la combustion

La quantité d'énergie calorifique libérée par la combustion peut être calculée à partir des données thermodynamiques qui seront présentées ci-dessous; tout aussi importante est la

connaissance de la vitesse et les mécanismes réactionnels qui permet en principe de comprendre et éventuellement d'influencer le processus de la combustion.

**2.5.1. Aspects thermodynamiques de la combustion**

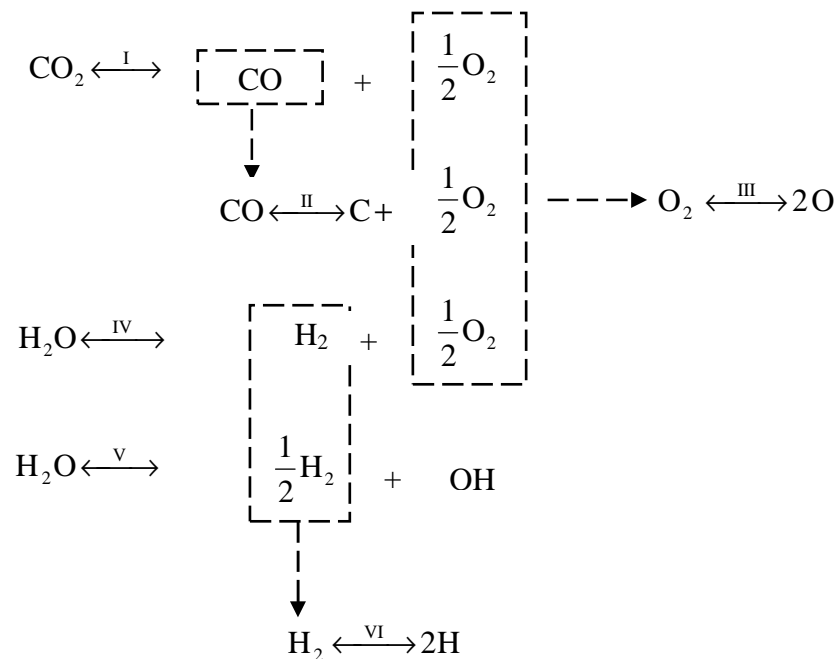
La réaction globale de la combustion peut s'écrire d'une façon plus générale, pour un hydrocarbure  $C_nH_m$ :



Dans cette expression,  $Q$  est la quantité de chaleur libérée par mole de combustible brûlé et appelée « chaleur de combustion »; elle est égale à la différence entre la somme des chaleurs de formation des réactifs et celle des produits. La valeur de  $Q$  dépend donc à la fois de la nature du combustible et du comburant. Dans une combustion adiabatique, la totalité de l'énergie libérée est accumulée dans les produits de combustion comme chaleur sensible:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_p(\text{produits}) dT \quad (2)$$

Cette expression montre que les produits de combustion (dont  $C_p$  est la chaleur spécifique par mole) sont portés de la température initiale  $T_i$  à la température  $T_f$ . Aux températures relativement élevées, le gaz carbonique et la vapeur d'eau sont partiellement dissociés conformément aux équilibres suivants:



Les équilibres I à VI peuvent être caractérisés par des constantes d'équilibre reliant les concentrations des différentes espèces chimiques concernées; ainsi la constante de dissociation de l'équilibre I s'écrira:

$$K_I = (\text{CO}) (\text{O}_2)^{1/2} / (\text{CO}_2)$$

et celle de l'équilibre II:

$$K_{II} = (\text{C}) (\text{O}_2)^{1/2} / (\text{CO}) \quad \text{etc.}$$

Ces constants dépendent de la température et, en générale, de la pression également. Leur variation en fonction de la température doit dès lors être connue pour calculer la température d'équilibre ( $T_f$ ) et les concentrations à l'équilibre du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau et de chacun de leurs produits de dissociation.

La connaissance exacte des températures d'équilibre des produits de combustion revêt une importance capitale pour les applications industrielles. Elle détermine non seulement les performances des engins, mais elle fixe également les contraintes thermiques auxquelles sont soumis les matériaux; dans le cas des aubes des turbines à gaz par exemple, elle revêt une importance primordiale.

A température et pression initiales données, la valeur des températures de combustion dépend de la nature du combustible et du comburant ainsi que de la composition du mélange; en fonction de cette dernière, elle atteint un maximum aux environs de la stoechiométrie. La dilution du mélange inflammable abaisse les températures de combustion, car les gaz inerte absorbent une partie de la chaleur de combustion sous forme de chaleur sensible. Lorsqu'on augmente la température initiale du mélange inflammable, la température finale de combustion augmente également [1].

### 2.5.2. Aspects cinétiques de la combustion

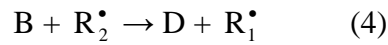
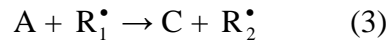
La réaction globale de combustion (1) présentée ci-dessus, ne donne en fait qu'un bilan de matière et d'énergie mais ne reflète aucunement le mécanisme réel de la combustion. En réalité la réaction globale se fait par une succession de réactions plus simples, appelées étapes élémentaires, qui ne mettent en jeu simultanément que deux ou tout au plus trois partenaires. Dans le cas de la combustion, ces derniers peuvent être des molécules ou des radicaux libres, lesquels, jouent un rôle primordial [1].

Afin de schématiser les étapes élémentaires de la combustion, on utilisera un symbolisme très général: le combustible sera désigné par le symbole A, et le comburant par le symbole B; les radicaux libres seront indiqués par  $R_1^\bullet$ ,  $R_2^\bullet$  ..... On désignera, enfin, les produits de combustion par les symboles C et D.

La réaction globale de combustion peut être présentée par:

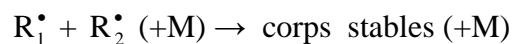


En réalité cette réaction se fait par la succession d'au moins deux étapes élémentaires impliquant des radicaux, et qui constituent les étapes de propagation de la réaction:

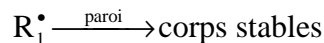


Au terme de ces deux étapes une molécule de combustible a été transformée en produits de combustion; en même temps le radical initial  $R^\bullet$  se trouve régénéré, de sorte que la succession des étapes élémentaires (3) et (4) peut en principe continuer indéfiniment, formant ainsi une chaîne réactionnelle dont les deux étapes (3) et (4) constituent le maillon. On dit encore que ces deux réactions représentent les étapes de propagation de la réaction en chaîne. Un seul radical ( $R_1^\bullet$  ou  $R_2^\bullet$ ) initialement présent dans le mélange des réactifs suffirait donc à transformer toutes les molécules de combustible en produits de combustion. En réalité on doit également tenir en compte d'une part de la possibilité de disparition des radicaux libres (rupture de la chaîne) et d'autre part la possibilité de leur formation (ramification de la chaîne)

La rupture de la chaîne a lieu lorsque deux radicaux entrent en collision; par la réunion de leurs électrons «célibataires», il y'a formation d'une liaison covalente, qui fait disparaître le caractère radicalaire avec production d'une espèce chimique stable. L'énergie libérée au cours de cette association est en général absorbée par une troisième molécule quelconque M dont la présence est requise lorsque les radicaux libres n'ont pas une composition atomique suffisamment complexe:



La terminaison de la chaîne peut également se produire lorsqu'un radical atteint une paroi solide. En effet, la plus part de ces dernières, en particulier les surfaces métalliques, possèdent des électrons de valence non appariés; elles agissent alors comme des pièges à radicaux, où ces derniers se trouvent captés pendant un temps suffisamment long pour que d'autre radicaux viennent se combiner avec eux:



La perte de radicaux libres par rupture en phase gazeuse ou sur les parois est compensée par des réactions de production de nouveaux radicaux (réactions de ramification) que l'on peut schématiser comme suit:  $A + R_2^\bullet \rightarrow 3 \text{ radicaux}$

Chacun des radicaux ainsi créés est à l'origine d'une nouvelle chaîne de propagation par la succession des étapes (3) et (4): on dit que la chaîne est ramifiée. Lorsque la fréquence de cette ramification est suffisamment élevée, elle prend l'aspect d'une véritable avalanche: le

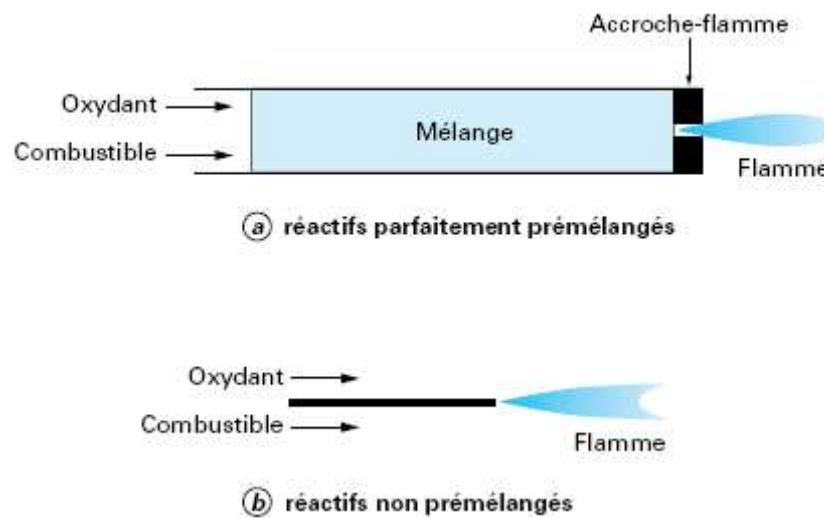


### 3.1. Classification des flammes

Deux situations génériques idéales ont été identifiées, selon la procédure utilisée pour introduire les réactifs dans la zone de flamme :

- **Flammes prémélangées** : les réactifs sont mélangés avant la zone de réaction.
- **Flammes non prémélangées ou flammes de diffusion** : où les réactifs sont introduits séparément dans la zone de réaction, de part et d'autre de la flamme. Ils sont alors essentiellement localement entraînés dans la zone de réaction par diffusion moléculaire.

Ces deux situations sont schématisées sur la figure I.3 [11].



**Figure I.3:** a) Flamme prémélangée, b) Flamme de diffusion.

La combustion prémélangée est, a priori, la situation la plus efficace en terme de dégagement d'énergie puisque les réactifs sont déjà en contact avant la zone de flamme. En revanche, une telle flamme est susceptible de se propager dans le mélange combustible/oxydant donc de remonter l'écoulement en amont de la chambre de combustion, jusqu'à l'endroit où s'effectue le mélange, ce qui pose des problèmes de sécurité. Par contre, si la flamme de diffusion est, a priori, moins performante qu'une flamme prémélangée puisqu'il faut, en plus, apporter, par diffusion moléculaire, les réactifs à la zone de réaction, celle-ci ne peut en aucun cas remonter l'écoulement et est donc plus sûre. En outre, la réalisation pratique d'une flamme de diffusion est sensiblement plus simple puisqu'elle ne nécessite pas un mélange des réactifs aussi parfait que possible dans des proportions bien définies (c'est-à-dire dans les limites d'inflammabilité). Un brûleur non prémélangé peut être simplement constitué, par exemple, d'un injecteur de combustible dans de l'air ambiant (bec Bunsen dont la virole est fermée, veilleuse de chauffe-eau, fours industriels,...) ou d'un ou de

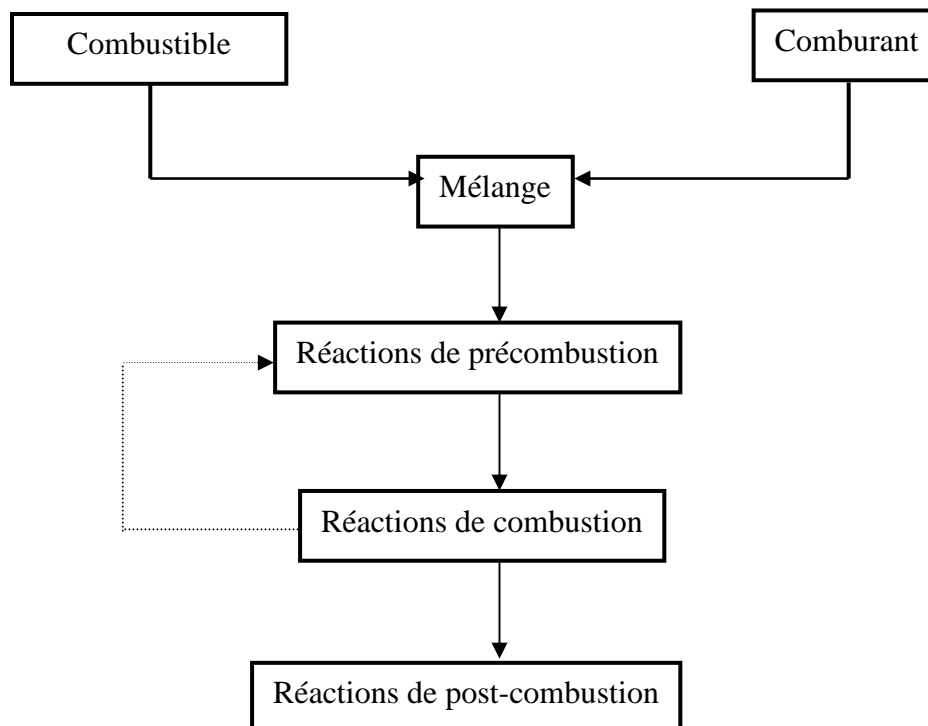
plusieurs groupes d'injecteurs de combustible et de comburant (moteurs pour fusées, fours à oxygène,...) [11].

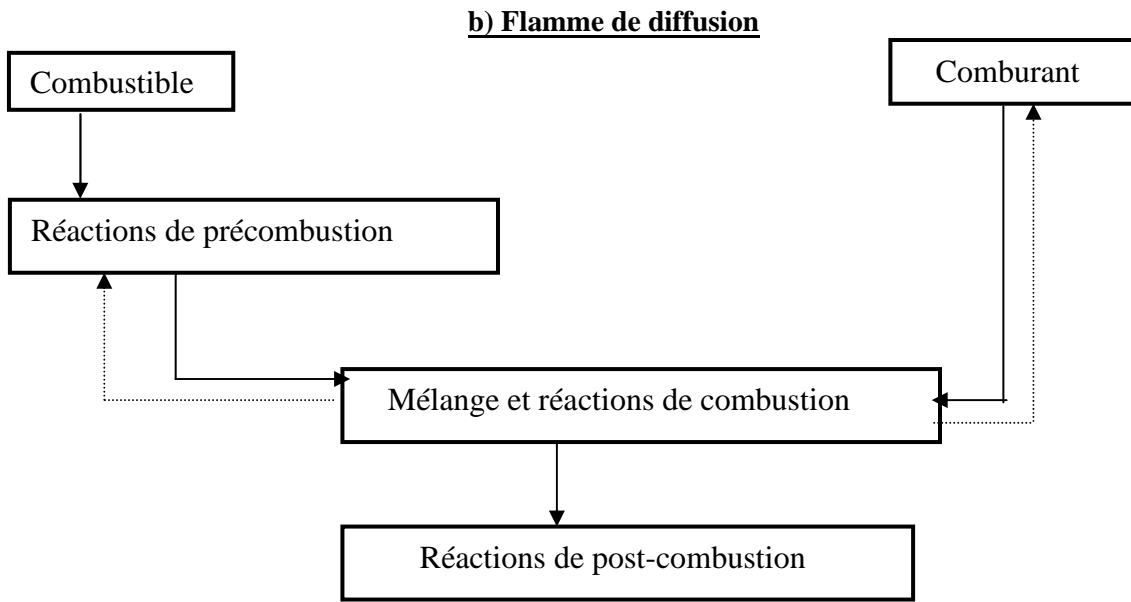
Par opposition aux flammes de prémélange qui se développent au sein d'un mélange explosif, les flammes de diffusion se développent à la surface de séparation entre le gaz combustible et le gaz comburant.

Dans le cas d'une flamme de prémélange, le transport de l'énergie thermique et des espèces actives issues des réactions de combustion se produit à contre-courant de l'écoulement gazeux (présenté en pointillés sur la Figure I.4). Il se produit alors un certain nombre de réactions chimiques au sein du mélange: ce sont les réaction de précombustion.

Les gaz chauds qui quittent la zone de combustion suivant le sens de l'écoulement gazeux, contiennent également certaines espèces actives qui continuent à réagir entre elles: ce sont les réaction de post-combustion. La zone de combustion influence fortement la nature des réactions chimiques qui prennent place au sein de la zone de précombustion. L'inverse est également vrai et par conséquent, il est impossible d'étudier chaque zone indépendamment l'une de l'autre [8].

#### a) Flamme de prémélange





**Figure I.4:** Les processus qui interviennent au cours de la combustion dans les cas de  
 a) flamme de prémélange, b) flamme de diffusion.

En pratique, les réactions de combustion interviennent, le plus souvent en milieu gazeux. Cette constatation conduit immédiatement à une seconde distinction entre les régimes de combustion, selon que les écoulements sont laminaires ou turbulents. Quatre régimes limites idéaux sont donc identifiables, selon que l'écoulement est laminaire ou non et la combustion prémélangée ou non. La figure I.5 résume ces quatre situations génériques et y associe quelques applications pratiques.

| <u>Introduction des réactifs</u> | <u>Type d'écoulement</u> | <u>Exemples</u>                                     |
|----------------------------------|--------------------------|---|
| Prémélangé                       | Turbulent                | Turbine à gaz<br>Moteurs à allumage commandé        |
|                                  | Laminaire                | Bec Bunsen<br>Cuisinière domestique                 |
| Non prémélangé                   | Turbulent                | Fours industriels<br>Moteurs Diesel, Moteurs-fusées |
|                                  | Laminaire                | Briquet<br>Bougie                                   |

**Figure I.5:** Différents systèmes pratiques de combustion classés selon le type d'introduction des réactifs (prémélange ou non) et la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement.

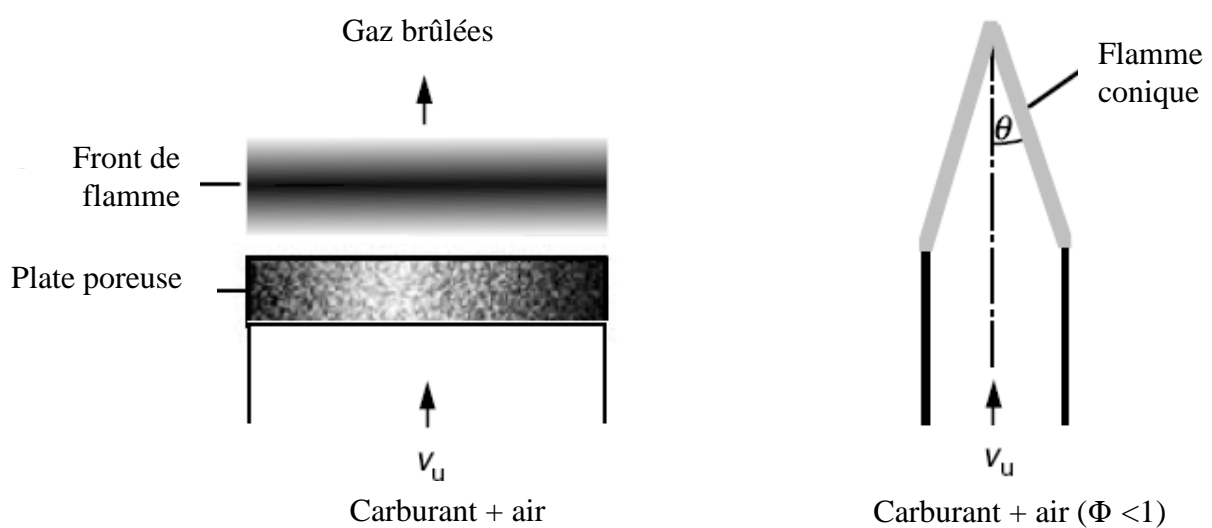
Ainsi les flammes peuvent être également classées en fonction de la nature de l'écoulement :

- **Flammes laminaires:** dans le cas d'une flamme laminaire, la zone réactionnelle dépend de la convection, de la réaction chimique et des processus de transferts moléculaires. L'étude de ces flammes permet de comprendre la structure fine de la flamme et l'influence relative des différents phénomènes intervenant dans les écoulements réactifs. En particulier, l'impact des mécanismes cinétiques et des modèles de diffusion sont usuellement évalués sur ce type de flammes, qui sont facilement analysables expérimentalement [8].

- **Flammes turbulentes:** Un écoulement turbulent est un écoulement où la trajectoire des «particules fluides» n'est pas «lisse», présente des changements brusques, où des particules fluides très proches l'une de l'autre à un moment donné ont des trajectoires qui deviennent très différentes et qui s'écartent de plus en plus, et où, même avec des conditions aux limites apparemment stationnaires, ces trajectoires ne sont pas stationnaires [2].

Dans le cas d'une flamme turbulente, des forces de cisaillement entre les filets gazeux engendrent des différences de vitesse locale de l'écoulement par rapport à la vitesse moyenne ce qui entraîne la formation de tourbillons [8]. Dans les configurations réelles, la turbulence modifie de manière importante le mélange et les caractéristiques locales de la flamme (courbure, étirement...).

- **Les flammes prémélangées laminaires :** dans les flammes prémélangées laminaires le carburant et le comburant sont prémélangés avant la combustion et l'écoulement est laminaire. Exemples sont les flammes plates laminaires et (sous conditions du pauvre carburant) flammes *Bunsen* (voir Figure.I.6) [12].



**Figure I.6:** Une flamme plate laminaire (gauche) et une flamme de Bunsen (droit)

- **Les flammes prémélangées turbulentes** : la flamme de prémélange se propage dans un milieu très turbulent, et comme en général la taille des remous est plus grande que l'épaisseur de la zone de flamme bleue, la flamme devient plissée. C'est le phénomène de couplage de la flamme et de la turbulence, qui produit ce qu'on appelle une «flamme turbulente de prémélange». Il est très bénéfique, car il permet un accroissement important de la vitesse de propagation de la zone de flamme [2].

- **Flamme de diffusion laminaire** : Dans les flammes laminaires non-prémélangées, le carburant et le combustible sont mélangés durant le processus de combustion. L'écoulement est laminaire [12].

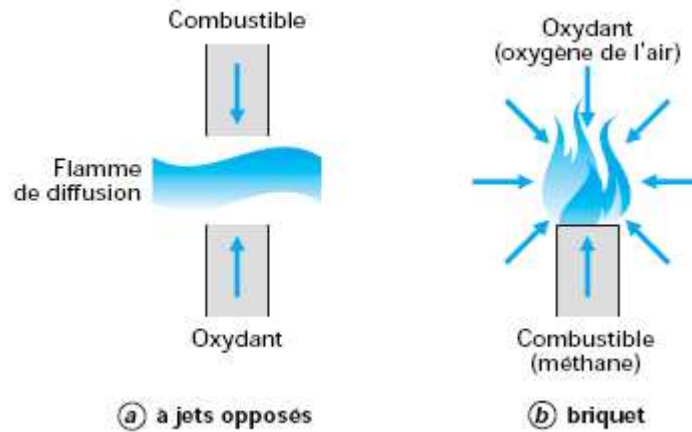
Le prototype de ces flammes, schématisé sur la figure I.7, est obtenu par injection d'un combustible gazeux dans une atmosphère oxydante (le plus souvent l'air) au repos. La flamme de diffusion offre deux avantages indéniables : la simplicité et la sécurité [11]. Cependant les flammes non prémélangées incluent une chimie plus complexe que celle de prémélangés, puisque la richesse  $\Phi$  couvre la gamme complet à partir de 0 (air) jusqu'à  $\infty$  (carburant pure) [12].



**Figure I.7:** Géométrie d'une flamme de diffusion laminaire obtenue par injection d'un jet de combustible dans une atmosphère oxydante au repos

Les flammes de diffusion se développent grâce au concours des phénomènes de réaction ainsi que des phénomènes de diffusion de chaleur et de masse qui se produisent de part et d'autre de la zone réactive. Les phénomènes de convection jouent cependant un rôle plus important en amenant les réactifs et en emportant les produits de façon plus efficace que la seule diffusion. Pour que la flamme reste laminaire, il faut que les vitesses d'écoulement ne soient pas trop grandes.

- **Les flammes de diffusion turbulentes** : Dans ce cas, les flammes non prémélangées brûlent dans un écoulement turbulent. Le cas le plus simple d'une flamme turbulente de ce type est la «flamme-jet», constituée par un jet de gaz à forte vitesse, dans un écoulement parallèle d'air à vitesse plus faible. C'est une situation semblable à la flamme de briquet, mais le jet de gaz à une vitesse bien plus forte, ce qui entraîne la présence de turbulence (Figure I.8).



**Figure I.8:** Exemples de Flammes de diffusion.

Du moment que notre recherche porte sur la combustion du méthanol dans une flamme laminaire de prémélange, il sera utile de donner plus de détails sur ce type de flamme.

### 3.2. Flammes plates, laminaires et prémélangeés

#### 3.2.1. Caractéristiques

Une flamme plane prémélangée correspond à une onde de déflagration (sa vitesse de propagation est inférieure à la vitesse du son) se propageant à une vitesse constante et caractéristique (appelée vitesse de flamme, vitesse de propagation ou vitesse normale de propagation, normale signifiant en régime non turbulent et non détonant, et perpendiculaire à la surface du front de flamme). C'est cette vitesse qui détermine la quantité de mélange qui peut être brûlée par unité de temps. Une telle flamme est dite plane car sa structure ne dépend que d'une seule variable d'espace (milieu monodimensionnel) [10].

La vitesse de propagation de la flamme et la structure de l'onde de déflagration sont alors les caractéristiques fondamentales du mélange combustible-comburant.

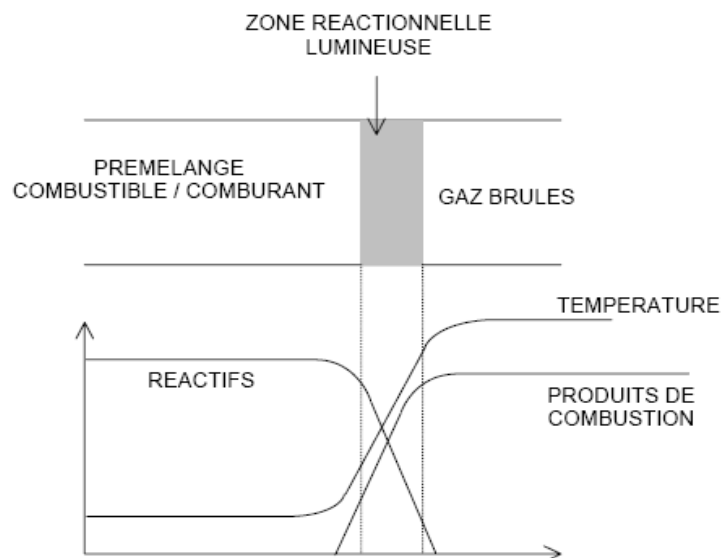
#### 3.2.2. Structure

Lorsqu'un mélange de gaz combustible-comburant se trouve dans un tube ouvert et est enflammé à une des extrémités par une source de chaleur, il entre en régime de combustion vive car la chaleur produite par la réaction ne peut pas être dissipée assez rapidement pour qu'un régime de combustion lente s'établisse. Les radicaux produits par les réactions de ramification diffusent dans toutes les directions. Ils ne sont en effet pas détruits dans la direction de l'axe du tube, sauf pour quelques cas de recombinaisons peu importantes parce que peu probables. La chaleur et les radicaux produits localement par la réaction diffusent vers la couche adjacente en avant du front et cette diffusion est suffisante pour que cette

couche soit portée à l'inflammation et devienne elle-même une source de chaleur et de radicaux capables d'initier une réaction chimique dans la couche suivante. De cette façon une zone de combustion se propage au sein du tube ouvert et à travers le mélange gazeux. Cette zone constitue la flamme, milieu très réactif qui sépare une zone dite de gaz frais (mélange combustible / comburant / diluant n'ayant pas réagi) d'une zone dite de gaz brûlés (produits de combustion issus du processus réactionnel).

La production de chaleur et de radicaux accélère la réaction tandis que leur transport vers les gaz frais en limite la vitesse. Quand les deux phénomènes (physique et chimique) sont d'égale importance, la flamme se propage à vitesse constante. La part relative jouée dans la propagation de la déflagration par la chaleur et par les radicaux est très difficile à distinguer. On considère généralement qu'au-dessus de 1300K, la propagation thermique l'emporte sur la propagation radicalaire [10].

À l'intérieur de la déflagration, la température augmente d'abord dans une zone de préchauffage où les réactions s'amorcent par suite de la diffusion de la chaleur et des radicaux provenant de la région de combustion proprement dite. Les réactifs sont progressivement consommés; des espèces intermédiaires apparaissent puis disparaissent tandis que la température augmente exponentiellement et que les produits finaux apparaissent (Figure I.9). La partie visible de la flamme est localisée dans la zone de réaction ; elle est due à l'émission à haute température de radicaux excités tels que  $\text{CH}^*$  (violet bleu),  $\text{C}_2^*$  (vert),  $\text{CHO}^*$ , etc...qui retournent à leur état fondamental. Dans le cas des flammes riches en composés carbonés, l'émission de lumière (blanche, jaune) peut également provenir de particules de carbone incandescentes (suies) [10].



**Figure I.9:** Structure d'une flamme laminaire prémélangée.

Pratiquement, la structure d'une flamme désigne l'évolution, en fonction de la distance normale au front de flamme, de la température, de la vitesse d'écoulement et de la concentration des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel. L'analyse chimique de la structure d'une flamme consiste donc à établir les profils de concentrations d'un maximum d'espèces moléculaires et radicalaires présentes dans la flamme ainsi que le profil de température. Ces données expérimentales détaillées peuvent ensuite être utilisées pour :

- Calculer les vitesses globales d'évolution des espèces et déterminer les paramètres cinétiques de réactions élémentaires à haute température,
- Prédire ces profils par modélisation à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable.

Les flammes plates laminaires prémélangées constituent un support expérimental de choix pour le développement et la mise au point de mécanismes chimiques complexes de combustion. En effet ces conditions expérimentales permettent :

- de travailler sur un milieu mono-dimensionnel ce qui facilite le suivi expérimental de l'évolution de la concentration des espèces,
- de s'affranchir des interactions entre les processus chimiques impliqués et tout l'aspect mécanique des fluides du fait du régime laminaire,
- et donc d'appréhender directement la cinétique de combustion et de dégradation d'un composé chimique spécifique.

Enfin, en travaillant à basse pression, il est possible de dilater la zone réactionnelle de la flamme suffisamment, ce qui permet de disposer d'une meilleure résolution spatiale et donc d'accéder plus facilement aux espèces réactives présentes dans cette zone.

## **4. Modélisation des flammes**

### **4.1. Généralités et objectifs**

La science de la simulation et de la modélisation avoir approximativement 50 ans; commençant comme une technique de curiosité avec un impacte mineur sur les recherches scientifiques, elle était développée rapidement pour jouer un rôle principal dans chaque domaine de la science et l'ingénierie. En particulier, la modélisation de la combustion est actuellement considérée comme une partie essentielle de la recherche de combustion [13]. Puisque la modélisation cinétique devient un outil très important pour l'interprétation et la compréhension du phénomène de combustion; par conséquent, des efforts considérables ont été effectuées au développement des mécanismes cinétiques pour la combustion du carburant.

Des descriptions simples de la chimie, conclus à partir des mécanismes détaillés, sont appelées « mécanismes cinétiques- chimiques réduits »

Récemment, plusieurs articles et revues ont été effectués pour l'analyse asymptotique et la modélisation dans la chimie de combustion tels que les travaux de Dixon-Lewis [14, 15], ceux de Gardiner [16], de Kee et al. [17], de Peters et Rogg [18], de Seshadri et al. [19], de Miller et al. [20], de Patnaik et al. [21], de Fristrom et al. [22], de Leung et Lindstedt [23], de Zuo et Bulck [24], de Yang et Pope [25], de Bozzelli et Dean [26], de Dupont et Williams [27], GRI Mech [28], de Westbrook et Dryer [29], de Oran et Boris [30], et de Warnatz et al. [31].

La modélisation peut donc intervenir à différents niveaux : estimation d'une chaleur de réaction, calcul d'une vitesse de propagation de flamme, détermination des profils d'évolution des espèces présentes dans le milieu réactif,... Dans le cas de l'étude de flammes plates prémélangées (Figure I.9), l'objectif est d'estimer l'évolution de la concentration des espèces moléculaires et réactives dans les différentes zones du milieu réactionnel (gaz frais, zone réactionnelle et gaz brûlés). Suivant que les données cinétiques à modéliser seront globales (chaleur de réaction, vitesse propagation de flamme, délais d'auto-inflammation,..) ou détaillées (profils d'évolution des espèces moléculaires et radicalaires,..) le schéma du mécanisme cinétique utilisé sera plus ou moins détaillé. A ce titre, on distingue différents types de mécanismes chimiques, les mécanismes réduits, les mécanismes moléculaires (globaux et quasi-globaux) et les mécanismes détaillés [32].

#### **4.2. Les différents types de mécanismes**

La compréhension des phénomènes chimiques qui se produisent au sein d'un système réactif suppose que l'on puisse identifier les principales réactions chimiques qui interviennent dans le processus de combustion. Ceci est possible grâce à la modélisation, dès lors que la comparaison entre les profils de fraction molaire simulés et expérimentaux est satisfaisante, c'est-à-dire après avoir vérifié la validité du mécanisme postulé.

Un mécanisme cinétique est un ensemble de réactions chimiques qui est sensé décrire toutes les voies réactionnelles du processus chimique étudié en prenant en compte toutes les espèces chimiques intervenant. Il comprend l'équation de chaque réaction accompagnée des paramètres cinétiques d'Arrhenius de la réaction. Les réactions sont majoritairement des réactions élémentaires mais des réactions globales peuvent également figurer dans le mécanisme faute d'information sur les processus élémentaires. Les espèces chimiques sont les réactifs, les intermédiaires et les produits. A ce mécanisme est associée une base de données thermochimiques qui inclut les données thermochimiques des espèces du mécanisme. Le

mécanisme cinétique et la base de données thermochimiques constituent le modèle thermocinétique. Un schéma réactionnel est une représentation schématique du mécanisme montrant les voies réactionnelles d'oxydation des réactifs et des intermédiaires [5].

Différents types de mécanismes peuvent être validés.

#### 4.2.1. Mécanismes détaillés

Ce sont les mécanismes capables de reproduire le plus finement les processus de combustion. Leur développement est à corréler avec les progrès accomplis dans le domaine des moyens et des méthodes de calcul. Ils comportent le maximum d'espèces chimiques susceptibles d'intervenir dans un ensemble de réactions élémentaires. Ces réactions sont regroupées dans des sous-mécanismes interdépendants [8]. Cette démarche n'est pas envisageable car le nombre de réactions deviendrait rapidement énorme, et ces réactions ne seraient pas nécessairement toujours permises thermodynamiquement.

Des progrès restent à accomplir dans la détermination des paramètres cinétiques des constantes de vitesse à haute température, ce qui correspond au domaine d'étude des flammes. Certaines données cinétiques sont parfois le résultat d'extrapolations de constantes de vitesse expérimentales, obtenues dans des réacteurs statiques ou à écoulement, où la température n'excède pas en général 1200K. Si la constante de vitesse ne suit pas la loi d'Arrhénius, c'est-à-dire si le terme préexponentiel est fonction de la température, l'extrapolation aux températures de flammes peut alors s'avérer hasardeuse. Lorsque aucune donnée expérimentale n'est disponible, il est encore possible d'estimer la constante de vitesse en procédant par analogie avec des réactions du même type et pour lesquelles les constantes de vitesse sont connues. Il est également possible de déterminer les constantes de vitesse par calcul dans le cas où la réaction implique des molécules simples [8].

#### 4.2.2. Mécanismes réduits

Ils sont issus des mécanismes détaillés. Le schéma cinétique est plus simple car seules les réactions importantes sont retenues. Ce sont les analyses de sensibilité brute et élémentaire du premier et du second ordre, qui permettent de réduire le mécanisme détaillé [33].

#### 4.2.3. Mécanismes quasi-globaux et globaux

Les mécanismes quasi-globaux comportent à la fois un mécanisme détaillé et des étapes globales. L'objectif est de reproduire plus finement que dans le cas du mécanisme global les propriétés chimiques de la combustion, en tenant compte par exemple de l'influence du facteur de richesse. Les mécanismes quasi-globaux sont intéressants pour prédire les concentrations des espèces majoritaires dans la région des gaz brûlés. Ils restent cependant insuffisants pour l'analyse de la structure de flammes dans le front de flamme.

Dans le cas des mécanismes globaux, la réaction de combustion se résume à un nombre limité d'équilibres globaux (inférieur à dix), ce qui rend ce type de mécanisme très simple d'utilisation. Cette propriété peut être mise à profit afin d'introduire le mécanisme dans des codes de calcul à deux ou trois dimensions très complexes et qui nécessitent une chimie très simplifiée. Les mécanismes globaux peuvent être postulés à priori, et dans ce cas les lois de vitesse sont basées sur des relations empiriques, ou sont issus d'un mécanisme détaillé [34].

#### **4.3. Procédure schématique de mise au point d'un mécanisme chimique détaillé pour la modélisation des flammes**

Les objectifs de la modélisation de la cinétique chimique détaillée sont la mise au point d'un mécanisme chimique et sa validation dans des conditions les plus larges possibles. Pour parvenir à ces objectifs, il faut :

- 1 Choisir un système réactif (flamme) le moins compliqué possible
  - ➔ *Flamme monodimensionnelle stationnaire prémélangée*
- 2 Faire l'analyse expérimental préliminaire de la flamme
  - ➔ *Obtention de données cinétiques (plus ou moins) détaillées dans des conditions expérimentales variées (richesse, pression, dilution, ...)*
  - ➔ *Profils de température et d'évolution des espèces mesurées*
- 3 Disposer d'un code de modélisation de flammes, associé à des bases de données cinétiques, thermodynamiques et de transport
- 4 Utiliser un solveur d'équations différentielles puissant
  - ➔ *Maillage adaptatif*
- 5 Comparer les résultats expérimentaux avec les résultats modélisés à partir du mécanisme chimique postulé à priori
- 6 Analyser les résultats
  - ➔ *Calcul des vitesses globales d'évolution des espèces*
  - ➔ *Calcul des vitesses des réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme et étude de leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce*
  - ➔ *Analyses de sensibilité*
- 7 Mise au point du mécanisme (postulé en 3)
- 8 Analyse des chemins réactionnels principaux [32].

#### **4.4. Théorie des flammes de prémélange laminaire et monodimensionnelles**

Les variables macroscopiques fondamentaux capables de caractériser la structure chimique d'une flamme, sont:

- la température  $T$ ,
- les fractions molaires  $x_i$  des différentes espèces  $i$  le long de la zone réactionnelle,
- la vitesse de diffusion  $V_i$  de ces mêmes espèces.

Ces variables interviennent dans les équations de la théorie des flammes unidimensionnelles [35]. Pour que cette théorie puisse être formulée, il est d'abord nécessaire de faire les hypothèses suivantes:

- le gradient des variables macroscopiques est faible comparé au libre parcours moyen des molécules,
- la flamme est unidimensionnelle ce qui signifie que les variables macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux,
- la pression est constante le long de la zone réactionnelle,
- les pertes par rayonnement sont ignorées,
- les effets de la viscosité sont négligeables,
- la diffusion thermique inverse due au gradient de concentration n'est pas prise en compte.

Dans ces conditions, l'écriture des équations fondamentales de la théorie des flammes unidimensionnelles est alors possible. Elles font intervenir

- l'équation d'états  $\rho = \overline{PM} / RT$ ,
- la conservation de la masse totale (équation 1\*)
- la conservation des espèces (équation 2\*)
- la conservation de l'énergie (équation 3\*)

#### 4.4.1.1. Conservation de la masse

L'équation de la conservation de la masse dans le cas des flammes laminaires de prémélange est traduite par la relation :

$$\frac{d(\rho v A)}{dz} = 0 \quad (1^*)$$

Pour chaque espèce, l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\rho v}{M_i} \cdot \frac{dG_i}{dz} = K_i \quad (2^*)$$

#### 4.4.1.2. Conservation de l'énergie

Le bilan énergétique dans une flamme laminaire de prémélange est traduit par la relation (3\*) :

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| $\rho v A \frac{dT}{dz}$ <p style="text-align: center;">convection</p> | $+ \frac{A}{C_p} \sum_i C_{p_i} \rho V_i \frac{M_i}{M} X_i \frac{dT}{dz}$ <p style="text-align: center;">diffusion</p> | $+ \frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \left( \lambda A \frac{dT}{dz} \right)$ <p style="text-align: center;">conduction thermique</p> | $- \frac{A}{C_p} \sum_i H_i M_i K_i = 0$ <p style="text-align: center;">réactions chimiques</p> |
|--|--|---|---|

avec:

$Z$  = cordonnée spatiale

$\rho = \rho(z)$  = masse volumique de l'écoulement gazeux

$v = v(z)$  = vitesse d'écoulement gazeux

$A = A(z)$  = coefficient d'expansion latérale

$M_i$  = masse molaire de l'espèce  $i$

$G_i$  = fraction de flux massique du à l'espèce  $i$

$K_i$  = vitesse globale de réaction de l'espèce  $i$ ; elle représente la somme algébrique des vitesses de toutes les réactions élémentaires où l'espèce  $i$  est impliquée

$T = T(z)$  = température local de la flamme

$C_p$  = capacité calorifique du mélange à pression constante

$C_{p_i}$  = capacité calorifique de l'espèce  $i$  à pression constante

$\lambda$  = conductivité thermique du mélange

$H_i$  = enthalpie spécifique de l'espèce  $i$

$\bar{M}$  = masse molaire moyenne du mélange.

$V_i$  = vitesse de diffusion de l'espèce  $i$

L'équation (3\*) fait apparaître les termes liés à la convection, la diffusion et la conduction thermique qui interviennent dans le processus de transfert de matière et d'énergie.

La vitesse de diffusion  $V_i$  d'une espèce  $i$  est définie par ses trois composantes  $\bar{\omega}_i$ ,  $W_i$  et  $V_c$  telles que  $V_i = \bar{\omega}_i + W_i + V_c$ .  $\bar{\omega}_i$  est la vitesse de diffusion par gradient de concentration donnée

par l'approximation de Curtiss et Hirschfelder [35]:  $\bar{\omega}_i = \frac{D_i}{X_i} \frac{dX_i}{dz}$  ( $D_i$ , coefficient de diffusion

global); la vitesse de diffusion thermique  $W_i$  est calculée uniquement pour les espèces légères

telles que H et H<sub>2</sub> :  $W_i = \frac{D_i}{X_i} \frac{K_i^T}{T} \frac{dT}{dz}$  le terme de vitesse de correction  $V_c$ , est indépendant de

l'espèce mais fonction de la position  $z$ , est introduit pour vérifier la conservation du flux

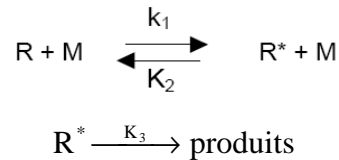
global de diffusion et il est calculé en utilisant la relation  $V_c = - \sum_{i=1}^i Y_i (\bar{\omega}_i + W_i)$  [32].

Le programme PREMIX, de la bibliothèque CHEMKIN, tient compte de la conservation de l'énergie, ce qui conduit au calcul simultané des profils de température et de fraction molaire des espèces mises en jeu dans le mécanisme.

#### 4.4.2. Profil des températures et constantes de vitesse

Un des inconvénients lié aux flammes stabilisées sur brûleur est l'estimation, dans l'équation de conservation de l'énergie, des pertes de chaleur au brûleur. Or la température joue un rôle déterminant dans la chimie des flammes. Pour cette raison, le profil de température expérimental qui tient compte des pertes thermiques au brûleur est généralement imposé. Dans ces conditions l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui réduit de façon importante le temps de calcul [32].

La vitesse globale de la réaction  $K_i$  souligne la contribution de la cinétique chimique à l'étude des flammes. Son expression fait intervenir les constantes de vitesse des différentes réactions chimiques mises en jeu dans le mécanisme. Dans ce cas, il convient notamment de tenir en compte de l'influence de la pression sur la valeur de la constante de vitesse, en particulier pour les réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire. Pour une réaction de décomposition unimoléculaire, Lindemann [36] propose le schéma suivant:



Avec R = réactif, M = partenaire de collision et  $R^*$  = réactif excité

Avec l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, la concentration du réactif excité est donné par:

$$[R^*] = \frac{K_1 [R][M]}{K_2 [M] + K_3}$$

On obtient alors pour la vitesse  $v$  de la réaction:

$$v = K_3 [R^*] = \frac{K_1 K_3 [M]}{K_2 [M] + K_3} [R] = K_t [R]$$

- ➡ à faible pression,  $K_2 [M] \ll K_3$  et  $v = K_1 [M] [R]$ : la réaction est d'ordre 2 et dans ce cas,  $K_t = K_0 = K_1 [M]$
- ➡ à haute pression,  $K_2 [M] \gg K_3$  et  $v = K_1 K_3 / K_2 [R]$ , la réaction est du premier ordre, et dans ce cas,  $K_t = K_\infty = K_1 K_3 / K_2$
- ➡ à pression intermédiaire, l'ordre de la réaction est compris entre 1 et 2. On se situe alors dans la zone du «fall-off» (Figure I.10).

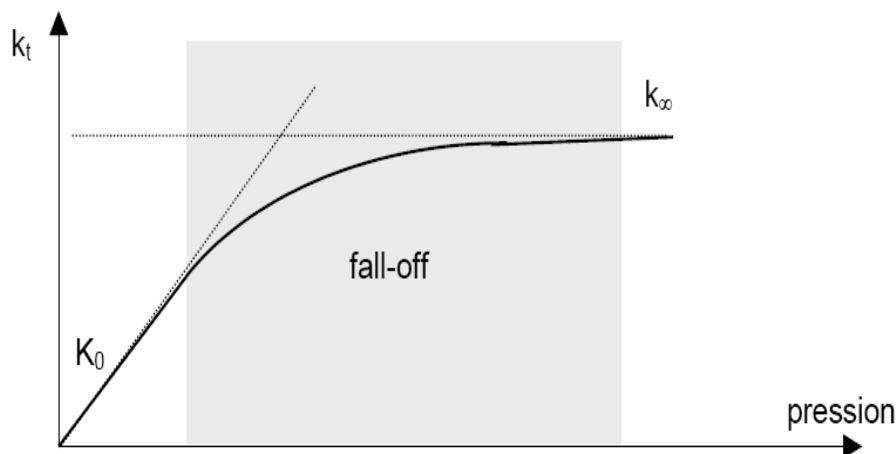


Figure I.10: Phénomène du fall-off.

#### 4.5. Utilisation de la bibliothèque de calcul CHEMKIN

L'évolution des performances des calculateurs et les progrès obtenus dans la description des mécanismes de combustion des hydrocarbures permettent aujourd'hui de résoudre des systèmes complexes d'équations cinétiques, correspondant à des schémas cinétiques détaillés comportant plusieurs centaines d'espèces et de réactions. Ces schémas s'appuient sur l'hypothèse que les combustibles complexes brûlent suivant des successions de mécanismes élémentaires relativement bien connus valables pour des combustibles plus simples. Pour résoudre les systèmes cinétiques, des codes de calcul performants sont aujourd'hui disponibles, les plus utilisés, à l'heure actuelle sont des programmes de la bibliothèque CHEMKIN (ensemble de programmes écrits en Fortran 77) développée par SANDIA National Laboratoires (USA) [37]. La structure originale de CHEMKIN permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de n'importe quel problème de cinétique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux divers sous-programmes et utilitaires disponibles.

##### 4.5.1. Format des données cinétiques

L'écriture des réactions du mécanisme est limitée aux réactions élémentaires (ou traitées comme élémentaires), réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps avec possibilité de spécifier un coefficient d'efficacité pour des espèces particulières. Les formalismes de Lindeman, de Troe et du SRI sont disponibles pour la description des zones de "fall-off". Le format standard des données cinétiques est celui de la loi d'Arrhenius à trois paramètres  $A.T^n.\exp(-E/RT)$ . Les valeurs du facteur préexponentiel « A », de l'exposant de température « n » et de l'énergie d'activation

« E » sont indiquées les unes à la suite des autres après l'équation de la réaction. Les unités utilisées sont  $\text{cm}^3$ , mol, s, cal, K.

#### 4.5.2. Format des données thermochimiques

Le format utilisé est celui de la NASA développé par McBride et ses collaborateurs [38]. Il s'agit d'un format polynomial bien adapté au calcul numérique et utilisant deux jeux de sept coefficients. Le premier jeu dit de "haute température" est valide de 1000 K à 5000 K, tandis que le second dit de "basse température" est valide de 298 à 1000 K. Les deux polynômes donnent la même valeur à 1000 K pour toutes les propriétés thermochimiques. En plus des quatorze coefficients polynomiaux pour chaque espèce, la base de données fournit les noms des espèces, leur composition élémentaire, leur charge électronique, une indication de leur phase (gaz, liquide ou solide) et les domaines de validité des interpolations en température [32].

#### 4.5.3. Structure de CHEMKIN

CHEMKIN est une bibliothèque de sous programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse, qui comporte quatre parties principales: l'interpréteur chimique INTERP, le code de calcul TRANFIT, ainsi que les bases de données thermodynamiques et de transport.

##### 4.5.3.1. L'interpréteur chimique « INTERP »

Sa fonction est de convertir le mécanisme chimique en son équivalent numérique :

- il lit les éléments, les espèces, les réactions chimiques et leurs paramètres cinétique,
- il extrait les propriétés thermodynamiques des espèces à partir de la base de données thermodynamiques, et les stocke dans un fichier-lien binaire utilisable par les autres modules.

L'interpréteur permet également de tenir compte du phénomène de fall-off. Dans le cas d'une réaction soumise au fall-off, plusieurs méthodes de correction des constantes de vitesse aux limites basse pression ( $K_0$ ) et haute pression ( $K_\infty$ ) sont proposées. D'une manière générale, la constante de vitesse dans la zone du fall-off s'exprime par la relation [37]:

$$k = K_\infty \left( \frac{P_r}{1 + P_r} \right) \cdot F$$

$P_r$  est la pression réduite donnée par la relation :

$$P_r = \frac{K_0 [M]}{K_\infty}$$

[M] est la concentration totale,

$K_0$  est la limite basse pression de la constante de vitesse:

$$K_0 = A_0 T^{n_0} \exp(-E_0/RT)$$

$K_\infty$  est la limite haute pression de la constante de vitesse:

$$K_\infty = A_\infty T^{n_\infty} \exp(-E_\infty/RT)$$

F est la fonction de correction qui peut être exprimée de plusieurs façons:

- dans l'expression de Lindemann [36],  $F = 1$ .

- dans l'expression de Troe [39],  $\log F = \left[ 1 + \left( \frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right)^2 \right]^{-1} \log F'$

avec  $c = -0.4$  à  $0.67$ .  $\log F'$

$$n = 0.75 - 1.27 \cdot \log F'$$

$$d = 0.14$$

et  $F' = (1 - a) \cdot \exp(-T/T^{***}) + a \cdot \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T)$

dans ce cas, les paramètres  $a$ ,  $T^*$ ,  $T^{**}$  et  $T^{***}$  doivent être définis dans le mécanisme chimique.

- dans l'expression de Stewart [40],  $F = \left[ a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right]^X \cdot d \cdot T^e$

$$\text{avec: } X = \frac{1}{1 + \log^2 P_r}$$

dans ce cas, les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , et  $e$  doivent également être définis dans le mécanisme chimique.

#### 4.4.3.2. Le code « TRANFIT »

Il permet le calcul de la viscosité des espèces, de la conductivité thermique et des coefficients de diffusion binaires sous forme polynomiale. Le calcul est obtenu à partir du fichier-lien issu de l'interpréteur, de la base de données de transport et des sous programmes de la bibliothèque de CHEMKIN. Il complète les informations chimiques et physiques stockées par l'interpréteur. Tout comme l'interpréteur, TRANFIT crée un fichier lien binaire qui sera utilisé par les autres codes de la bibliothèque de programmes. Un fichier ASCII peut également être consulté pour visualiser les résultats de cette étape.

#### 4.5.3.3. La base de données thermodynamiques

Elle définit pour chaque espèce  $i$ , la chaleur spécifique  $Cp_i^0$ , l'enthalpie  $H_i^0$  et l'entropie  $S_i^0$  où l'exposant  $^0$  indique l'état standard à pression atmosphérique.

La chaleur spécifique  $Cp_i^0$  est définie par un polynôme de degré 4 en fonction de la température:

$$\frac{Cp_i^0}{R} = a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4$$

Par définition, l'enthalpie standard  $H_i^0$  est donnée par la relation  $H_i^0 = \int_0^T Cp_i^0 dT$ . Elle est calculée à partir de l'expression polynomiale de  $Cp_i^0$ , soit:

$$\frac{H_i^0}{RT} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2}T + \frac{a_{3i}}{3}T^2 + \frac{a_{4i}}{4}T^3 + \frac{a_{5i}}{5}T^4 + \frac{a_{6i}}{T}$$

avec  $R.a_{6i}$  = enthalpie standard de formation de l'espèce  $i$  à 0K.

L'entropie standard  $S_i^0$  est donnée par la relation:  $S_i^0 = \int_0^T \frac{Cp_i^0}{T} dT$ . À partir de l'expression

polynomiale de  $Cp_i^0$ , on obtient alors

$$\frac{S_i^0}{R} = a_{1i} \ln T + a_{2i}T + \frac{a_{3i}}{2}T^2 + \frac{a_{4i}}{3}T^3 + \frac{a_{5i}}{4}T^4 + a_{7i}$$

avec  $R . a_{7i}$  = entropie standard de formation de l'espèce  $i$  à 0 K.

Les autres propriétés thermodynamiques se calculent facilement en termes de  $Cp_i^0$ , de  $H^0$  et de  $S^0$ . La chaleur spécifique à volume constant se calcule par la relation  $C_v = C_p - R$ . L'énergie interne  $U^0$  est donnée par  $U^0 = H^0 - RT$ . L'enthalpie libre standard de Gibbs,  $G^0$  s'écrit  $G^0 = H^0 - TS$ . L'énergie libre standard de Helmholtz est définie par  $A^0 = U^0 - TS^0$  [32].

Considérons un mécanisme chimique comprenant  $J$  réactions élémentaires écrites sous la forme d'un équilibre, impliquant au total  $I$  espèces chimique. D'une manière générale, la condition de l'équilibre s'écrit:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

avec  $\Delta G^0$  = variation d'énergie libre de la réaction,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  = variation d'enthalpie et d'entropie de la réaction à l'équilibre et  $K_p$  = constante d'équilibre de la réaction à pression constante.

Pour la  $j^{\text{ème}}$  réaction, on a par définition,

$$K_{pj} = \frac{\prod_i P_i^{v_i}}{\prod_{i'} P_{i'}^{v_{i'}}$$

avec

$-P_i$  et  $P_{i'}$  = pressions partielles relatives respectivement aux  $i$  espèces chimiques présentes à droite de l'équation chimique écrite sous forme d'équilibre et aux  $i'$  espèces chimiques présentées à gauche,

$-v_i$  et  $v_{i'}$  = coefficients stoechiométriques relatifs respectivement aux  $i$  et  $i'$  espèces chimiques présentes à droite et à gauche de l'équation chimique écrite sous forme d'équilibre.

Soit  $K_{c_j}$  la constante d'équilibre pour la  $j^{\text{ème}}$  réaction. Par définition,

$$K_{c_j} = \frac{\prod_i C_i^{v_i}}{\prod_{i'} C_{i'}^{v_{i'}}$$

Dans l'approximation des gaz parfaits:

$$C_i = \frac{P_i}{RT} ; C_{i'} = \frac{P_{i'}}{RT}$$

$$\text{d'où } K_{p_j} = K_{c_j} \cdot (RT)^{\sum_i v_i - \sum_{i'} v_{i'}} = \exp\left[\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT}\right]$$

$$\text{c'est à dire: } K_{c_j} = \frac{\exp\left[-\left(\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}\right)\right]}{(RT)^{\sum_i v_i - \sum_{i'} v_{i'}}$$

$$\text{D'autre part: } K_{c_j} = \frac{K_{\text{dir}(j)}}{K_{\text{inv}(j)}}$$

$K_{\text{dir}(j)}$  et  $K_{\text{inv}(j)}$  représentant respectivement les constantes de vitesse élémentaires de la  $j^{\text{ème}}$  réaction, dans les sens directe et inverse. Dans le mécanisme chimique, leur écriture est de la forme  $K = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  avec  $E_a$  énergie d'activation de la réaction.

Finalement nous trouvons:

$$K_{\text{inv}(j)} = K_{\text{dir}(j)} \cdot \frac{(RT)^{\sum_i v_i - \sum_{i'} v_{i'}}}{\exp\left[\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT}\right]}$$

Par conséquent, l'utilisation de la base de données thermodynamiques permet, entre autres, de limiter la caractérisation des paramètres cinétiques d'une réaction chimique à la seule connaissance de la constante de vitesse élémentaire dans le sens direct.

Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent le plus souvent des estimations polynomiales des tables

thermochimiques de JANAF [41] et des compilations de Burcat [42]. Le formalisme utilisé est celui de la NASA [43].

#### 4.5.3.4. La base de données de transport

Sa fonction est de permettre au code TRANFIT, le calcul des viscosités, de la conductivité thermique et des coefficients de diffusion qui interviennent dans le calcul de la vitesse de diffusion des espèces. Six paramètres, contenu dans la base de données de transport, suffisent pour définir les propriétés de transport. Il s'agit de la géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), du potentiel de Lennard-Jones ( $\epsilon_K$ ), du diamètre moyen de collision ( $\sigma_K$ ), du moment dipolaire ( $\mu_K$ ), de la polarisabilité ( $\alpha_K$ ) et de la fréquence de collision ( $Z_{\text{rot}(K)}$ ).

Plusieurs codes de cinétique chimique basés sur le formalisme CHEMKIN ont été développés en parallèle par SANDIA National Laboratories. Ces codes permettent de traiter les différents types de réacteur utilisés dans la recherche: le code « PREMIX » pour le brûleur à flamme plate laminaire, Le code de calcul « PSR » est utilisé pour simuler l'évolution du profil de concentration des espèces en fonction de la température pendant l'oxydation d'un mélange gazeux homogène hydrocarbure/ $O_2$ /inerte dans les conditions du réacteur parfaitement agité, tandis que le code « SENKIN » est utilisé pour prévoir les mêmes entités pour la machine à compression rapide [5].

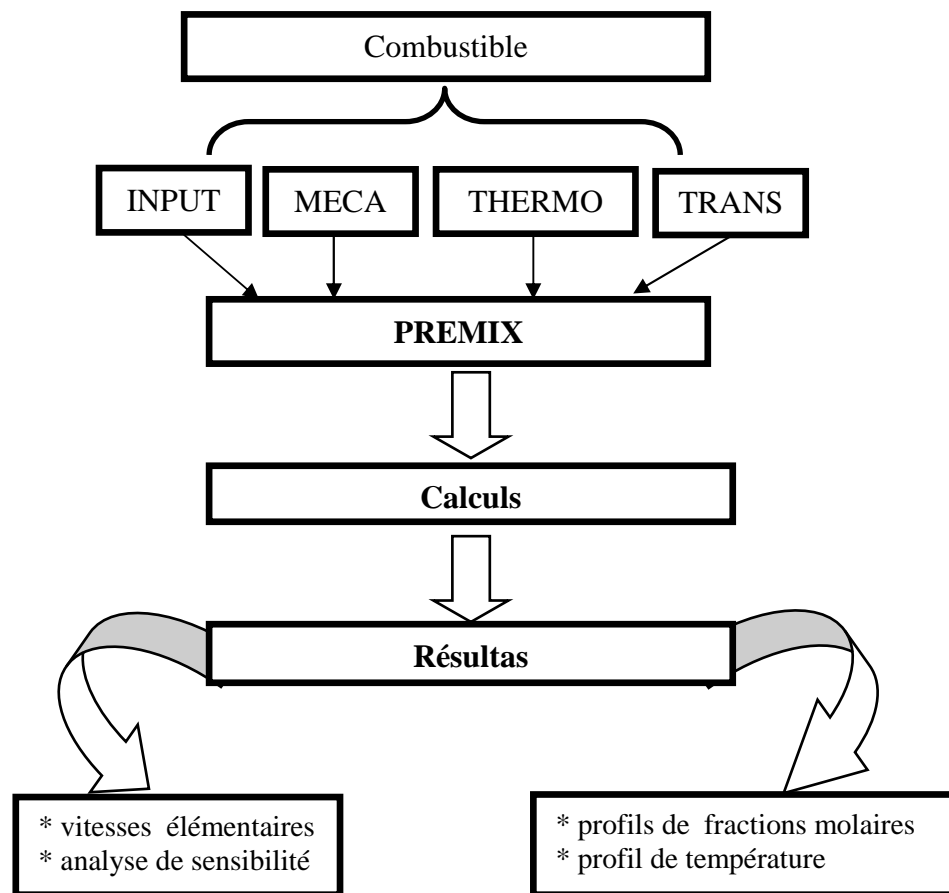
### 4.6. Code de calcul PREMIX

Comme il a été déjà mentionné, pour modéliser les flammes laminaires de prémélange, le code de calcul utilisé est appelé « PREMIX ». Ainsi, il sera nécessaire de donner plus d'attention à ce programme. Le paragraphe qui suit décrit ses fonctions et caractéristiques ainsi que celles de programmes servant au post-traitement des résultats des calculs.

#### 4.6.1. Structure de PREMIX

Le code de calcul PREMIX résout le système d'équations issues de la théorie des flammes unidimensionnelles (équation 1\*, 2\* et 3\* ci-dessus). La méthode de résolution numérique combine à la fois la méthode de Newton amortie et une méthode d'intégration dans le temps [44]. Comme le brûleur introduit des pertes thermiques importantes et comme la température joue un rôle prépondérant dans la chimie des flammes, le profile de température expérimental sera introduit comme donnée d'entrée du code PREMIX, afin de se placer dans des conditions de modélisation les plus proches possibles de celles de l'analyse expérimentale. Dans ce cas, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue ce qui présente également l'avantage de réduire le temps de calcul. Enfin, il faut noter que pour se lancer

correctement, le code PREMIX a besoin de quatre fichiers : input, meca, thermo et trans (Figure I.11).



**Figure I.11:** Schéma de fonctionnement du code de calcul PREMIX.

**Références bibliographiques**

- [1] G. de Soete et A. Feugier, Aspects physiques et chimiques de la combustion, édition Technip, France, Paris, 1976, chapitre I.
- [2] R. Borgui et M. Destriau, G. de Soete, La combustion et les flammes, édition Technip, France, Paris, 1995, chapitre I.
- [3] V. Dias et J. Vandooren, Flamme à base d'hydrocarbures, Technique de l'ingénieur, France, 2008, AF 6 210.
- [4] E. Poitrat, Biocarburant, Technique de l'ingénieur, traité Génie énergétique, France, 2009, BE 8 550.
- [5] K. Hadj Ali, Etude cinétique de l'oxydation et de l'auto- inflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [6] E. Perthuis, la combustion industrielle, édition Technip, France, Paris, 1983, chapitre III.
- [7] J.C. Guibet, Les carburants et la combustion, Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, France, 2008, BM 2 520.
- [8] B. Crunelle, Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage faisceau moléculaire - spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multephotonique, et par modélisation, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [9] M. Lackner, F. Winter et A. K. Agarwal, Handbook of Combustion, Wiley & Sons, New York, 2010, volume I.
- [10] L. Gasnot, structures de flammes plates laminaires et prémélangées « Analyses par techniques de prélèvement», Septième école de combustion, mont saint odile, 2000.
- [11] D. Veynante, Flamme de diffusion laminaire, Technique de l'ingénieur, traité Génie énergétique, France, 2008, BE 8 320.
- [12] J. Warnatz, U. Maas et R.W. Dibble, Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, Chapitre I.
- [13] K. Charles, Westbrook, Y. Mizobuchi, T.J. Poinso, P.J. Smith et J. Warnatz, Proc.Comb. Inst., 30 (2005) 125.
- [14] G. Dixon-Lewis, Computer modeling of combustion reaction in flowing system with transport, Gardiner, W. C., Ed., Springer- Verlag, New York, 1984, Chapitre II .
- [15] G. Dixon-Lewis, 23<sup>rd</sup> Symp. (Int.) Comb., (1991) 305.

- [16] W. C. Gardiner, Combustion Chemistry, Jr., Ed., Springer-Verlag, New York, 1984 p 481.
- [17] R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans et G. Dixon-Lewis. 22<sup>nd</sup> Symp. (Int.) Comb., (1989) 1479.
- [18] N. Peters et B. Rogg, Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1993.
- [19] K. Seshadri, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1996).
- [20] J. A. Miller, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1996) 461.
- [21] G. Patnaik, K. Kailasanath et R. S. Sinkovits, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1996) 899.
- [22] R. M. Fristrom, Flame Structure and Processes, Oxford University Press, Oxford, New York, Toronto, (1995).
- [23] K. M. Leung et R. P. Lindstedt, *Combust. Flame*, 102 (1995) 129.
- [24] B. Zuo et V. D. Bulck, *Combust. Flame*, 113 (1998) 615.
- [25] B. Yang et S. B. Pope, *Combust. Flame*, 112 (1998) 85.
- [26] J. W. Bozzelli et A. M. Dean, *Int. J. Chem. Kin.*, 27 (1995) 1097.
- [27] V. Dupont et A. Williams, *Combust. Flame*, 114 (1998) 103.
- [28] GRI Mech. Version 2.1 19/6/95, www address, <http://www.gri.org>, (1995).
- [29] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, 18<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1981) 749.
- [30] E. Oran, and J. Boris, *Prog. Energy Combust. Sci.*, (1981) 71.
- [31] J. Warnatz, 18<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1981) 369.
- [32] L. Gasnot, modélisation de la cinétique chimique de combustion «flammes plates laminaires et prémélangées :Codes de calcul CHEMKINII / premix», Septième école de combustion, mont saint odile, 2000.
- [33] R.A. Yetter, F.L. Dryer et H. Rabitz, *Combust. Flame*, 59 (1985) 107.
- [34] G. Paczco, P.M. Lefeldal et N. Peters, 21<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1986) 739.
- [35] J.O. Hirschfelder, C.F.Curtiss et R.B.Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley & Sons, New York, 1954.
- [36] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday. Soc.*, 17 (1922) 598.
- [37] R.J. Kee, F.M. Rupley et J.A.Miller, Chemkin II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics, SANDIA Report, SAND89-8009B, UC-706, 1989.
- [38] B. J. McBride et S.Gordon, Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic functions, NASA RP 1271, 1992.
- [39] R.G. Gilbert, K. Luther, et J. Troe, *Phys. Chem.*, 87 (1983) 169.

- [40] P.H.Stewart, C.W. Larson et D.Golden, *Combust. Flame*, 75 (1986) 25.
- [41] JANAF, Thermochemical tables, National Standard Reference Data Service, NSRDSNBS37, 1971.
- [42] A. Burcat, Thermochemical Data for Combustion Calculations *Combustion Chemistry*, Gardiner, W.C., Ed., Springer-Verlag, New-York, 1984, p455.
- [43] S. Gordon et B.J. McBride, NASA SP-273, 1971.
- [44] J.F.Grcar, R.J. Kee, M.D. Smooke et J.A. Miller, 21<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1986) 1773.

## 1. Introduction

Le premier objectif de la modélisation est de reproduire des résultats expérimentaux à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable. La comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les mesures expérimentales permet de tester le mécanisme postulé dans des conditions expérimentales bien définies. Lorsque l'accord modélisation-expérience est satisfaisant, le mécanisme est alors validé. Dans le cas contraire, les désaccords observés permettent d'optimiser et d'affiner le schéma cinétique. L'objectif final reste la volonté de disposer d'un mécanisme chimique plus ou moins détaillé, validé dans une gamme de conditions expérimentales la plus large possible, et permettant de prévoir l'évolution d'un système chimique réactif spécifique

L'objectif de ce chapitre est de donner les différentes méthodes et étapes d'élaboration d'un mécanisme cinétique détaillé de la combustion du méthanol dans les conditions de flamme laminaire prémélangée, ensuite sa validation en lui confrontant avec les données expérimentales.

Pour cette fin, trois méthodes différentes ont été utilisées :

- **Méthode 1** : elle comprend deux voies différentes de traitement, la première consiste dans l'ajout des réactions élémentaires des principales espèces mises en jeu dans le mécanisme de dégradation du méthanol, tandis que la seconde consiste dans la modification des constantes de vitesse des principaux sous mécanismes en se basant sur des mécanismes bien connus dans la littérature.
- **Méthode 2** : Elle consiste dans la mise à jour des constantes de vitesses des réactions des principales espèces mises en jeu lors de la dégradation thermique du méthanol.
- **Méthode 3** : Elle consiste dans l'utilisation du modèle proposé par Tan et col. [1], pour la combustion du gaz naturel, comme modèle de base ensuite son amélioration afin de mieux interpréter les mesures expérimentales.

## 2. Méthode I

### 2.1. Modélisation par l'ajout des réactions élémentaires

L'idée de la modélisation suivant la voie 1 (méthode I) est de prendre un mécanisme de base pour la combustion du méthanol dans les conditions des flammes de prémélange et de lui ajouter ensuite les réactions manquantes pour les principales espèces. Le point de départ, dans notre cas, était le modèle proposé par Timothy et ses collaborateurs [2]. Ce modèle comprend 40 espèces mises en jeu dans 97 réactions.

## 2.1.1 Modèle 1

Le modèle nommé « Modèle 1 » est construit en ajoutant au modèle de base « Modèle de Timothy » les réactions de HO<sub>2</sub> suivantes :

- $H + HO_2 = H_2O + O$                       3.010E+13              0.0              1721.0 [3]
- $H + 2O_2 = HO_2 + O_2$                       2.080E+19              -1.240              0.0 [4]
- $H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$               11.26E+18              -1.240              0.0 [4]

La constante de vitesse de chaque réaction est donnée par l'expression d'Arrhénius modifiée :

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ où « } k_0 \text{ » est le facteur de fréquence, « } n \text{ » un paramètre expérimental,}$$

«  $E_a$  » l'énergie d'activation et «  $R$  » constante des gaz parfaits.

Exemple pour la réaction  $H + HO_2 = H_2O + O$ : le nombre 3.010E+13 représente «  $k_0$  », le nombre 0.0 représente le paramètre «  $n$  » et le nombre 1721.0 représente l'énergie d'activation en calories par mole.

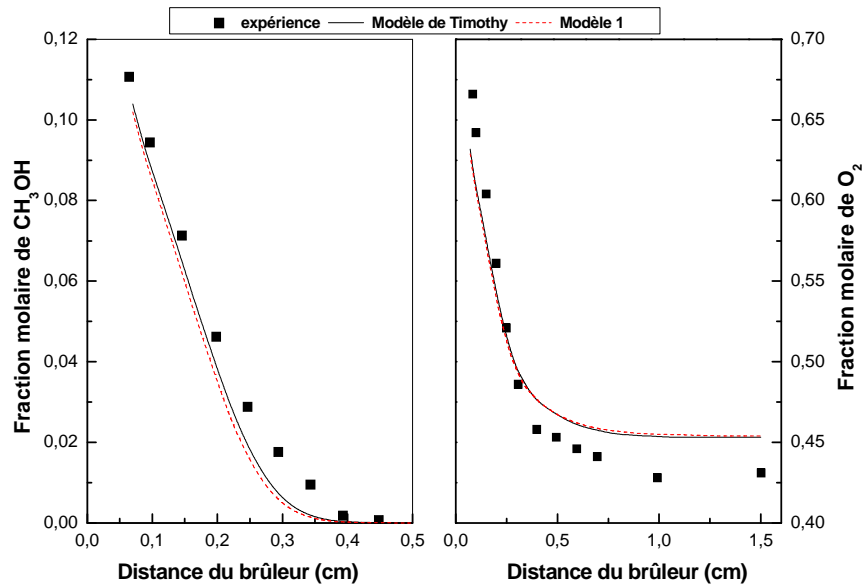
Le modèle ainsi construit a été modélisé en utilisant le code PREMIX qui est un programme de la bibliothèque CHEMKIN élaborée par Sandia Laboratories [5]. Les résultats issus du modèle sont comparés à ceux expérimentalement mesurés par Vandooren et Van Tigglen [6] (voir Tableau III.1 pour les conditions opératoires) dans les figures III.1 (a-d).

Tableau III.1 : Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tigglen [6].

| Flamme   | Fractions molaires des réactifs |         |           |       | Vitesse<br>d'écoulement (cm/s) | Pression<br>(torr) | Température<br>(K) |
|----------|---------------------------------|---------|-----------|-------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|          | Méthanol                        | Oxygène | Hydrogène | Argon |                                |                    |                    |
| Flamme 1 | 0.199                           | 0.337   | 0         | 0.464 | 43                             | 40                 | 298                |
| Flamme 2 | 0.194                           | 0.806   | 0         | 0     | 44                             | 40                 | 298                |
| Flamme 3 | 0.109                           | 0.859   | 0.032     | 0     | 78                             | 40                 | 298                |

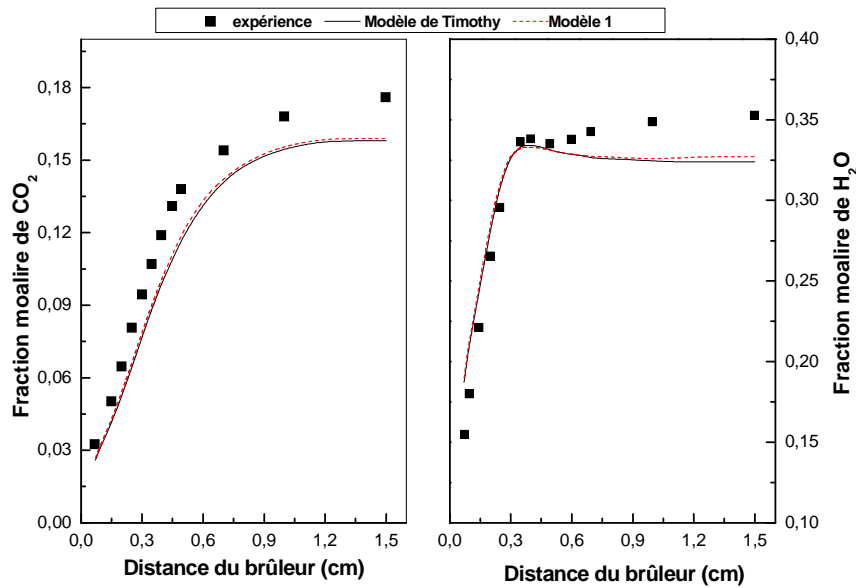
D'après la figure III.1.a, il sort claire que tout le méthanol est consommé à une distance de 4.4 mm du brûleur. De l'autre côté, les fractions molaires du méthanol issues des deux modèles sont les mêmes et elles coïncident avec celles mesurées jusqu'à une distance du brûleur de 2 mm ensuite elles deviennent sous-estimées. De même pour l'oxygène moléculaire, sa vitesse expérimentale de destruction est importante jusqu'à une distance de 3.9 mm du brûleur, ensuite elle commence à diminuée pour devenir ensuite constante. De l'autre coté, les fractions molaires simulés et mesurées pour l'O<sub>2</sub> sont presque similaires, alors que celles simulés deviennent plus importantes que celles mesurées à partir d'une distance de 3 mm du brûleur, ce qui revient à dire que les vitesses de consommation, simulées et mesurées, de l'oxygène moléculaires sont identiques jusqu'à des distances du brûleur de 3 mm et qu'à partir

de cette distance les vitesses données par les deux modèles deviennent moins importantes que celle mesurées.



**Figure III.1.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles: « Timothy » et « Modèle 1 ».

La figure III.1.b montre que l'apparition de l'eau et du dioxyde de carbone est presque immédiate et que les vitesses de formation de ces deux produits augmentent d'une façon très rapides jusqu'à des distances du brûleur de 7.5 mm et 3.9 mm, respectivement pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , puis elles commencent à diminuer. D'autre part, il est constaté que, dans le cas du dioxyde de carbone, l'allure du profil des fractions molaires est en bonne concordance avec celui donnée par expérience et que les vitesses de formation sont expérimentalement plus importantes. Alors que dans le cas de l'eau, le profil des fractions molaires simulées coïncide avec celui donné par expérience pour des distances de la surface du brûleur jusqu'à 4.5 mm puis les deux profils dévient d'une façon notable, les fractions molaires expérimentales augmentent alors que celles données par les deux modèles diminuent.



**Figure III.1.b:** Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles:  
« Timothy » et « Modèle 1 ».

Concernant les espèces intermédiaires, la figure III.1.c montre que l'allure des profils des fractions molaires du monoxyde de carbone, calculées et mesurées, sont identiques (les fractions molaires augmentent pour atteindre leurs valeurs maximales aux environ de 3.03 mm du brûleur) et que les valeurs données par les deux modèles sont plus importantes que celles expérimentalement mesurées. De l'autre côté, la même figure montre clairement que jusqu'à un distance de 4 mm de la distance du brûleur, les profils des fractions molaires de l'oxygène atomique simulés sont en bonne concordance avec celui mesuré, cependant ils (profils calculés) sont un peu décalés vers l'avant. A partir de 5.96 mm de la surface du brûleur, l'expérience montre que la fraction molaire de l'oxygène atomique commence à diminuer, alors que les deux modèles prévoient une stabilisation dans la quantité de « O ». En plus, il faut noter que la différence entre le modèle 1 et l'expérience est plus petite que celle entre le modèle de base et l'expérience. Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne le radical hydroxyle « OH ».

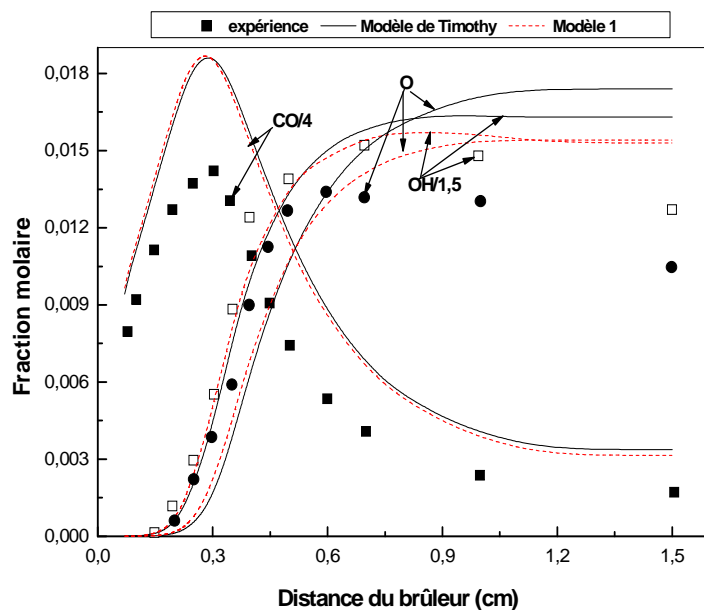


Figure III.1.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Timothy » et « Modèle 1 ».

D’après la figure III.1.d, les profils calculés pour l’hydrogène que ce soit atomique ou moléculaire sont très différents de celui mesuré, alors que pour le radical méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), les profils issus des deux modèles sont similaires à celui expérimental mais les fractions molaires calculées sont largement supérieures à celles mesurées.

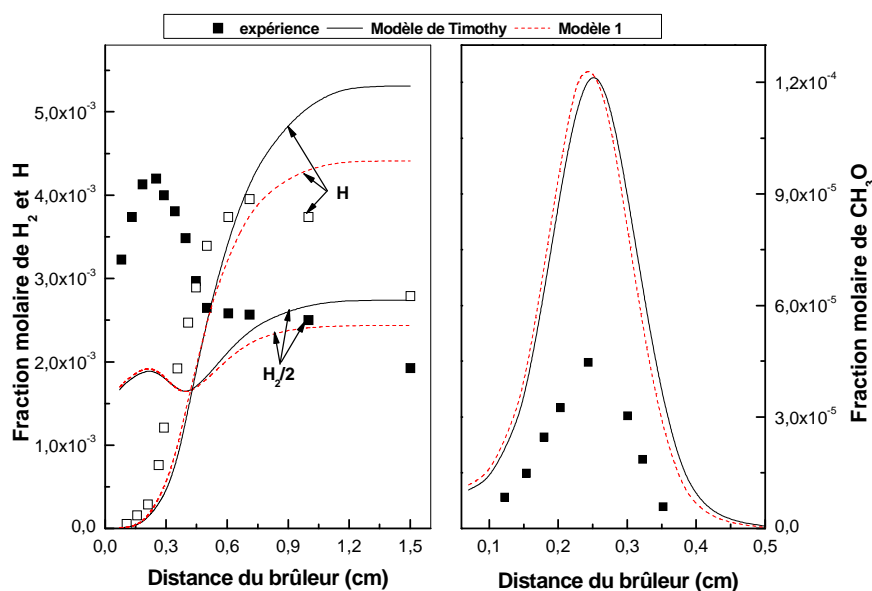


Figure III.1.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Timothy » et « Modèle 1 ».

### 2.1.2. Modèles 2,3 et 4

Le modèle nommé « Modèle 2 » est construit en ajoutant au modèle « Modèle 1 » les réactions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivantes :

- $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$  4.792E+14   -1.323   46156.0   [1]
- $\text{OH} + \text{OH} (+\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (+\text{H}_2\text{O})$  K<sub>∞</sub>   1.200E-10   -0.37   0.0   [3]
- K<sub>0</sub>   4.0E-30   0.0   0.0

Le Modèle 3 est obtenu en ajoutant au modèle précédent les réactions de CH<sub>3</sub>OH suivantes:

- $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$  1.565E+46   -9.28   103522.0   [7]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$  4.677E+05   2.328   12764.0   [8]

Le Modèle 4 est construit par l'ajout des réactions du radical CH<sub>2</sub>OH, ci-dessous, au Modèle 3:

- $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$  2.410E+12   0.0   0.0   [7]
- $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$  6.930E+12   0.0   0.0   [3]

La modélisation confirme que les trois modèles en questions sont similaires. Les résultats obtenus montrent que le profil des fractions molaires du méthanol est mieux représentée par le modèle 2 que le modèle 1, alors que l'opposé a été observé pour les profils des fractions molaires de l'oxygène, du dioxyde de carbone, de l'eau, l'hydroxyde d'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'oxygène atomique. De l'autre côté, les profils des concentrations molaires de l'hydrogène, que ce soit atomique ou moléculaire, et du radical méthoxy sont mieux représentés par le modèle 1 que par celui nommé modèle 2.

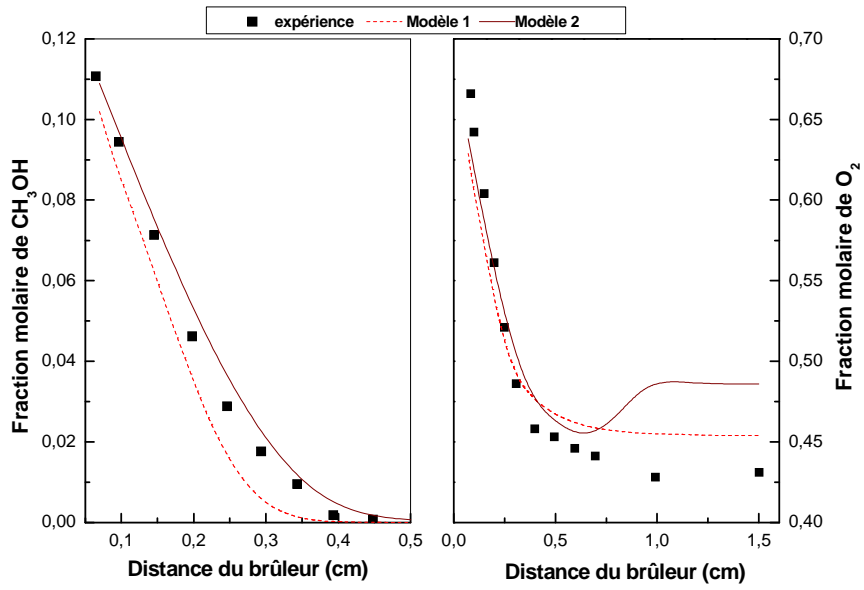


Figure III.2.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 ».

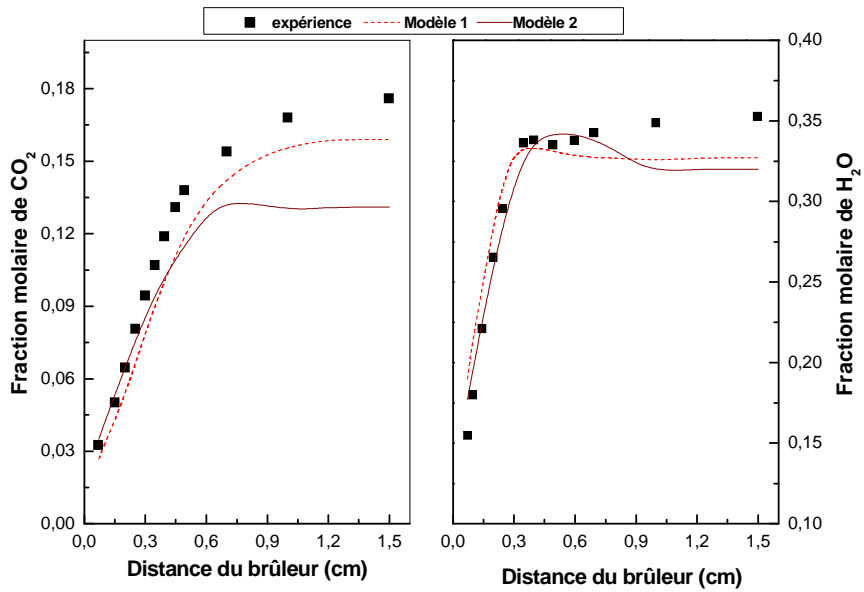


Figure III.2.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 ».

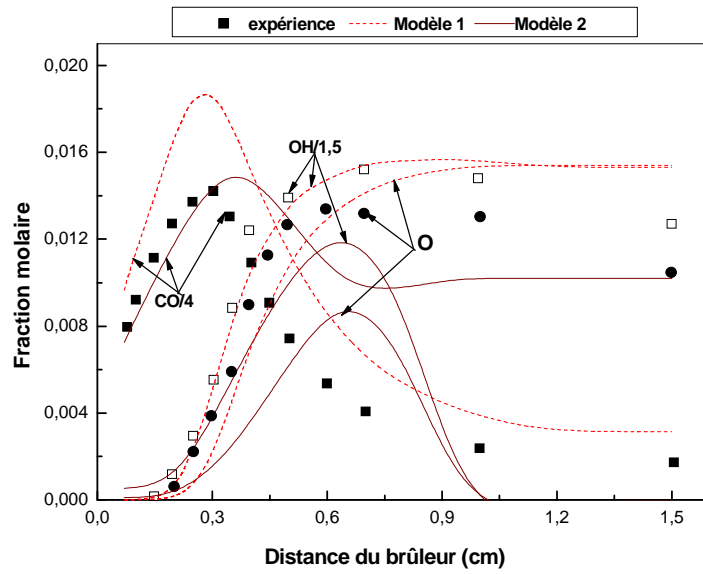


Figure III.2.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 ».

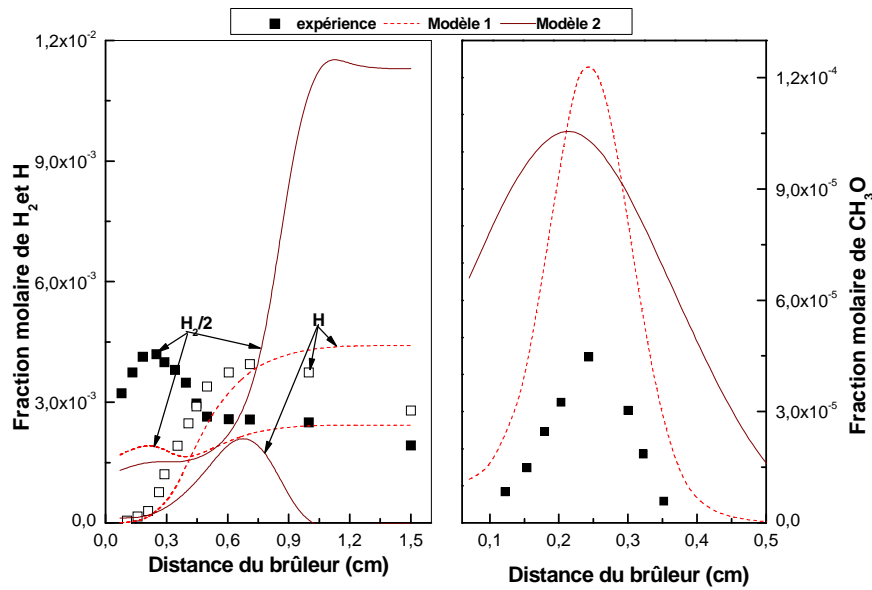


Figure III.2.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 2 ».

### 2.1.3. Modèle 5

Le Modèle 5 est la combinaison du Modèle 4 avec les réactions de  $\text{CH}_3\text{O}$  suivantes :

- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$        $2.50\text{E}+12$      $0.0$      $55000.0$     [7]
  - $\text{H} + \text{CH}_3\text{O} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$      $K_\infty$   $2.430\text{E}+12$      $0.515$      $5.000\text{E}+01$     [9]
- $K_0$   $4.660\text{E}+41$      $-7.440$      $14080.0$

Avec les paramètres suivants de TROE:

- $\alpha = 0.700$ ,  $T^{***} = 100.00$ ,  $T^* = 90000.0$ ,  $T^{**} = 10000.00$   
 $H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/$
- $O + CH_3OH = OH + CH_3O$  1.300E+05 2.500 5000.00 [4]
  - $H + CH_2O (+M) = CH_3O (+M)$   $K_\infty$  5.400E+11 0.454 2600.00 [4]
- $K_0$  2.200E+30 -4.800 5560.00

Avec les paramètres suivants de TROE:

- $\alpha = 0.7580$ ,  $T^{***} = 94.00$ ,  $T^* = 1555.00$ ,  $T^{**} = 4200.00$   
 $H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/$
- $H + CH_3O = H + CH_2OH$  4.150E+07 1.630 1924.00 [4]
  - $CH_3 + CH_3O = CH_4 + CH_2O$  2.409E+13 0.0 0.0 [10]

Puisque le Modèle 1 donne une meilleure image des profils des fractions molaires que le Modèle 2, alors les résultats du Modèle 5 seront comparés avec ceux du premier modèle (Modèle 1). D'après la figure III.3.a, la consommation du méthanol est mieux interprétée par le Modèle 5 que par celui 1. Pour l'oxygène, le Modèle 5 interprète mieux les résultats expérimentaux jusqu'à une distance de 0.8 cm du brûleur ensuite l'inverse est observé; l'expérience et le Modèle 1 prévoient une très légère diminution dans les fractions molaires de  $O_2$  alors que le Modèle 5 prévoit une augmentation.

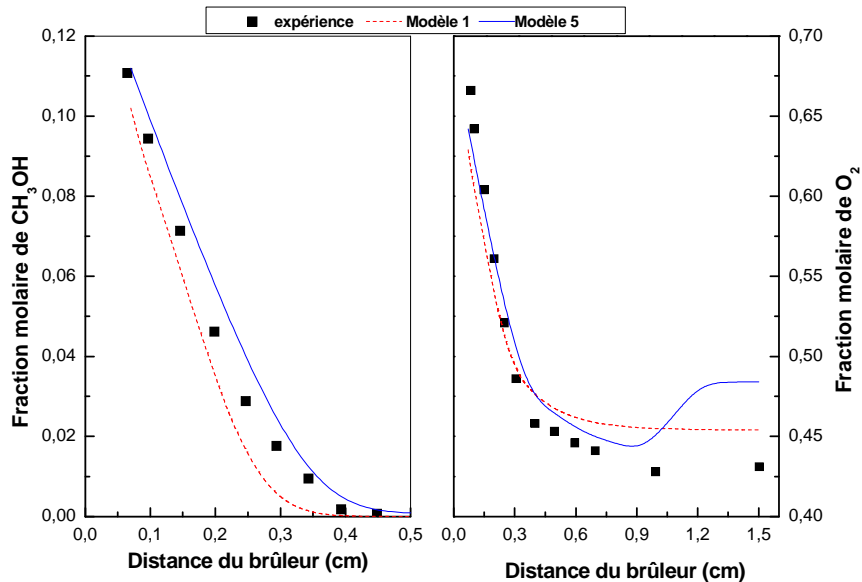
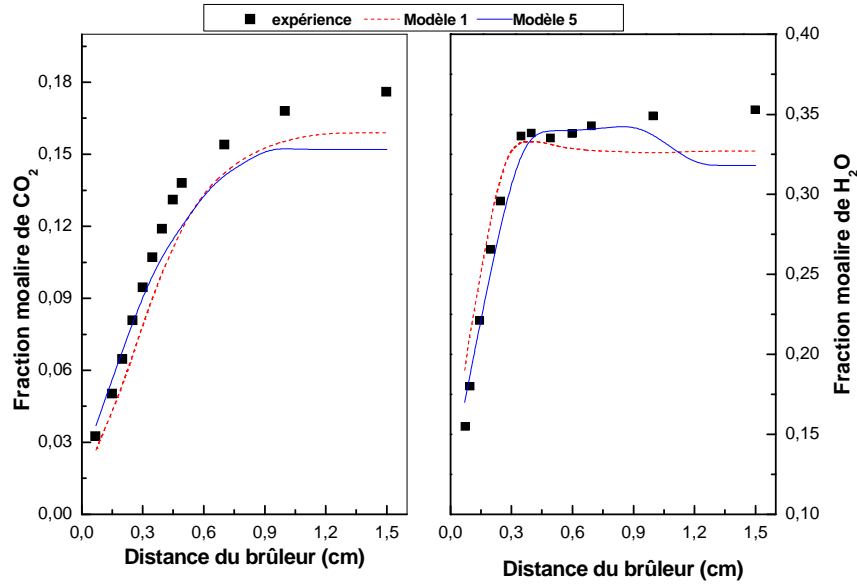


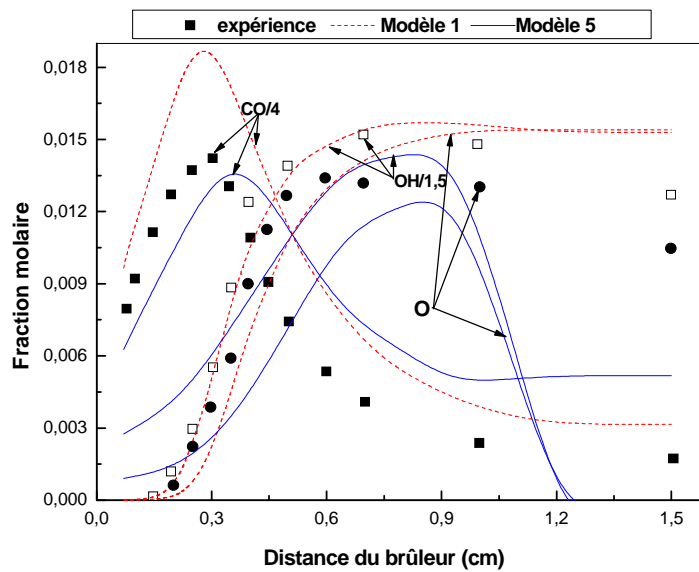
Figure III.3.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :

« Modèle 1 » et « Modèle 5 ».



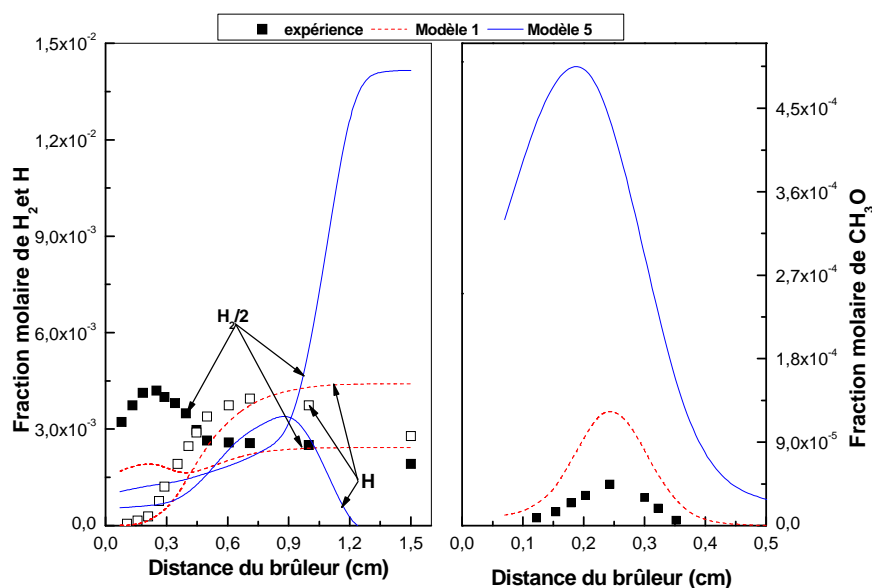
**Figure III.3.b:** Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 5 ».

La figure III.3.b montre que, par comparaison avec le Modèle 1, l’allure des profils donnés par le Modèle 5 pour les fractions molaires de CO et de H<sub>2</sub>O sont très proches de ceux expérimentaux jusqu’à une distance de 1.1 et cm de la surface du brûleur ensuite la tendance opposée est observée. De l’autre côté, les fractions molaires de CO sont sous estimées par le Modèle 5 et sur estimées par le Modèle 1 alors que les allures des profils des fractions molaires de OH et O sont mieux représentés par le Modèle 1 que par celui 5 (Figure III.3.c).



**Figure III.3.c:** Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 5 ».

En plus, il semble que Modèle 5 prévoit des fractions molaires pour  $H_2$ , H et  $CH_3O$  très erronés en le comparant au Modèle 1 (Figure III.3.d).

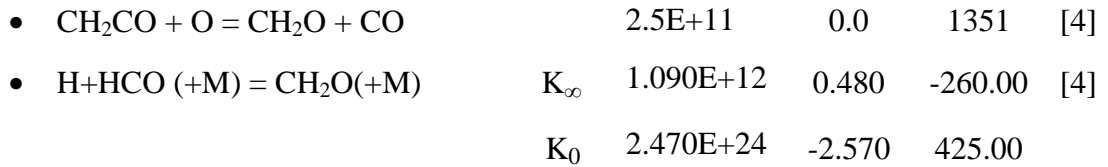


**Figure III.3.d:** Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 5 ».

#### 2.1.4. Modèle 6

Le Modèle 6 est le résultat de la combinaison du Modèle 5 et des réactions suivantes du radical  $CH_2O$  :

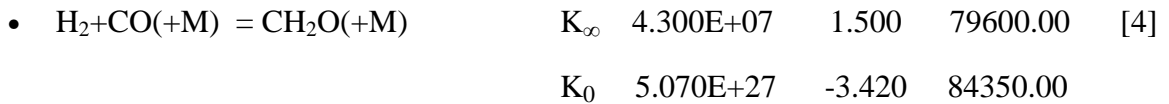
|                                       |           |       |         |      |
|---------------------------------------|-----------|-------|---------|------|
| • $CH_3 + OH = CH_2O + H_2$           | 4.170E+10 | -0.03 | 8786.0  | [1]  |
| • $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$           | 4.380E+11 | 0.0   | 14656.0 | [1]  |
| • $CH_2 + OH = CH_2O + H$             | 6.030E+12 | 0.0   | 0.0     | [10] |
| • $CH_2 + O_2 = CH_2O + O$            | 5.000E+13 | 0.0   | 9000.0  | [1]  |
| • $CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$          | 1.100E+11 | 0.0   | 1000.0  | [1]  |
| • $CH + H_2O = CH_2O + H$             | 4.57E+14  | -0.75 | 0.0     | [1]  |
| • $CH + CH_2O = CH_2CO + H$           | 9.46E+13  | 0.0   | -515.0  | [1]  |
| • $CH_3HCO + HCO = CH_3CO + CH_2O$    | 7.800E+13 | 0.0   | 8440.0  | [1]  |
| • $CH_2HCO + O_2 = CH_2O + CO + OH$   | 2.510E+10 | 0.0   | 0.0     | [1]  |
| • $CH_2HCO + O = CH_2O + HCO$         | 3.980E+13 | 0.0   | 0.0     | [1]  |
| • $CH_2HCO + HO_2 = CH_2O + HCO + OH$ | 1.100E+13 | 0.0   | 0.0     | [3]  |
| • $OH + CH_2CO = CH_2O + HCO$         | 0.850E-11 | 0.0   | 0.0     | [1]  |



Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.7824, T^{***} = 271.00, T^* = 2755.00, T^{**} = 6570.00$$

$$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/ 0.70/$$



Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.9320, T^{***} = 197.00, T^* = 1540.00, T^{**} = 10300.00$$

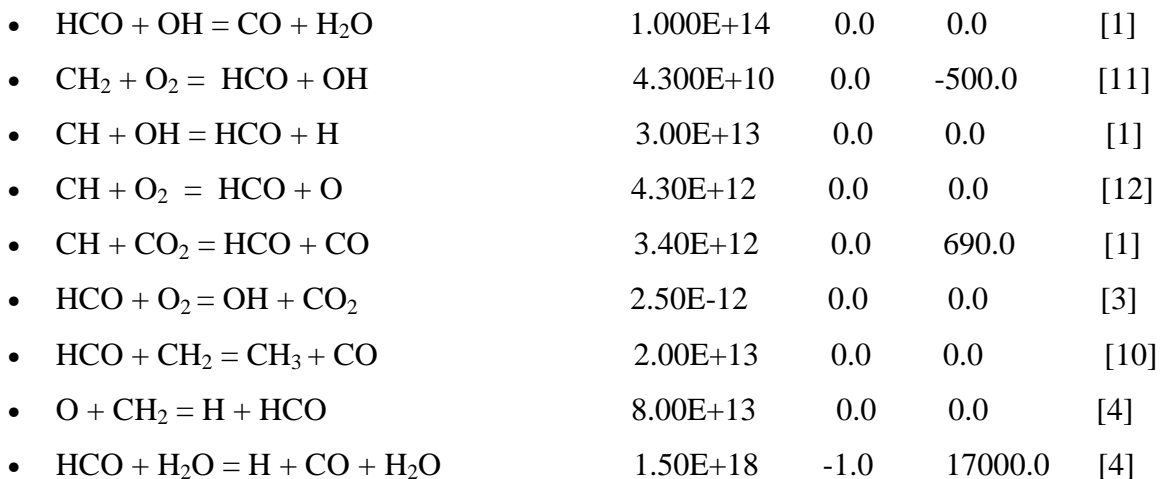
$$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/ 0.70/$$



La modélisation a montré que les résultats du Modèle 6 sont similaires à ceux du Modèle 5.

### 2.1.5. Modèle 7

Le Modèle 7 est issu de la combinaison du Modèle 6 avec les réactions suivantes du radical CHO :



Les résultats de la modélisation montrent que, par comparaison avec le Modèle 6, les réactions ajoutées n'apportent qu'une très légère modification dans les profils des fractions molaires des espèces mises en jeu lors de la dégradation thermique du méthanol.

### 2.1.6 Modèle 8

Le Modèle 8 est issu de la combinaison du Modèle 7 avec les réactions suivantes du radical méthyle «  $\text{CH}_3$  » :



|  |  |           |        |              |
|--|--|-----------|--------|--------------|
| H <sub>2</sub> O/16.25/ CO/1.875/ CO <sub>2</sub> /3.75/ CH <sub>4</sub> /16.25/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /16.25/ |  |           |        |              |
| •  | CH <sub>3</sub> + M = CH + H <sub>2</sub> + M                                | 6.900E+14 | 0.0    | 82460.0 [1]  |
| H <sub>2</sub> O/16.25/ CO/1.875/ CO <sub>2</sub> /3.75/ CH <sub>4</sub> /16.25/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /16.25/ |  |           |        |              |
| •  | CH <sub>3</sub> OH = CH <sub>3</sub> + OH                                    | 1.565E+46 | -9.28  | 103522.0 [7] |
| •  | CH <sub>3</sub> + OH = CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O                    | 7.5E+06   | 2.0    | 5000.0 [1]   |
| •  | CH <sub>3</sub> + H = CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>                       | 7.00E+13  | 0.0    | 15100.0 [1]  |
| •  | CH <sub>2</sub> CO + OH = CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>                  | 3.100E+12 | 0.0    | 0.0 [3]      |
| •  | CH <sub>2</sub> CO + H = CH <sub>3</sub> + CO                                | 1.500E+04 | 2.83   | 673.0 [1]    |
| •  | CH <sub>3</sub> HCO + CH <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub> CO + CH <sub>4</sub> | 1.700E+12 | 0.0    | 8440.0 [1]   |
| •  | CH <sub>3</sub> CO + M = CH <sub>3</sub> + CO + M                            | 8.640E+15 | 0.0    | 14400.0 [1]  |
| H <sub>2</sub> O/16.25/ CO/1.875/ CO <sub>2</sub> /3.75/ CH <sub>4</sub> /16.25/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /16.25/ |  |           |        |              |
| •  | CH <sub>2</sub> HCO = CH <sub>3</sub> + CO                                   | 1.170E+43 | -9.83  | 43756.0 [13] |
| •  | H + CH <sub>2</sub> (+M) = CH <sub>3</sub> (+M) K <sub>∞</sub>               | 6.00E+14  | 0.0    | 0.0 [4]      |
|  | K <sub>0</sub>   | 1.040E+26 | -2.760 | 1600.00      |

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.5620, T^{***} = 91.00, T^* = 5836.00, T^{**} = 8552.00$$

|  |  |           |       |             |
|--|--|-----------|-------|-------------|
| H <sub>2</sub> /2.00/ H <sub>2</sub> O/6.00/ CH <sub>4</sub> /2.00/ CO/1.50/ CO <sub>2</sub> /2.00/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3.00/ Ar/ 0.70/ |  |           |       |             |
| •  | CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> = 2CH <sub>3</sub>           | 2.460E+06 | 2.00  | 8270.00 [4] |
| •  | CH + H <sub>2</sub> (+M) = CH <sub>3</sub> (+M) K <sub>∞</sub> | 1.970E+12 | 0.430 | -370.00 [4] |
|  | K <sub>0</sub>   | 4.820E+2  | -2.80 | 590.0       |

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.578, T^{***} = 122.0, T^* = 2535.0, T^{**} = 9365.0$$

|  |   |           |       |              |
|--|---|-----------|-------|--------------|
| H <sub>2</sub> /2.00/ H <sub>2</sub> O/6.00/ CH <sub>4</sub> /2.00/ CO/1.50/ CO <sub>2</sub> /2.00/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3.00/ Ar/ 0.70/ |   |           |       |              |
| •  | O + CH <sub>3</sub> HCO => OH + CH <sub>3</sub> + CO  | 2.920E+12 | 0.0   | 1808.00 [4]  |
| •  | O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> HCO => HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> + CO                | 3.010E+13 | 0.0   | 39150.00 [4] |
| •  | H + CH <sub>3</sub> HCO => CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> + CO                              | 2.050E+09 | 1.160 | 2405.00 [4]  |
| •  | OH + CH <sub>3</sub> HCO => CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + CO                           | 2.343E+10 | 0.730 | -1113.00 [4] |
| •  | HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> HCO => CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CO | 3.010E+12 | 0.0   | 11923.00 [4] |
| •  | CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> HCO => CH <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub> + CO               | 2.720E+06 | 1.77  | 5920.00 [4]  |

Les résultats de la modélisation confirment la similarité des profils donnés par le Modèle 8 avec ceux du Modèle 7; néanmoins une légère surestimation est observée pour espèces : H, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, OH et O.

### 2.1.7. Modèle 9

Le Modèle 9 est construit à l'aide de l'addition des réactions de  $\text{CH}_3\text{HCO}$  suivantes au Modèle 7 :

|   |           |           |          |        |
|---|-----------|-----------|----------|--------|
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$                         | 1.700E+12 | 0.0       | 10700.0  | [14]   |
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$                             | 2.350E+10 | 0.73      | -1113.0  | [3]    |
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$                                       | 5.850E+12 | 0.0       | 1808.0   | [3]    |
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$                                      | 4.100E+09 | 1.16      | 2405.0   | [3]    |
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$                                   | 2.00E+13  | 0.5       | 42200.0  | [14]   |
| • $\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$                                  | 1.700E+12 | 0.0       | 8440.0   | [1]    |
| • $\text{CH}_3\text{CO} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M}$                                      | 8.640E+15 | 0.0       | 14400.0  | [1]    |
| $\text{H}_2\text{O}/16.25/ \text{CO}/1.875/ \text{CO}_2/3.75/ \text{CH}_4/16.25/ \text{C}_2\text{H}_6/16.25/$ |           |           |          |        |
| • $\text{O} + \text{CH}_3\text{HCO} = \text{OH} + \text{CH}_2\text{HCO}$                                      | 2.920E+12 | 0.0       | 1808.00  | [4]    |
| • $\text{O} + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3 + \text{CO}$                          | 2.920E+12 | 0.0       | 1808.00  | [4]    |
| • $\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3 + \text{CO}$                      | 3.010E+13 | 0.0       | 39150.00 | [4]    |
| • $\text{H} + \text{CH}_3\text{HCO} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$                                     | 2.050E+09 | 1.160     | 2405.00  | [4]    |
| • $\text{H} + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$                         | 2.050E+09 | 1.160     | 2405.00  | [4]    |
| • $\text{OH} + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$                | 2.343E+10 | 0.730     | -1113.00 | [4]    |
| • $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}$            | 3.010E+12 | 0.0       | 11923.00 | [4]    |
| • $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_4 + \text{CO}$                     | 2.720E+06 | 1.770     | 5920.00  | [4]    |
| • $\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{HCO} (+\text{M})$ $K_\infty$                | 4.865E+11 | 0.422     | -1755.00 | [4]    |
|   | $K_0$     | 1.012E+42 | -7.63    | 3854.0 |

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.465, T^{***} = 201.0, T^* = 1773.0, T^{**} = 5333.0$$

$$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/ 0.70/$$

De même que précédemment, les résultats de ce modèle sont très proches de ceux issus du Modèle 7.

### 2.1.8. Modèle 10

Le Modèle 10 est le résultat de la combinaison du Modèle 7 avec les réactions suivantes de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  :

|  |           |     |        |      |
|--|-----------|-----|--------|------|
| • $\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$     | 5.000E+13 | 0.0 | 0.0    | [1]  |
| • $\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$              | 3.00E+13  | 0.0 | 0.0    | [15] |
| • $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$          | 3.450E+11 | 0.0 | 1000.0 | [1]  |
| • $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$ | 1.600E+12 | 0.0 | 1000.0 | [1]  |

|  |                |           |        |         |      |
|--|----------------|-----------|--------|---------|------|
| • $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  |                | 1.870E+10 | 0.0    | -1000.0 | [1]  |
| • $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$  |                | 8.640E+10 | 0.0    | -500.0  | [1]  |
| • $\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$  |                | 5.7E+13   | 0.0    | 0.0     | [1]  |
| • $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$   |                | 4.300E+12 | 0.0    | 0.0     | [12] |
| • $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{H} + \text{O} + \text{CO}$   |                | 6.500E+12 | 0.0    | 0.0     | [12] |
| • $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{H} + \text{CO}_2$  |                | 6.500E+12 | 0.0    | 0.0     | [12] |
| • $\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{M}$   |                | 3.600E+15 | 0.0    | 59270.0 | [16] |
| H <sub>2</sub> O/16.25/ CO/1.875/ CO <sub>2</sub> /3.75/ CH <sub>4</sub> /16.25/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /16.25/   |                |           |        |         |      |
| • $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$  |                | 1.760E+12 | 0.0    | 1349.0  | [17] |
| • $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$   |                | 3.100E+12 | 0.0    | 0.0     | [3]  |
| • $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$  |                | 1.500E+04 | 2.83   | 673.0   | [1]  |
| • $\text{CH}_3\text{CO} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M}$   |                | 8.640E+15 | 0.0    | 14400.0 | [1]  |
| H <sub>2</sub> O/16.25/ CO/1.875/ CO <sub>2</sub> /3.75/ CH <sub>4</sub> /16.25/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /16.25/   |                |           |        |         |      |
| • $\text{CH}_2\text{HCO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$  |                | 1.170E+43 | -9.83  | 43756.0 | [13] |
| • $\text{O} + \text{CO}(+\text{M}) = \text{CO}_2(+\text{M})$   | K <sub>∞</sub> | 1.800E+10 | 0.0    | 2385.0  | [4]  |
|  | K <sub>0</sub> | 6.020E+14 | 0.0    | 3000.0  |      |
| H <sub>2</sub> /2.00/ O <sub>2</sub> /6.00/ H <sub>2</sub> O/6.00/ CH <sub>4</sub> /2.00/ CO/1.50/ CO <sub>2</sub> /3.50/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3.00/ Ar/ 0.50/ |                |           |        |         |      |
| • $\text{CH}_2 + \text{CO}(+\text{M}) = \text{CH}_2\text{CO}(+\text{M})$   | K <sub>∞</sub> | 8.100E+11 | 0.500  | 4510.0  | [4]  |
|  | K <sub>0</sub> | 2.690E+33 | -5.110 | 7095.0  |      |

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.5907, T^{***} = 275.00, T^* = 1226.00, T^{**} = 5185.00$$

$$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/ 0.70/$$

|  |                |           |       |           |     |
|--|----------------|-----------|-------|-----------|-----|
| • $\text{CO} + \text{O} (+\text{M}) = \text{CO}_2 (+\text{M})$ | K <sub>∞</sub> | 1.800E+10 | 0.0   | 2.384E+03 | [9] |
|  | K <sub>0</sub> | 1.550E+24 | -2.79 | 4.191E+03 |     |

$$\text{H}_2/2.5/ \text{H}_2\text{O}/12/ \text{Ar}/0.87/ \text{CO}/1.9/ \text{CO}_2/3.8/$$

De même que pour les deux modèles précédents, ce modèle donne des fractions molaires très proches de ceux données par le Modèle 7 ce qui signifie que les réactions ajoutées dans les trois derniers modèles n'ont aucun effet.

En résumé, on peut dire que cette première méthode ne permet pas d'améliorer le mécanisme de base, alors il faut recourir à une autre méthode.

## 2.2. Modélisation par modification des sous-mécanismes

L'idée de ce chemin est la modification des constantes de vitesse des réactions des espèces suivantes : **HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CHO, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>HCO** et

CO, CO<sub>2</sub>), dans chacun des modèles obtenus par le premier chemin, par celles proposées dans les modèles de Tan et ses collaborateurs [1], de Zhao et al. [9], de Dagaut et al. [18] et celui de Dove et Warnatz [19].

### 2.2.1. Modifications du Modèle 1

#### 2.2.1.1. Modèle 1-1

Ce modèle est obtenu en remplaçant les constantes de vitesse des réactions de HO<sub>2</sub>, ci-dessous, du Modèle 1 par celles du modèle de Tan et ses collaborateurs [1]

|   |           |       |         |      |
|---|-----------|-------|---------|------|
| • HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>                            | 2.890E+13 | 0.0   | -497.0  | [3]  |
| • HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>   | 1.810E+13 | 0.0   | -400.0  | [1]  |
| • H + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>                               | 4.280E+13 | 0.0   | 1411.0  | [3]  |
| • HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>  | 4.075E+02 | 3.321 | 1979.0  | [1]  |
| • CO + HO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + OH   | 1.500E+14 | 0.0   | 23650.0 | [10] |
| • CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1.122E+13 | 0.0   | 24641.0 | [20] |
| • CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>                | 4.040E+13 | 0.0   | 56913.0 | [10] |

Les figures III.4 (a à d) présentent la comparaison entre les résultats de la modélisation (le modèle de base «Timothy», le Modèle 1 et le Modèle 1-1 et ceux obtenus expérimentalement. De la Figure III.4.a, il sort claire que le profil des fractions molaires du méthanol, donné par le Modèle 1-1, est très proche de celui issu de l'expérience, tandis que, dans le cas de l'oxygène moléculaire, une légère amélioration est observée pour le Modèle 1 en le comparant au Modèle 1-1. De l'autre côté, on peut observer que les courbes d'évolution des fractions molaires du dioxyde de carbone et de l'eau données par le Modèle 1-1 sont très proches à ceux du Modèle 1; tandis que les fractions molaires de l'oxygène atomique, le radical hydroxyle, l'hydrogène atomique, l'hydrogène moléculaire et le radical méthoxy sont sous-estimées. Aussi un petit décalage dans les pics du monoxyde de carbone et du radical méthoxy peut être observé.

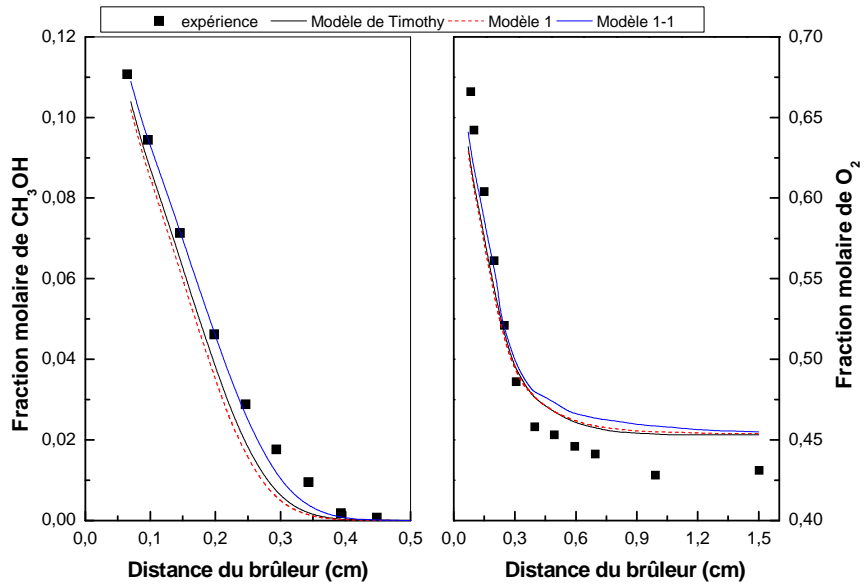


Figure III.4.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 ».

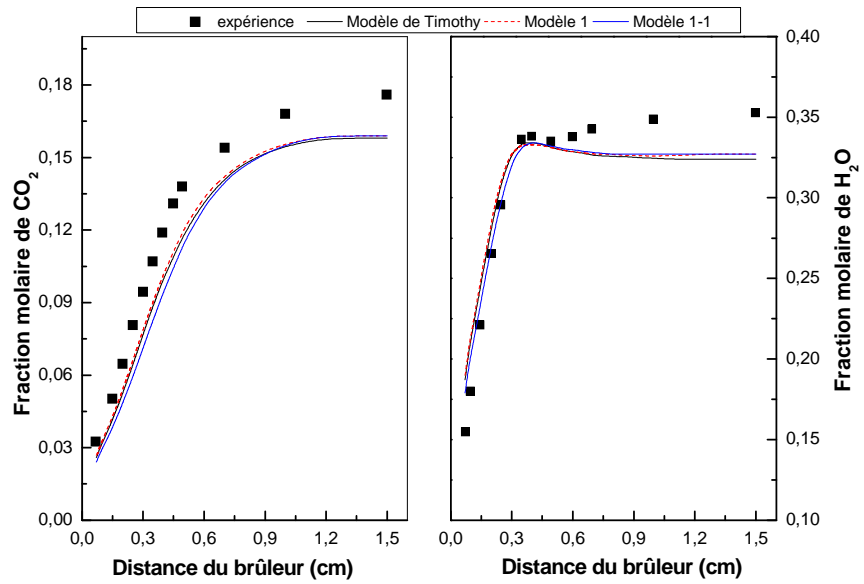


Figure III.4.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 ».

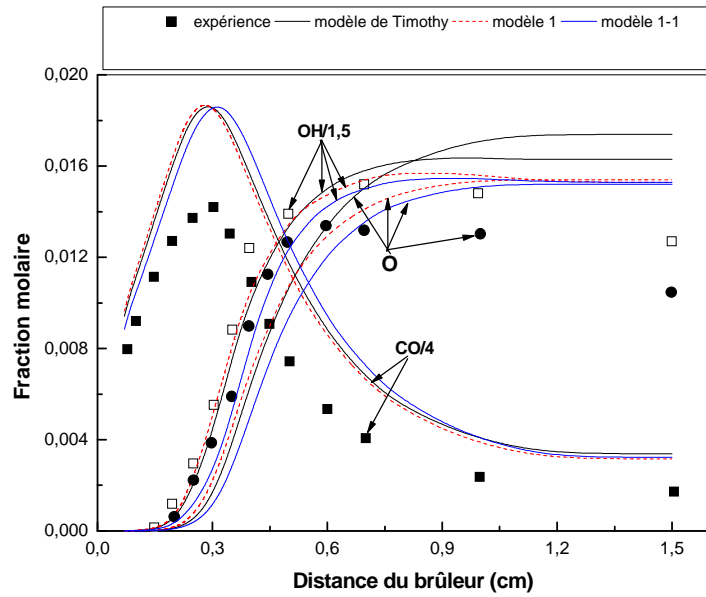


Figure III.4.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 ».

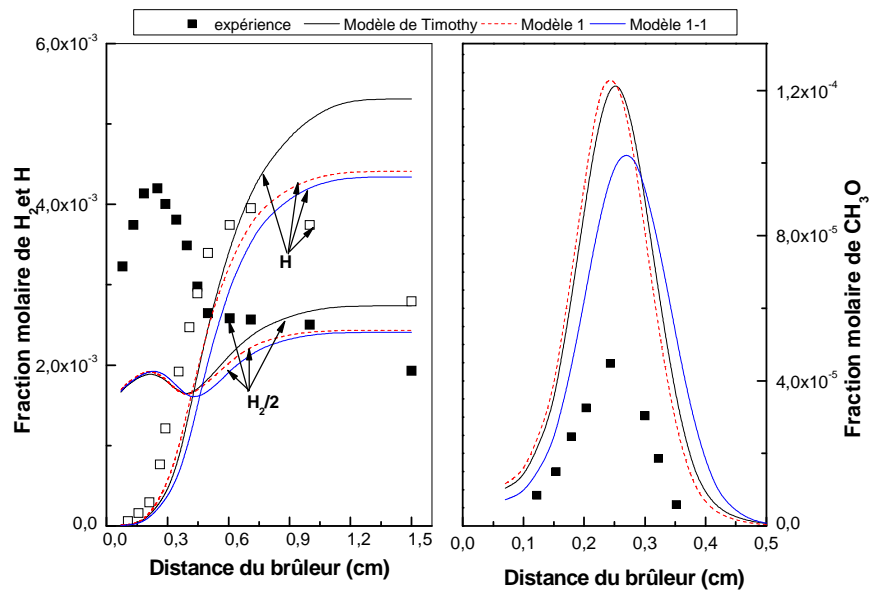
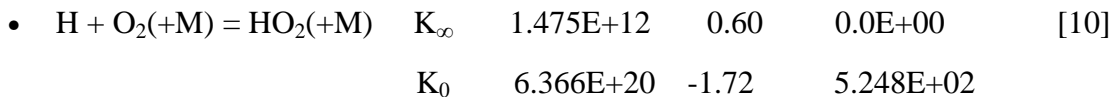


Figure III.4.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 1 » et « Modèle 1-1 ».

2.2.1.2. Modèle 1-2

Ce modèle est le résultat du remplacement des constantes de vitesse des réactions de HO<sub>2</sub> du Modèle 1 par celles du modèle de Zhao et ses collaborateurs [9]:



Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha=0.8, T^{***}=1E-30, T^*=1E+30$$

$$H_2/2.0/ H_2O/11 / O_2/0.78/ CO/1.9/ CO_2/3.8/$$

|                              |           |     |            |      |
|------------------------------|-----------|-----|------------|------|
| • $HO_2 + H = H_2 + O_2$     | 1.66E+13  | 0.0 | 0.823E+03  | [10] |
| • $HO_2 + H = OH + OH$       | 7.079E+13 | 0.0 | 2.950E+02  | [3]  |
| • $HO_2 + O = O_2 + OH$      | 3.250E+13 | 0.0 | 0.000E+00  | [9]  |
| • $HO_2 + OH = H_2O + O_2$   | 2.890E+13 | 0.0 | -4.970E+02 | [3]  |
| • $CO + HO_2 = CO_2 + OH$    | 3.010E+13 | 0.0 | 2.300E+04  | [21] |
| • $CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$ | 3.160E+12 | 0.0 | 0.000E+00  | [10] |

Les résultats du Modèle 1-2 sont presque similaires à ceux du Modèle 1-1, néanmoins ce dernier surestime d'une façon très légère les fractions molaires de monoxyde de carbone, de l'hydrogène moléculaire et des radicaux « OH, O et H ».

### 2.2.1.3. Modèle 1-3

Ce modèle est obtenu en remplaçant les constantes de vitesse des réactions de  $HO_2$  du Modèle 1 par celles qui se trouvent dans le mécanisme proposé par Dagaut et ses collaborateurs [18]:

|                              |          |     |         |      |
|------------------------------|----------|-----|---------|------|
| • $HO_2 + OH = H_2O + O_2$   | 2.89E+13 | 0.0 | -497.0  | [3]  |
| • $H + HO_2 = H_2 + O_2$     | 4.28E+13 | 0.0 | 1411.0  | [3]  |
| • $H + HO_2 = OH + OH$       | 7.08E+13 | 0.0 | 300.0   | [3]  |
| • $CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$ | 4.04E+13 | 0.0 | 56913.0 | [10] |

Ce Modèle donne des résultats très proches de ceux du Modèle 1-2 pour la majorité des espèces, à l'exception de l'hydrogène (moléculaire et atomique) dont les fractions molaires sont surestimées.

### 2.2.1.4. Modèle 1-4

Ce modèle est issu du remplacement des constantes de vitesse des réactions de  $HO_2$  du Modèle 1 par celles du modèle de Dove et Warnatz [19]:

|                            |         |     |      |      |
|----------------------------|---------|-----|------|------|
| • $H + HO_2 = OH + OH$     | 1.5E+14 | 0.0 | 1004 | [16] |
| • $H + HO_2 = H_2 + O_2$   | 2.5E+13 | 0.0 | 694  | [16] |
| • $O + HO_2 = OH + O_2$    | 2.0E+13 | 0.0 | 0.0  | [16] |
| • $OH + HO_2 = H_2O + O_2$ | 2.0E+13 | 0.0 | 0.0  | [16] |

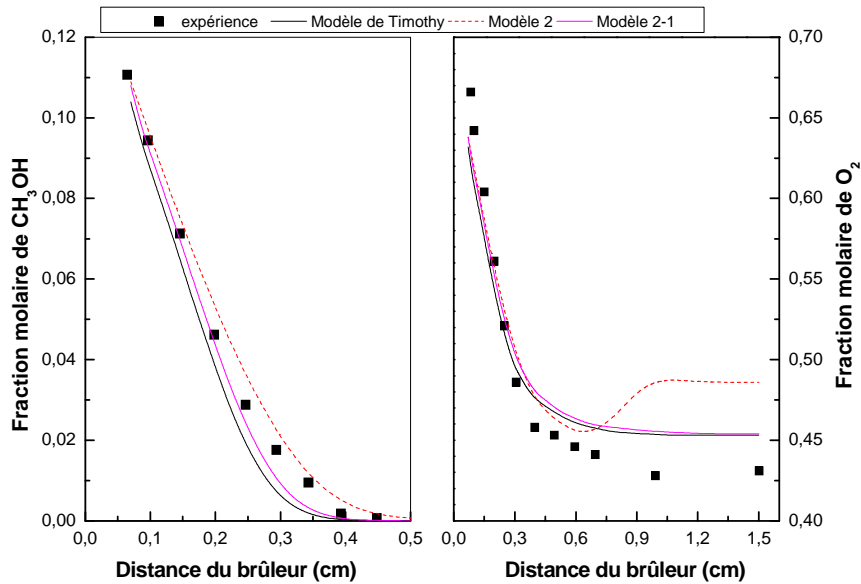
Les résultats du Modèle 1-4 sont très proches de ceux du Modèle 1-3, sauf que la fraction molaire du radical méthoxy dans le premier modèle est plus importante que celle donnée par le second.

## 2.2.2. Modifications du Modèle 2

### 2.2.2.1. Modèle 2-1

Ce modèle est obtenu en remplaçant les constantes de vitesse des réactions de HO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ci-dessous, du Modèle 2 par celles du modèle proposé par Tan et ses collaborateurs [1]:

- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$     1.700E+12    0.0    3750.0    [3]
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$     2.800E+13    0.0    6400.0    [16]



**Figure III.5.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :  
« Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».

Les résultats de la modélisation, présentés dans les figures III.5. (a à d) montrent clairement que les résultats expérimentaux sont mieux interprétés par le Modèle 2-1 que par le Modèle 2 et que les profils des fractions molaires du méthanol, de l'oxygène moléculaire, du dioxyde de carbone et de l'eau, issus des modèles de Timothy et Modèle 2-1, sont similaires (Figures III.5.a et b). De l'autre côté, les fractions molaires de OH, O, H, H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O calculées à l'aide du modèle 2-1 sont largement meilleures que celles calculées par le modèle de Timothy (Figures III.5.c et d).

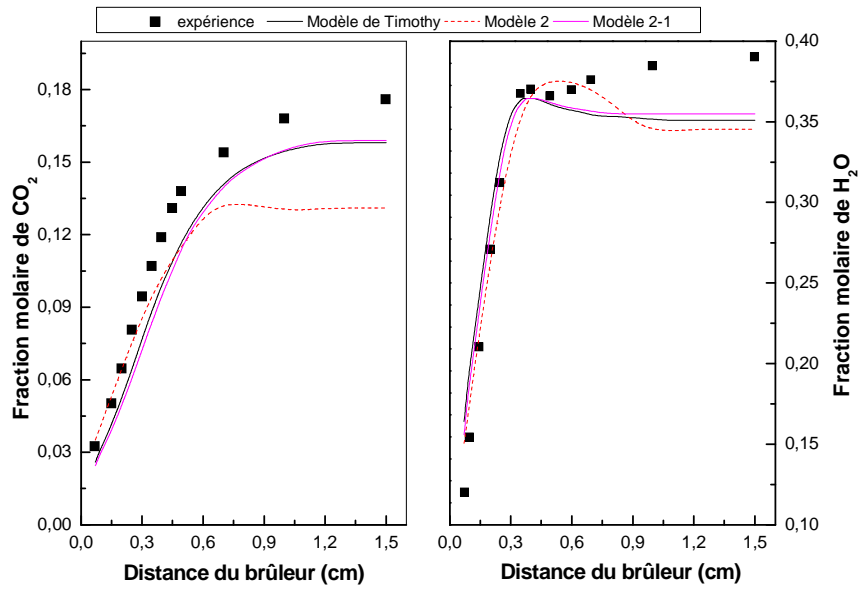


Figure III.5.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».

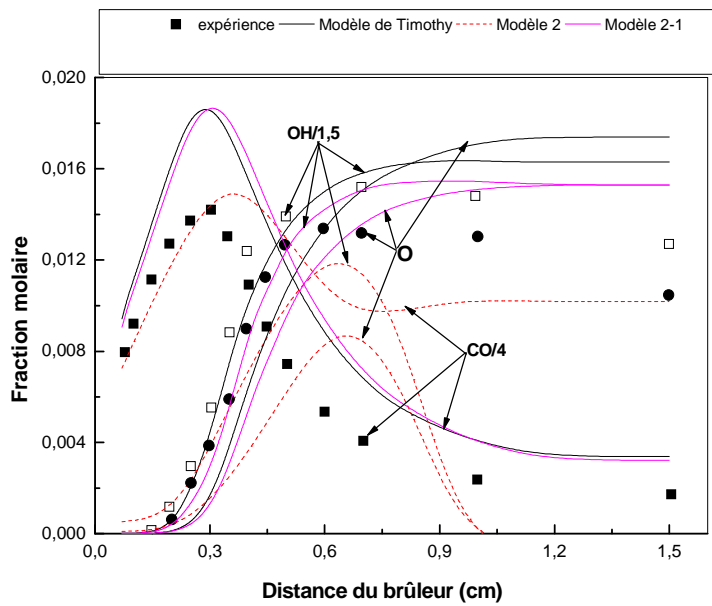


Figure III.5.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 2 » et « Modèle 2-1 ».





$$K_0 \ 0.29500E+45 \quad -0.735E+01 \quad 0.95760E+05$$

Avec les paramètres suivants de TROE:

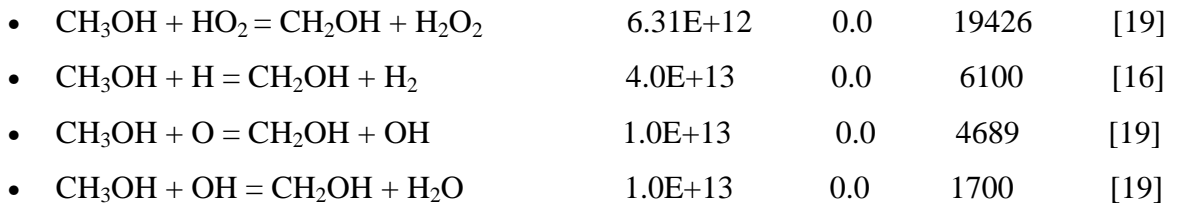
$$\alpha = 0.41400E+00, \ T^{***} = 0.27900E+03, \ T^* = 0.54590E+04, \ T^{**} = 0.10000E-09$$



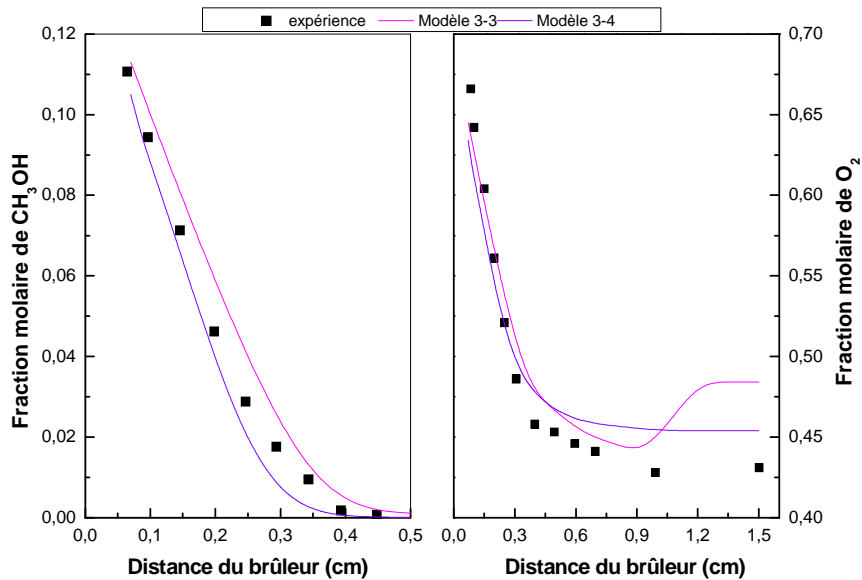
Les résultats des trois modèles Modèle 3-1, 3-2 et 3-3 sont similaires à ceux du Modèle 3 sauf que les fractions molaires de OH, O, H, H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O sont plus importantes.

### 2.2.3.2. Modèle 3-4

Ce modèle est issu du remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OH par celles du modèle de Dove et Warnatz [19]:



Les résultats de la modélisation montrent que, par comparaison avec le Modèle 3-3, une meilleure concordance est observée entre les profils des fractions molaires issus du Modèle 3-4 et ceux de l'expérience sauf pour l'hydrogène moléculaire (Figures III.6.a à d). Cependant, il faut noter que ce modèle sous-estime les fractions molaires du dioxyde de carbone et de l'eau, surtout pour les grandes distances de la surface du brûleur.



**Figure III.6.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :  
« Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».

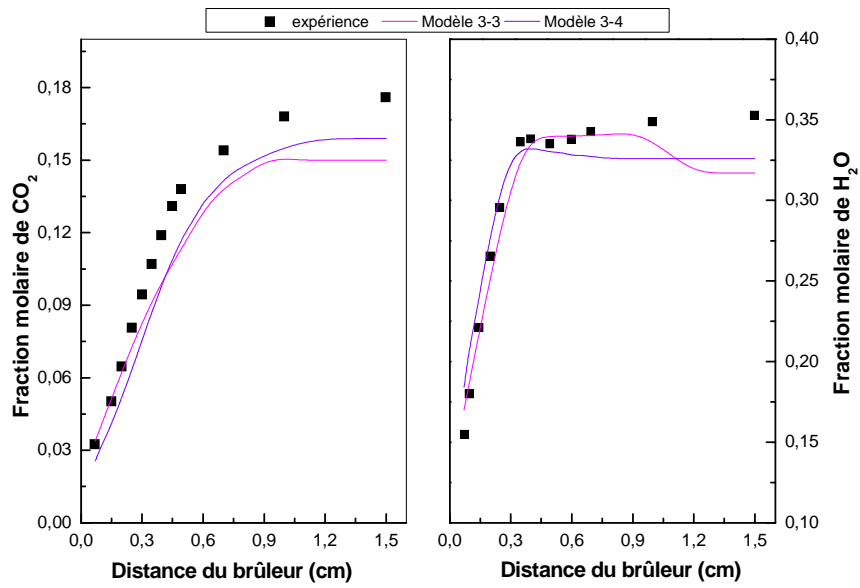


Figure III.6.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».

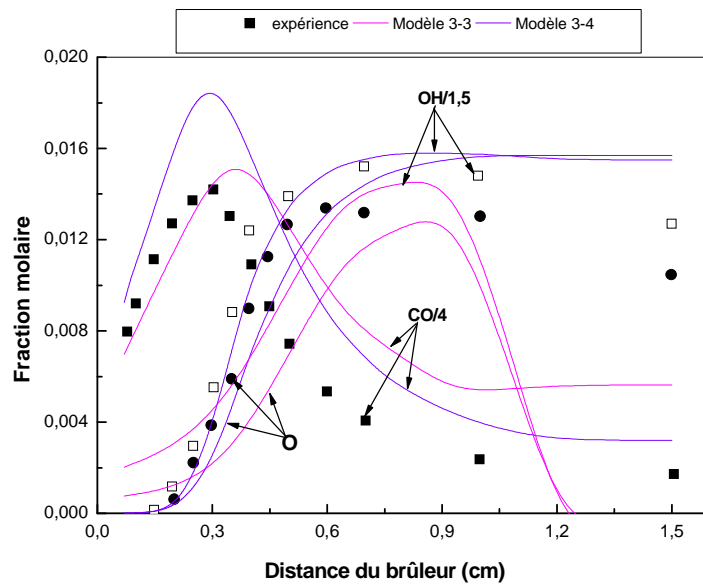
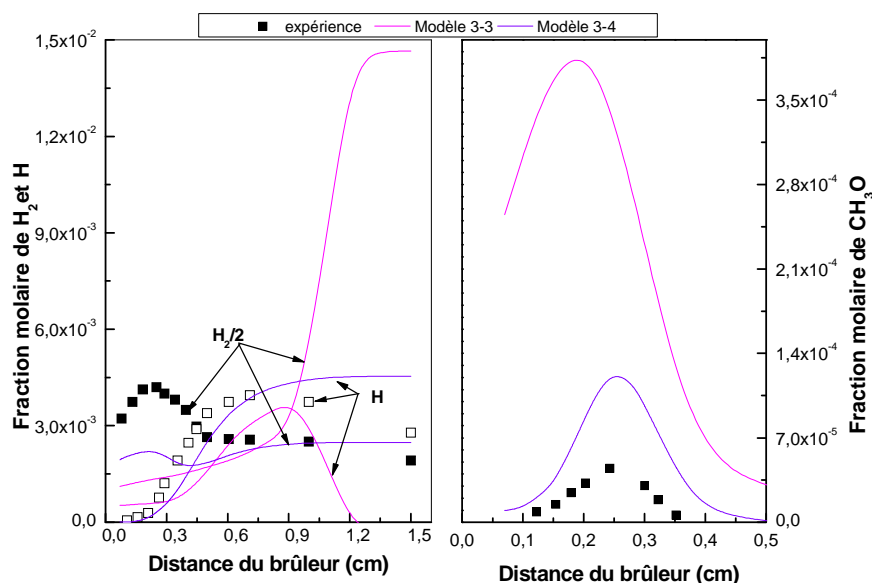


Figure III.6.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».



**Figure III.6.d:** Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 3-3 » et « Modèle 3-4 ».

## 2.2.4. Modifications du Modèle 4

### 2.2.4.1. Modèle 4-1

Ce modèle est le résultat du remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans le Modèle 4 par celles proposées dans le modèle de Tan et al. [1] :

- $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$  4.280E+14 -0.54 1978.0 [1]
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$  3.0E+13 0.0 0.0 [16]
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  2.168E+14 0.0 4690.0 [1]

D'après les résultats trouvés, il sort claire que ces modifications n'apportent aucune amélioration dans les profils des fractions molaires de toutes les espèces.

### 2.2.4.2. Modèle 4-2

Le remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans le Modèle 4 par celles proposées dans le modèle de Zhao et al. [9] a pour résultat le Modèle 4-2:

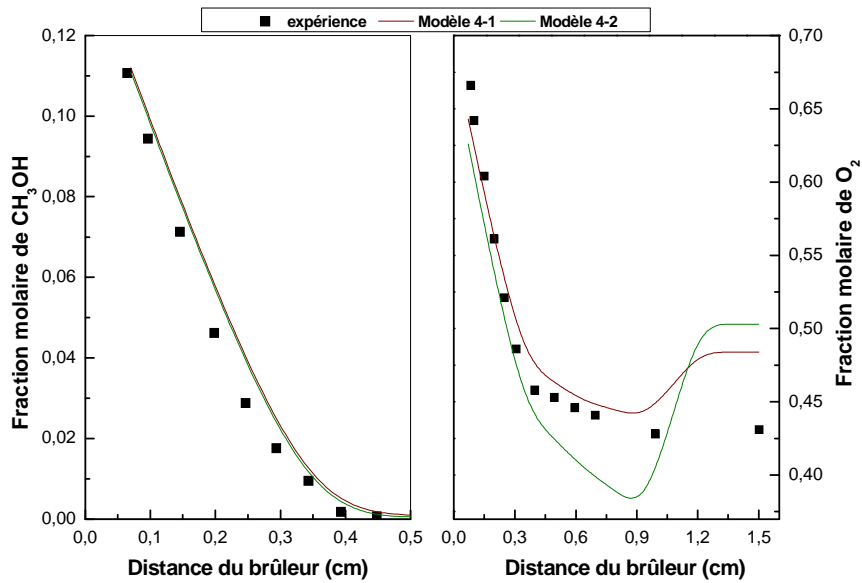
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$  9.635E+13 0.00 0.0 [10]
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$  1.000E+13 0.00 0.0 [9]
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$  1.500E+13 0.00 0.0 [26]
- $\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$   $K_\infty$  1.055E+12 0.50 8.6E+01 [7]
- $K_0$  4.360E+31 -4.650 5080.00

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.600, T^{***} = 100.00, T^* = 90000.0, T^{**} = 10000.0$$



Les résultats de la modélisation montrent que, dans le cas des réactifs, le profil des fractions molaires du méthanol issu du Modèle 4-2 est similaire à celui donné par le Modèle 4-1, alors que le profil des fractions molaires de l’oxygène moléculaire, dans le cas du nouveau modèle, est encore plus éloigné de l’expérience (Figure III.7.a).



**Figure III.7.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :  
« Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 ».

Dans le cas des produits et des espèces intermédiaires, les résultats expérimentaux sont mieux représentés par le Modèle 4-1 que par le Modèle 4-2 (Figures III.7.b à d).

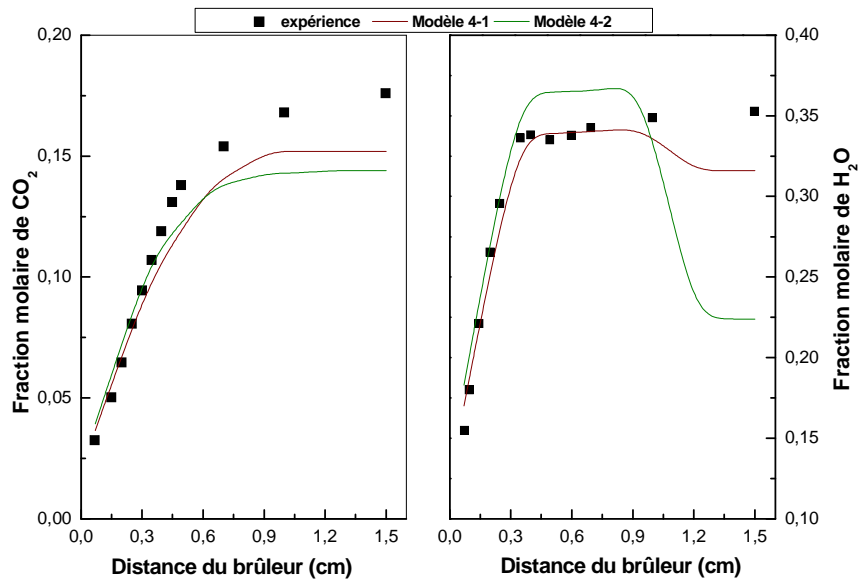


Figure III.7.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 ».

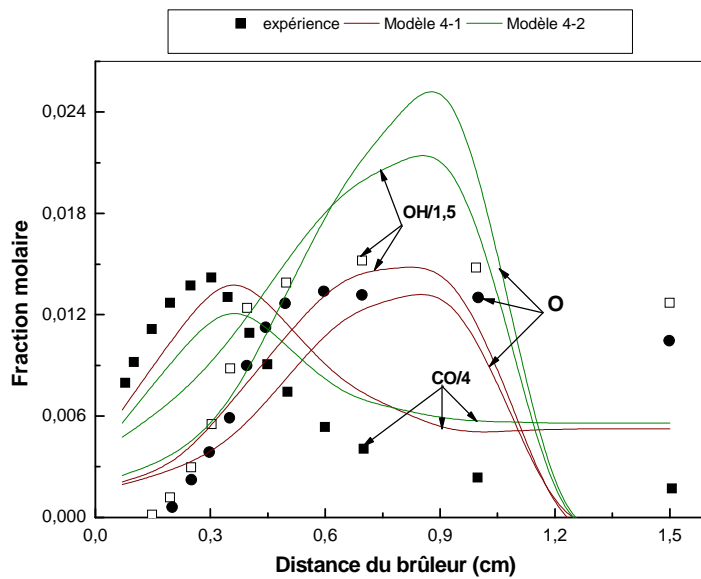


Figure III.7.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 4-1 » et « Modèle 4-2 ».



Alors que le deuxième modèle (Modèle 4-4) est le résultat du remplacement des constantes de vitesse des réactions des mêmes espèces par celles de Dove et Warnatz [19]:

- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$                       3.0E+13    0.0    0.0    [16]
- $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$                       1.0E+13    0.0    7177    [19]

Les résultats de la modélisation confirment que le remplacement de ces constantes de vitesse n'apporte aucune amélioration que ce soit dans les profils ou dans les valeurs des fractions molaires des espèces.

## 2.2.5. Modifications du Modèle 5

### 2.2.5.1. Modèles 5-1 jusqu'à 5-4

Ces modèles sont obtenus en remplaçant les constantes de vitesse des réactions des espèces  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  du Modèle 5 respectivement par celles du modèle de Tan et al. [1], Zhao et al. [9], Dagaut et al. [18] et Dove et Warnatz [19]. Les courbes d'évolution des fractions molaires données par ces quatre modèles présentent les mêmes allures que celles issues du Modèle 5; en outre, les fractions molaires obtenues admettent des valeurs presque comparables. Un bon accord entre les résultats de la modélisation et ceux issus de l'expérience est observé seulement pour le méthanol.

## 2.2.6. Modifications du Modèle 6

### 2.2.6.1. Modèle 6-1

Ce modèle est issu du remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  du Modèle 6 par celles de Tan et al [1].

- $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$                       6.80E+13    0.0    0.0    [1]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$                       1.260E+16    0.0    77898.0    [1]  
 $\text{H}_2\text{O}/16.25/ \text{CO}/1.875/ \text{CO}_2/3.75/ \text{CH}_4/16.25/ \text{C}_2\text{H}_6/16.25/$
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$                       4.00E+12    0.0    11665.0    [1]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$                       1.716E+09    1.18    -447.0    [1]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$                       1.807E+13    0.0    3088.0    [1]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$                       1.260E+08    1.62    2170.0    [1]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$                       2.040E+13    0.0    39000.0    [27]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$                       4.090E+12    0.0    8843.0    [3]

Les courbes d'évolution des fractions molaires du Modèle 6 et du Modèle 6-1 présentent la même allure. Les résultats obtenus pour les deux modèles sont presque similaires sauf que les fractions molaires des espèces  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  et  $\text{H}_2$  du Modèle 6-1 sont plus importantes que celles données par le Modèle 6. La comparaison entre les résultats simulés et ceux expérimentaux est insatisfaisante pour la majorité des espèces sauf pour le méthanol.

## 2.2.6.2. Modèle 6-2

Le Modèle 6-2 est le résultat du remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>O et CH<sub>2</sub>O du Modèle 6 par celles de Zhao et al [9]:

- $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$       3.000E+13      0.00      0.0      [28]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$       3.300E+39      -6.30      9.990E+04      [26]
- $\text{H}_2/2.5/ \text{H}_2\text{O}/12.0/ \text{CO}/1.9/ \text{CO}_2/3.8/ \text{Ar}/0.7/$
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$       3.100E+45      -8.00      9.751E+04      [9]
- $\text{H}_2/2.5/ \text{H}_2\text{O}/12.0/ \text{CO}/1.9/ \text{CO}_2/3.8/ \text{Ar}/0.7/$
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$       5.740E+07      1.90      2.7486E+03      [29]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$       7.820E+07      1.63      -1.055E+03      [30]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$       5.080E+14      0.00      4.630E+04      [31]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$       4.110E+04      2.50      1.021E+04      [32]
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$       3.636E-06      5.42      9.980E+02      [33]
- $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$       3.740E+11      0.00      1.4640E+04      [21]

Les résultats de la modélisation montrent que, dans le cas des réactifs, une meilleure concordance est obtenue entre l'expérience et le Modèle 6-2 (Figures III.8.a). Pour les produits, le Modèle 6-2 apporte une amélioration pour le dioxyde de carbone (l'allure et les valeurs des fractions molaires sont mieux interprétées), alors qu'il dévie encore le profil des fractions molaires de H<sub>2</sub>O (Figures III.8.b). Dans le cas des espèces intermédiaires, une mauvaise concordance est observée entre le Modèle 6-2 et l'expérience, sauf pour l'hydrogène, atomique et moléculaire, où une amélioration nette est observée par comparaison avec le Modèle 6-1 (Figures III.8.c et d).

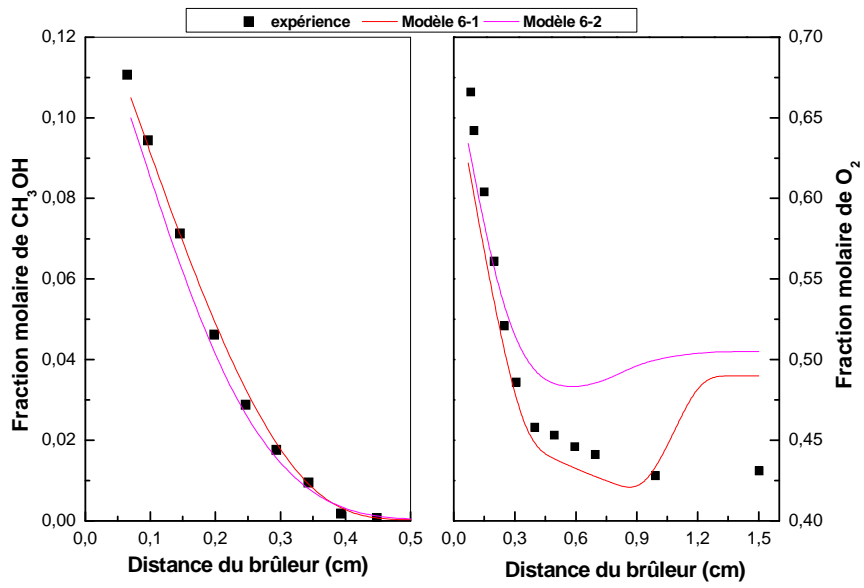


Figure III.8.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issus des modèles :  
« Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 ».

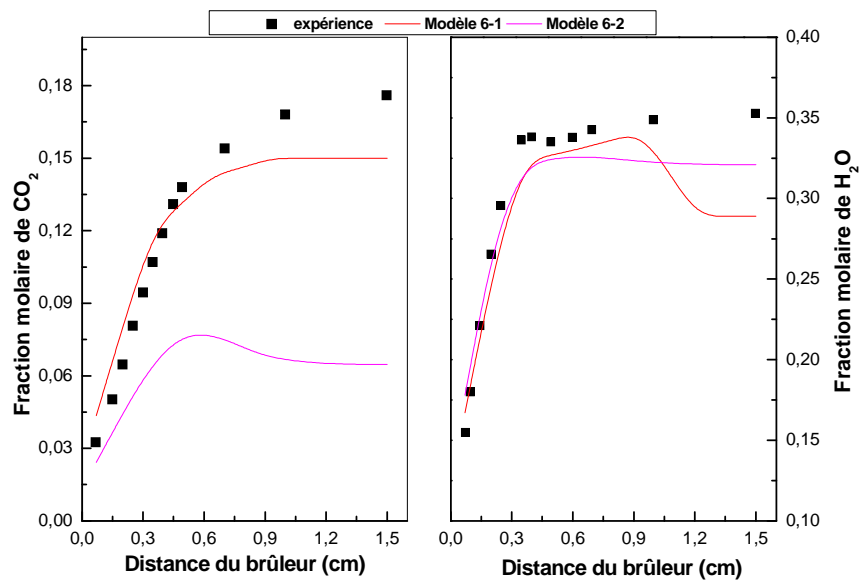


Figure III.8.b: Comparaison des fractions molaires des produits issus des modèles :  
« Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 ».

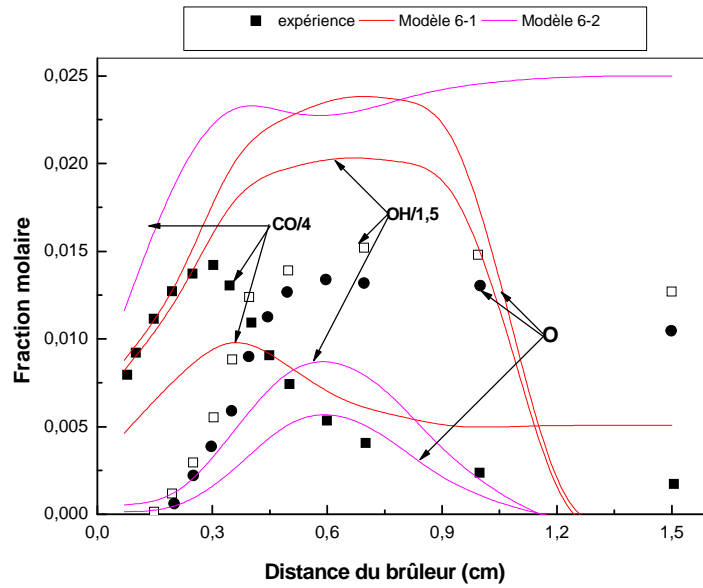


Figure III.8.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 ».

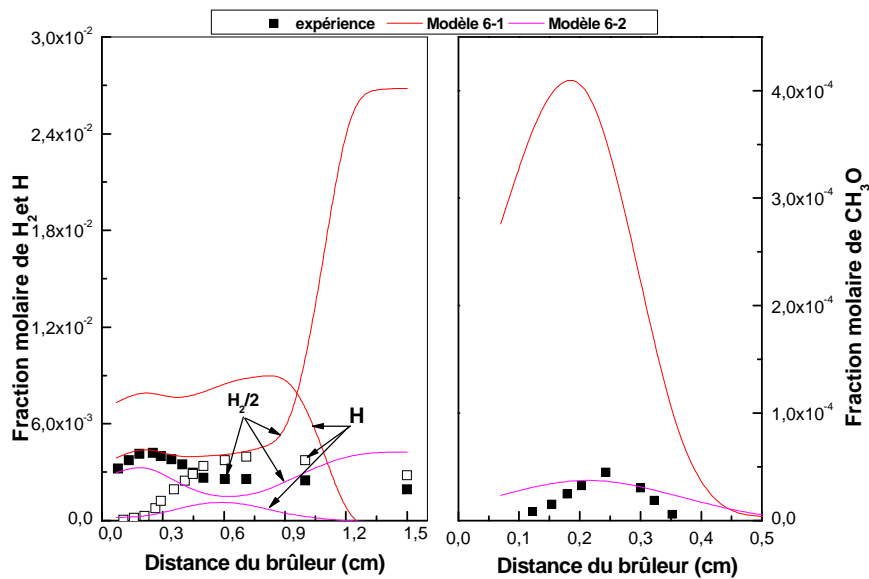
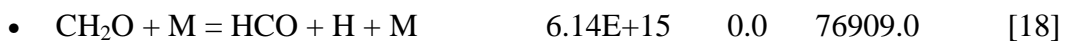


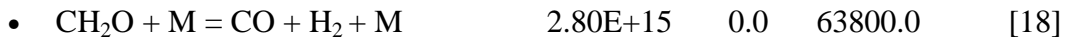
Figure III.8.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 6-1 » et « Modèle 6-2 ».

2.2.6.3. Modèle 6-3

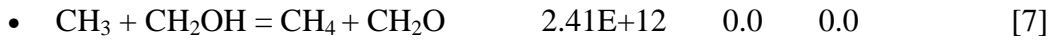
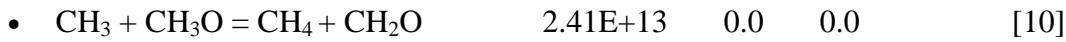
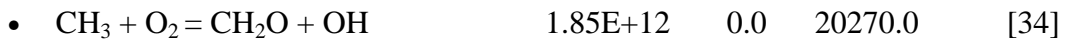
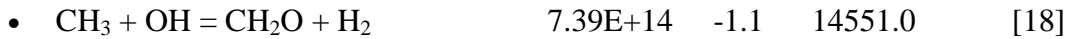
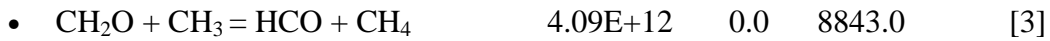
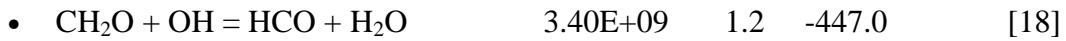
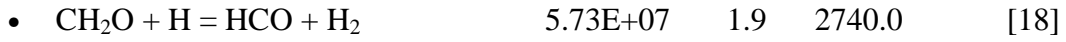
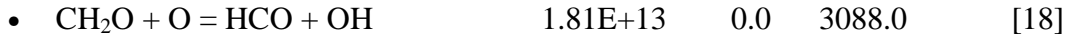
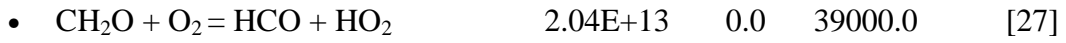
Le Modèle 6-3 est le résultat du remplacement des constantes de vitesse des réactions des espèces HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>O et CH<sub>2</sub>O du Modèle 6 par celles de Dagaut et ses collaborateurs [18]:



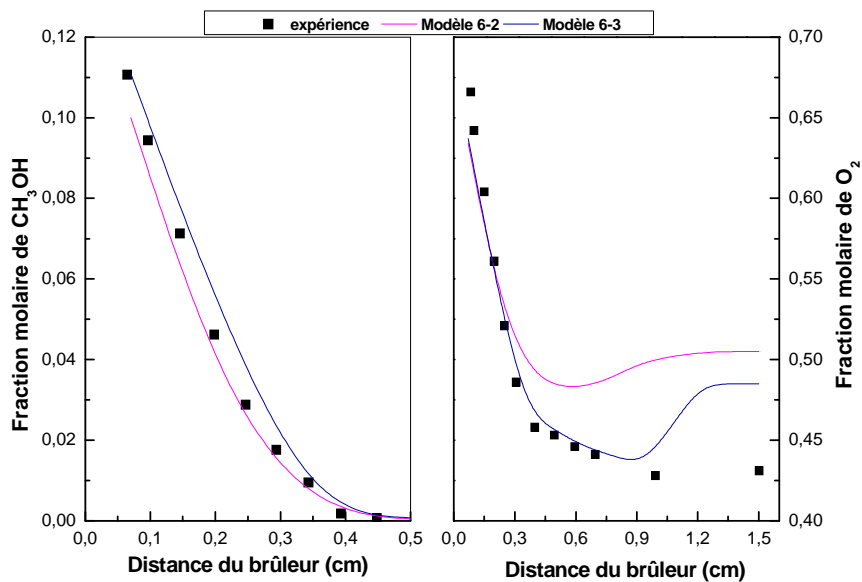
H<sub>2</sub>O/16.25/ CO/1.875/ CO<sub>2</sub>/3.75/ CH<sub>4</sub>/16.25/ H<sub>2</sub>/2.5/



H<sub>2</sub>O/16.25/ CO/1.875/ CO<sub>2</sub>/3.75/ CH<sub>4</sub>/16.25/ H<sub>2</sub>/2.5/



Par comparaison avec le Modèle 6-2, le Modèle 6-3 donne une meilleure interprétation de résultats expérimentaux dans le cas des réactifs (Figure III.9.a). Dans le cas des produits, les fractions molaires de CO<sub>2</sub> prévues par le Modèle 6-3 sont plus proches (allure et valeur) à celles expérimentales alors que l'inverse est observé pour l'eau (Figure III.9.b). Pour les espèces intermédiaires, aucune amélioration n'a été obtenue en utilisant le Modèle 6-3 ((Figures III.9.c et d)).



**Figure III.9.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles : « Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 ».

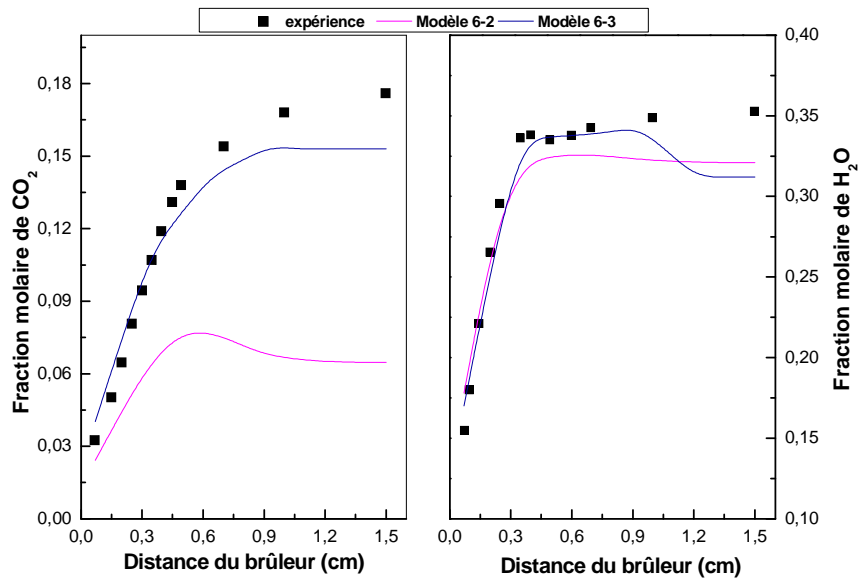


Figure III.9.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 ».

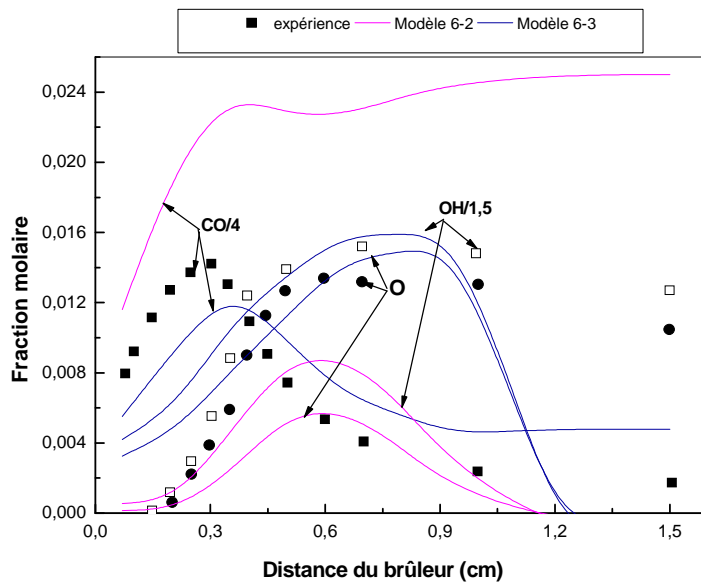


Figure III.9.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle 6-2 » et « Modèle 6-3 ».



### 3. Méthode II

L'idée de cette méthode est de démarrer avec un mécanisme de base bien connu (mécanisme de Timothy et ses collaborateurs) et ensuite mettre à jour les constantes de vitesse de ses principales réactions. Les modèles ainsi obtenus seront comparés aux résultats expérimentaux.

#### 3.1. Modèles II-1 et II-2

Le premier modèle est issu de la mise à jour des constantes de vitesse des réactions du radical méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ):

- $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$  2.41E+10 0.80 -2.33E+03 [35]
- $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$  1.99E+18 -1.60 2.92E+04 [10]
- $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  Double 9.03E+13 0.0 1.20E+04 [36]
- $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  Double 2.20E+10 0.0 1.75E+03
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  1.00E+06 2.10 4.97E+02 [37]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$  8.00E+12 0.0 6.10E+03 [16]

Le second modèle est issu de la mise à jour des constantes de vitesse (Modèle II-1) des réactions et du monoxyde de carbone (CO)

- $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$  3.01E+13 0.0 23000.0 [38]
- $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  2.23E+05 1.9 -1.16E+03 [9]

Les résultats des deux modèles sont similaires à ceux du modèle de base.

#### 3.2. Modèle II-3

Ce modèle est issu de la mise à jour des constantes de vitesse (Modèle II-2) des réactions de  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$  3.20E+13 0.0 6.10E+03 [16]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$  3.19E+01 3.20 7.17E+03 [7]
- $\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) = \text{CH}_3 + \text{OH}(+\text{M})$   $K_\infty$  2.79E+18 -1.40 1.33E+03 [4]
- $K_0$  4.00E+36 -5.92 3.14E+03 [4]

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha=0.412, T^{***}=1.95\text{E}+02, T^*=5.90\text{E}+03, T^{**}=6.39\text{E}+03$$

$$\text{H}_2/2.0/\text{H}_2\text{O}/6.0/\text{CO}/1.5/\text{CO}_2/2.0/\text{CH}_4/2.0/$$

- $\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}(+\text{M})$   $K_\infty$  1.06E+12 0.50 8.60E+01 [4]
- $K_0$  4.36E+31 -4.65 5.08E+03 [4]

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha=0.6, T^{***}=1.00\text{E}+02, T^*=9.00\text{E}+04, T^{**}=1.00\text{E}+04$$

H<sub>2</sub>/2.0/H<sub>2</sub>O/6.0/CO/1.5/CO<sub>2</sub>/2.0/CH<sub>4</sub>/2.0/

- CH<sub>3</sub>OH + HCO = CH<sub>2</sub>OH + CH<sub>2</sub>O                    9.64E+03    2.9    1.31E+04    [7]
- CH<sub>2</sub>OH + HCO = CH<sub>3</sub>OH + CO                    1.00E+13    0.0    0.0            [9]

La confrontation des résultats du Modèle II-3 avec ceux du Modèle II-2 montre que, dans le cas des réactifs et des produits, le premier modèle donne une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux (Figures III.10.a et b), alors que la tendance opposée est observée pour les espèces intermédiaires (Figures III.10.c et d).

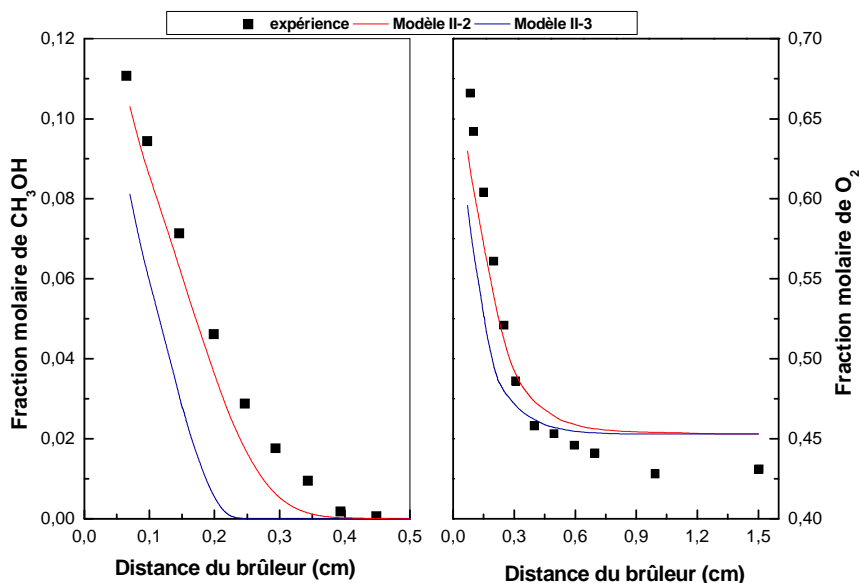


Figure III.10.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 ».

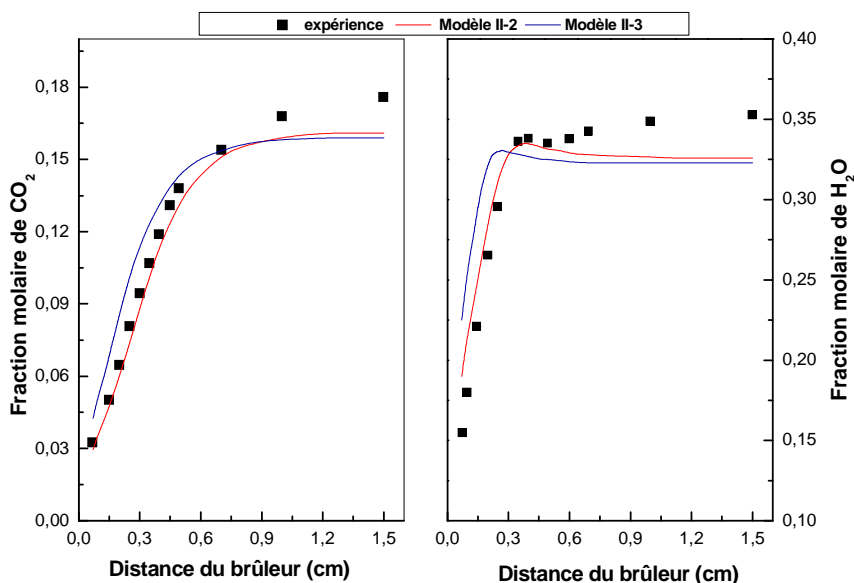


Figure III.10.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 ».

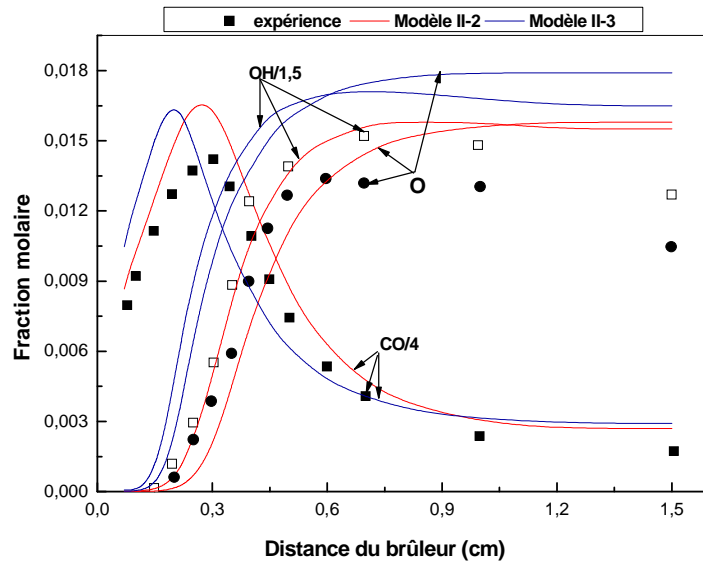


Figure III.10.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 ».

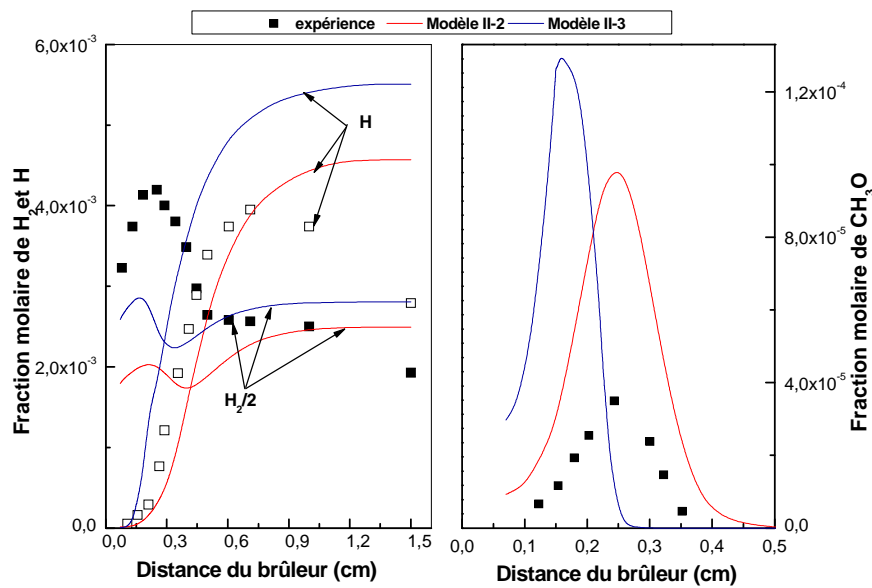
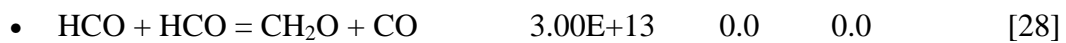


Figure III.10.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle II-2 » et « Modèle II-3 ».

### 3.3. Modèles II-4 jusqu'à II-7

Le premier modèle est issu de la mise à jour des constantes de vitesse (Modèle II-3) des réactions du radical CH<sub>2</sub>O:





|  |  |                         |       |           |      |
|--|--|-------------------------|-------|-----------|------|
| H <sub>2</sub> /2.5/H <sub>2</sub> O/12.0/CO/1.9/CO <sub>2</sub> /3.8/Ar/0.0/  |  |                         |       |           |      |
| •  | H <sub>2</sub> + Ar = H + H + Ar               | 5.84E+18                | -1.1  | 1.04E+05  | [10] |
| •  | O + O + M = O <sub>2</sub> + M                 | 6.16E+15                | -0.50 | 0.0       | [10] |
| H <sub>2</sub> /2.5/H <sub>2</sub> O/12.0/CO/1.9/CO <sub>2</sub> /3.8/Ar/0.0/  |  |                         |       |           |      |
| •  | O + O + Ar = O <sub>2</sub> + Ar               | 1.89E+13                | 0.0   | -1.79E+03 | [10] |
| •  | O + H + M = OH + M                             | 4.71E+18                | -1.00 | 0.0       | [10] |
| H <sub>2</sub> /2.5/H <sub>2</sub> O/12.0/CO/1.9/CO <sub>2</sub> /3.8/Ar/0.75/ |  |                         |       |           |      |
| •  | H + OH + M = H <sub>2</sub> O + M              | 3.80E+22                | -2.0  | 0.0       | [48] |
| H <sub>2</sub> /2.5/H <sub>2</sub> O/12.0/CO/1.9/CO <sub>2</sub> /3.8/Ar/0.38/ |  |                         |       |           |      |
| •  | H + O <sub>2</sub> (+M) = HO <sub>2</sub> (+M) | K <sub>∞</sub> 1.48E+12 | 0.60  | 0.0       | [49] |
|  |  | K <sub>0</sub> 6.37E+20 | -1.72 | 5.25E+02  | [50] |

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha=0.8, T^{***}=1.0E-30, T^*=1.0E+30$$

$$H_2/2.0/H_2O/11.0/CO/1.9/CO_2/3.8/O_2/0.78/$$

Les résultats de la modélisation montrent que les Modèles II-4 et II-5 sont presque similaires au Modèle II-2, tandis que le Modèle II-6 donne des allures de fractions molaires totalement erronées. En outre, les résultats du Modèle II-3 sont meilleurs par rapport à ceux du Modèle II-7 sauf dans le cas du radical méthoxy pour lequel ce dernier modèle donne une allure très proche de celle expérimentale.

#### 4. Méthode III

L'idée de cette méthode est d'utiliser le mécanisme de Tan et al. [1], ce mécanisme contient 78 espèces mises en jeu dans 450 réactions, proposé pour la combustion du gaz naturel dans les flammes de prémélange, comme modèle de base ensuite l'élimination des réactions jugées inutiles, puis la mise à jour et l'ajout de quelques réactions jugées indispensables pour l'oxydation du méthanol.

##### 4.1. Modèle de base

La comparaison des courbes d'évolution des fractions molaires issues de la modélisation avec celles données par l'expérience permet de dire que pour les réactifs, le modèle de Timothy interprète mieux les résultats expérimentaux (Figure III.11.a), la même remarque peut être faite pour le CO<sub>2</sub> alors que l'inverse est observé pour H<sub>2</sub>O (Figure III.11.b). En ce qui concerne les espèces intermédiaires, le modèle de base donne une interprétation médiocre par rapport à celle donnée par le modèle de Timothy (Figures III.11.c et d).

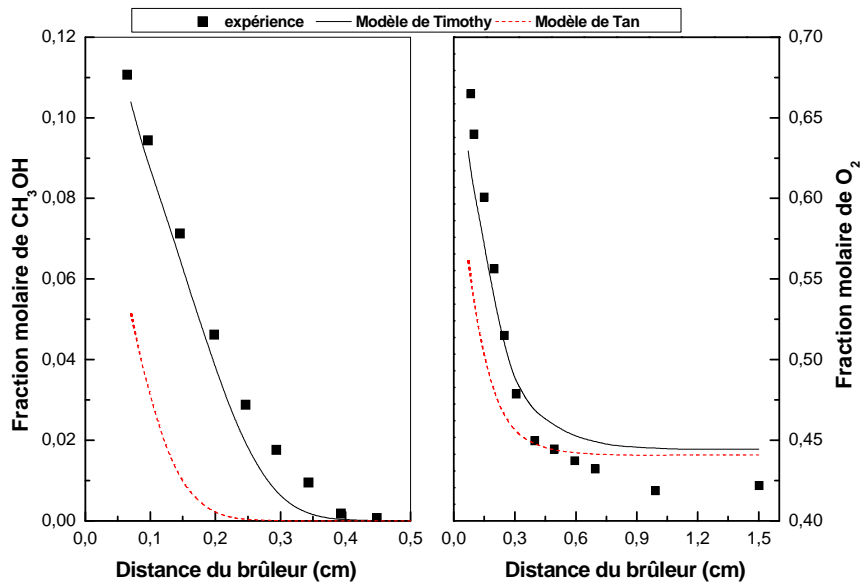


Figure III.11.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles de Timothy et de Tan.

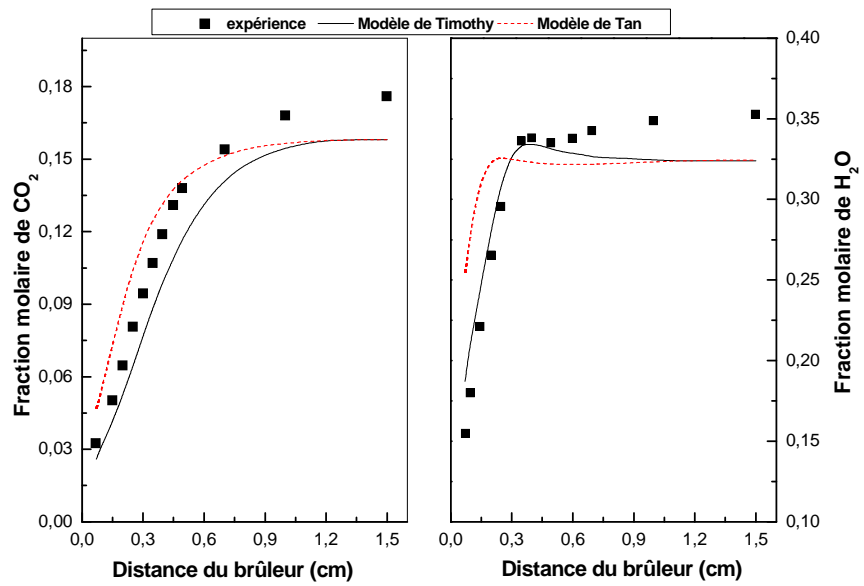


Figure III.11.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles de Timothy et de Tan.

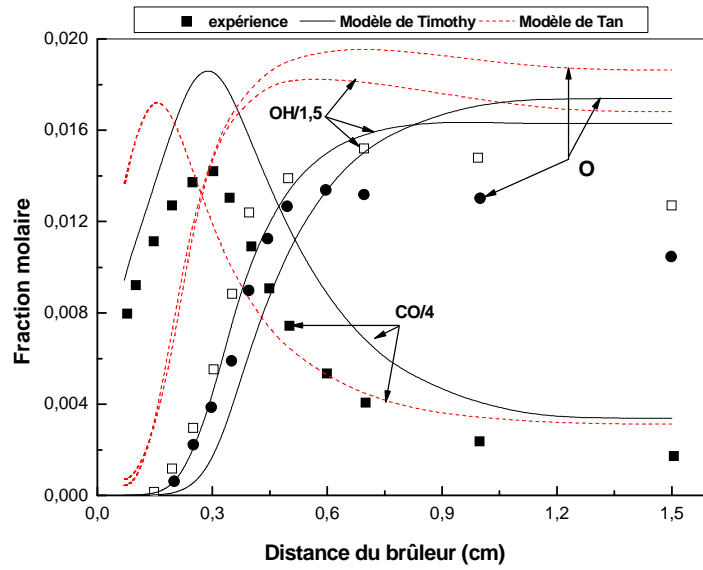


Figure III.11.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles de Timothy et de Tan.

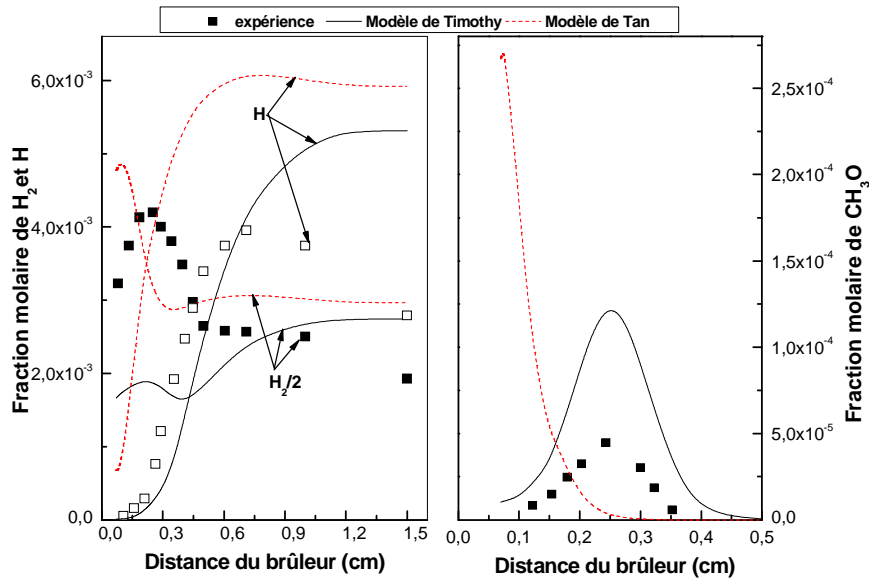


Figure III.11.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles de Timothy et de Tan.

#### 4.2. Modèle III-1

Ce modèle est obtenu après l'élimination des réactions de toutes les espèces en C<sub>2</sub>. Par rapport au modèle de base, ce modèle donne une meilleure concordance avec les résultats de

mesures et cela quelque soit l'espèce, réactif, produit ou espèce intermédiaire, (Figures III.12.a à d).

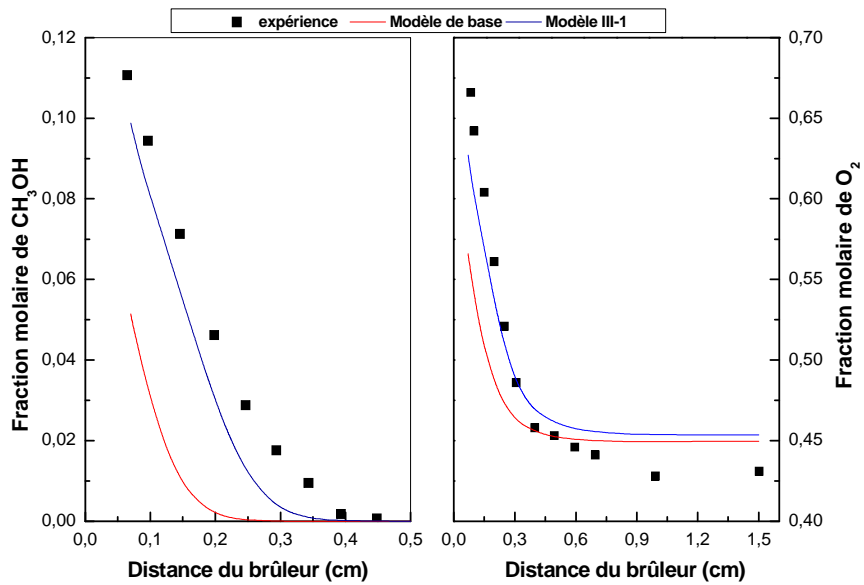


Figure III.12.a: Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 ».

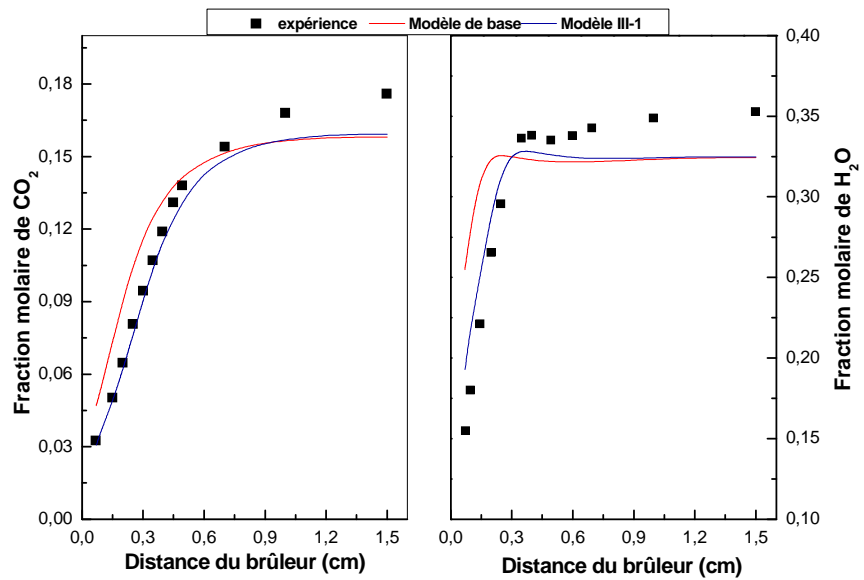


Figure III.12.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 ».

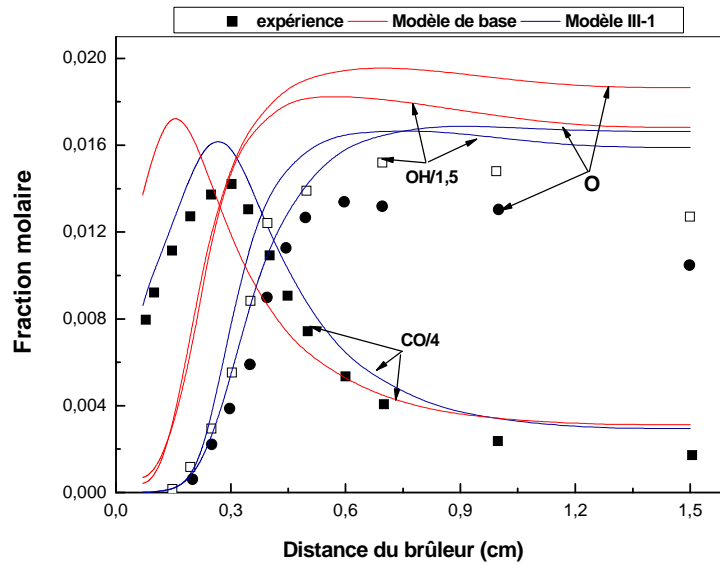


Figure III.12.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 ».

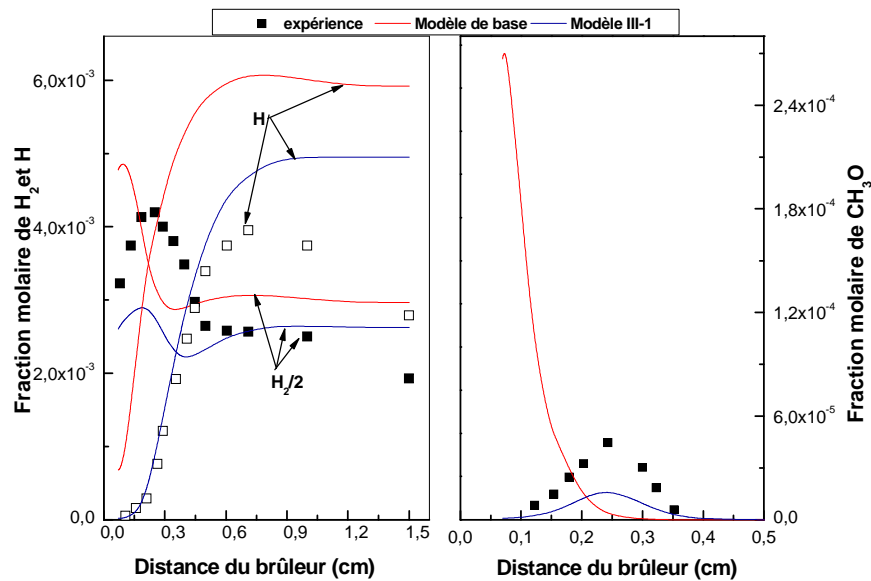
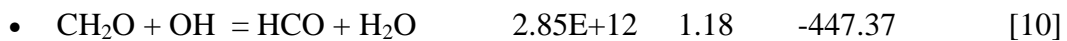
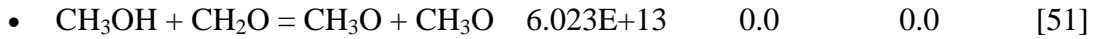


Figure III.12.d: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle de base » et « Modèle III-1 ».

### 4.3. Modèle III-2

Ce modèle est obtenu après la mise à jour de deux réactions, du Modèle III-1, mettant en jeu les espèces  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$

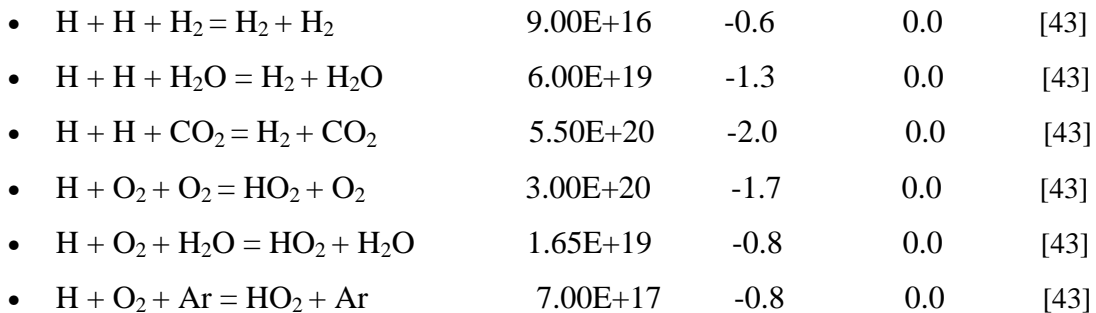




La modélisation a montré que les résultats issus des deux modèles (Modèle III-1 et Modèle III-2) sont presque similaires sauf que la valeur maximale du monoxyde de carbone est surestimée par le Modèle III-2, tandis que l'inverse est observé pour les fractions molaires de H et H<sub>2</sub>.

#### 4.4. Modèle III-3

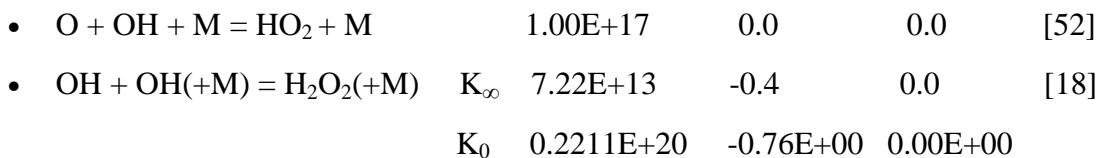
Ce modèle est issu de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu les espèces H, H<sub>2</sub> :



Les résultats du Modèle III-3 sont similaires à ceux du Modèle III-2 sauf que la fraction molaire du radical OH, pour le premier modèle, est plus importante. Par contre les fractions molaires de O, OH, et H<sub>2</sub> sont sous-estimées par le Modèle III-3.

#### 4.5. Modèle III-4

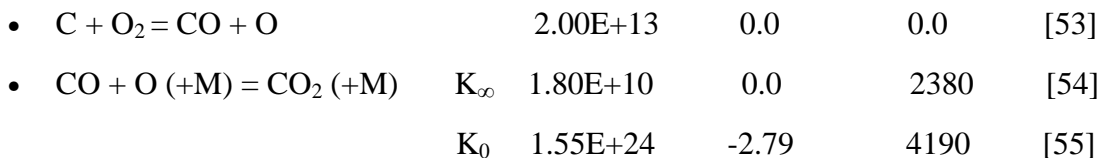
Ce modèle est issu de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu les espèces OH, O, CO :



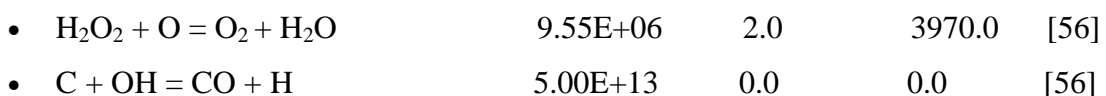
Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.50000\text{E}+00, T^{***} = 10000\text{E}+09, T^* = 0.10000\text{E}-05$$

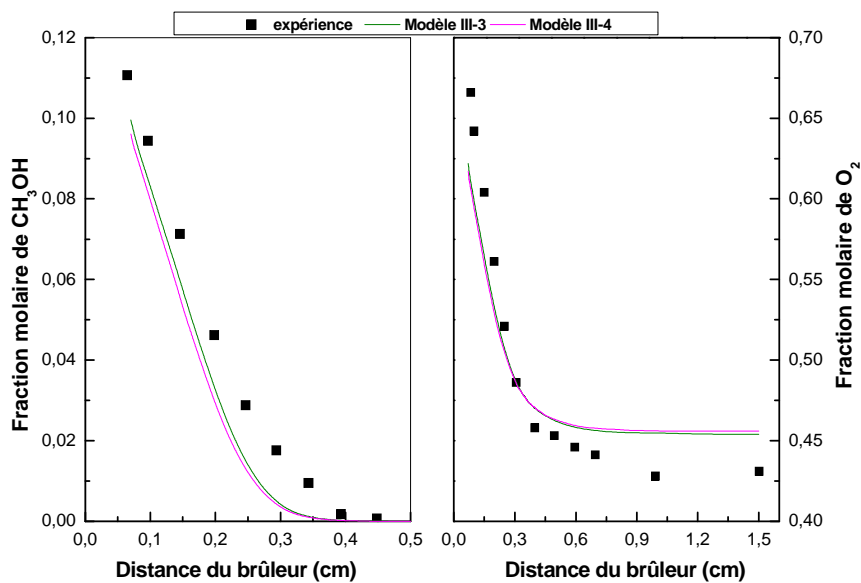
$$\text{H}_2\text{O}/1.625\text{E}+01/ \text{CO}/1.875\text{E}+00/ \text{CO}_2/3.750\text{E}+00/ \text{CH}_4/1.625\text{E}+01/ \text{H}_2/2.500\text{E}+00/$$



$$\text{H}_2\text{O}/12.0/ \text{CO}/1.9/ \text{CO}_2/3.8/ \text{H}_2/2.5/\text{Ar}/0.87/$$



Les résultats de la modélisation montrent clairement que, dans le cas des réactifs, les fractions molaires issues des deux modèles III-3 et III-4 sont presque similaires (Figure III.13.a), alors que dans le cas des produits, une légère amélioration dans les allures a été observée (Figure III.13.b). En ce qui concerne les espèces intermédiaires, l'allure des fractions molaire de CO est la même pour les deux modèles, tandis qu'une nette amélioration a été obtenue pour les espèces O et OH (Figure III.13.c). En outre, pour les autres espèces intermédiaires, le Modèle III-4 donne des allures de fractions molaires très proches de celles expérimentales mais il sous estime les valeurs (Figure III.13.d).



**Figure III.13.a:** Comparaison des fractions molaires des réactifs issues des modèles :  
« Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».

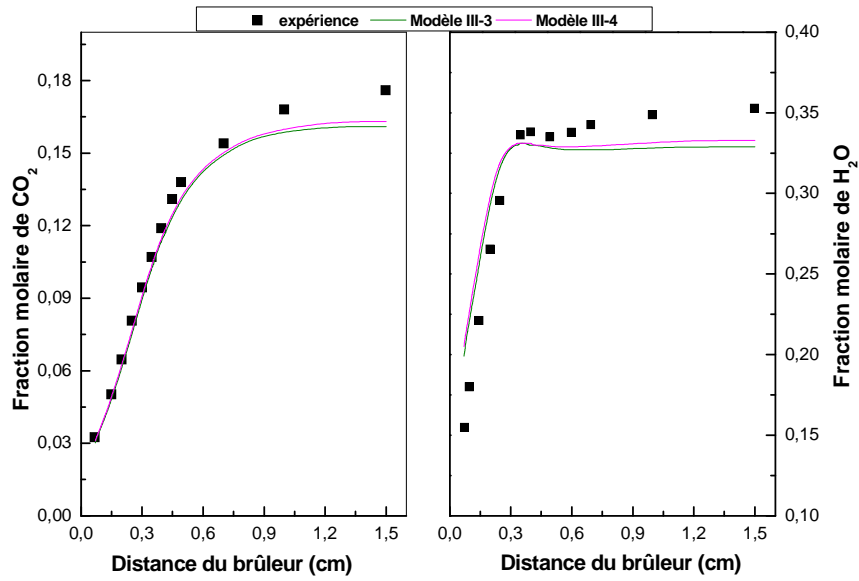


Figure III.13.b: Comparaison des fractions molaires des produits issues des modèles : « Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».

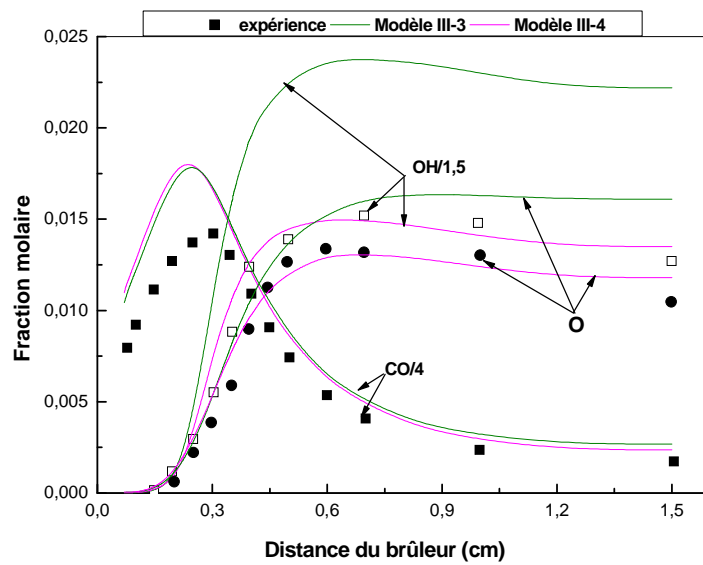
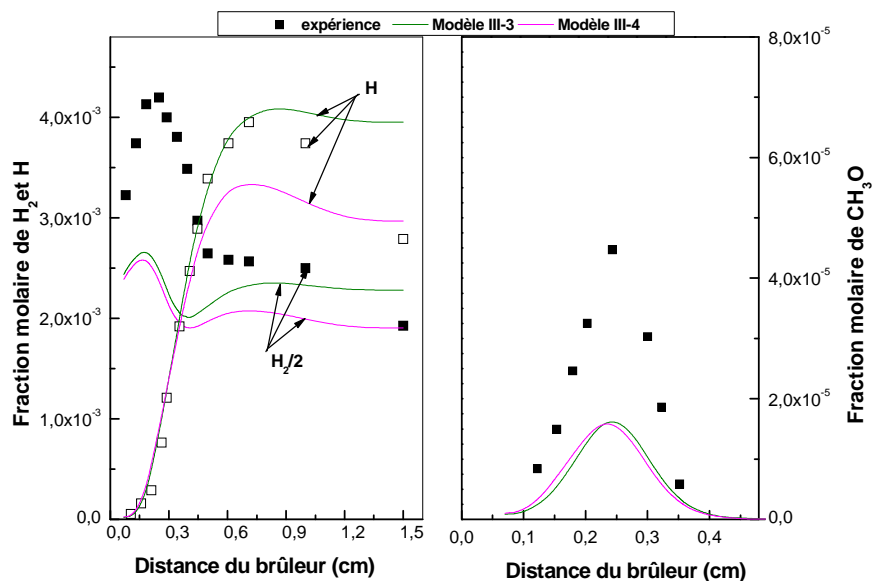


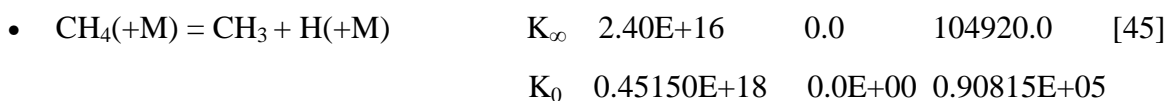
Figure III.13.c: Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».



**Figure III.13.d:** Comparaison des fractions molaires des espèces intermédiaires issues des modèles : « Modèle III-3 » et « Modèle III-4 ».

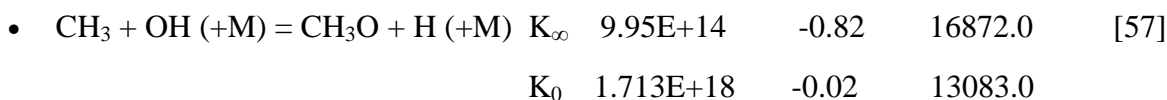
#### 4.6. Modèle III-5

Ce modèle est issu de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu les espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$  :

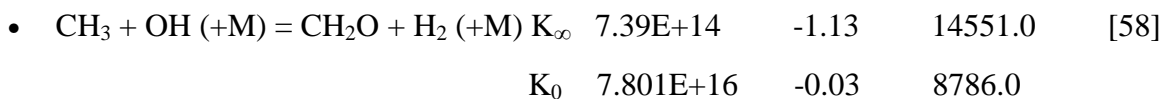


Avec les paramètres suivants de TROE:

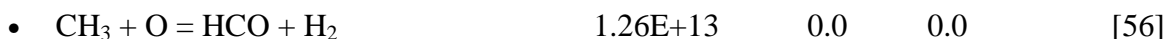
$$\alpha=0.64000\text{E}+00, T^{***}=0.10000\text{E}-14, T^*=0.31950\text{E}+04, T^{**}=0.12126\text{E}+05$$



$$\text{H}_2\text{O}/16.0/ \text{CO}_2/3.75/ \text{CO}/1.875/ \text{H}_2/2.5/ \text{CH}_4/16.0/$$



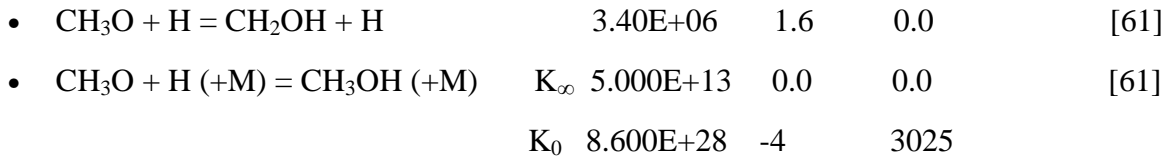
$$\text{H}_2\text{O}/16.0/ \text{CO}_2/3.75/ \text{CO}/1.875/ \text{H}_2/2.5/ \text{CH}_4/16.0/$$



Les résultats obtenus par ce modèle sont presque similaires à ceux obtenus par le Modèle III-4.

#### 4.7. Modèles III-6 jusqu'à III-8

Le premier modèle (Modèle III-6) est issu de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu le radical  $\text{CH}_3\text{O}$  :

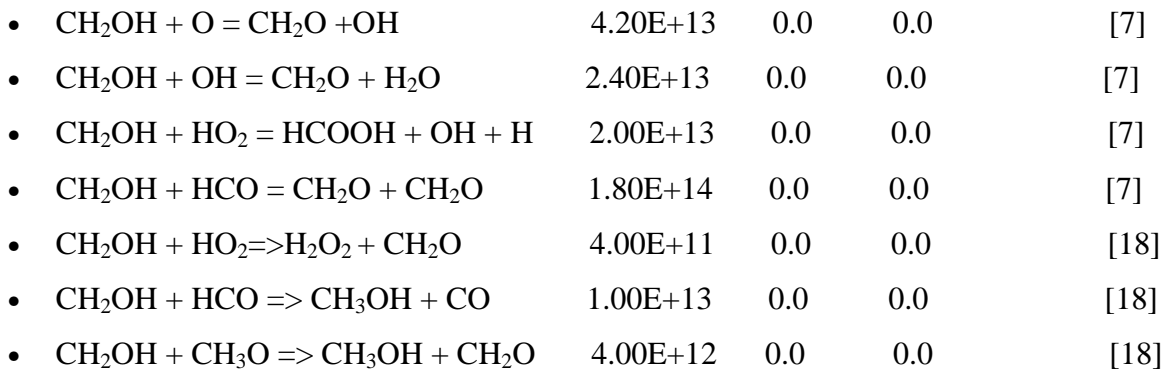


Avec les paramètres suivants de TROE:

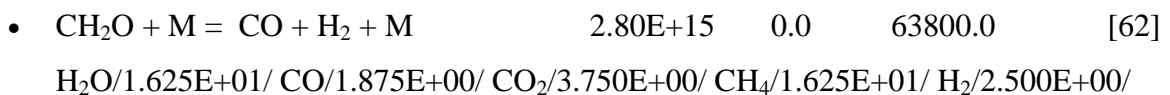
$$\alpha = 0.8902, T^{***} = 144.000, T^* = 2838.0, T^{**} = 45569.0$$

$$\text{CO}/1.5/ \text{CO}_2/2.0/ \text{H}_2\text{O}/6.0/ \text{H}_2/2.0/ \text{CH}_4/2.0/$$

Le second modèle (Modèle III-7) est issu de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu le radical  $\text{CH}_2\text{OH}$  :



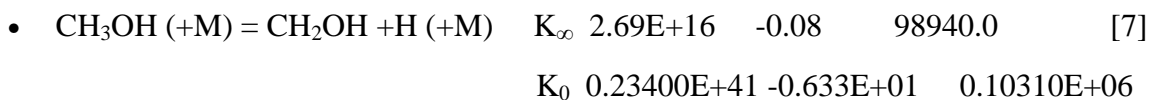
Le troisième modèle (Modèle III-8) est issu de l'ajout, au modèle précédent, de la réaction suivante mettant en jeu le radical  $\text{CH}_2\text{O}$  :



Les résultats obtenus en utilisant les trois derniers modèles sont similaires à ceux donnés par le Modèle III-5.

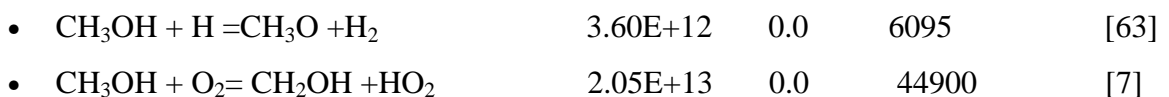
#### 4.8. Modèle III-9

Ce modèle est le résultat de l'ajout, au modèle précédent, des réactions mettant en jeu le méthanol :



Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.77300\text{E}+00, T^{***} = 0.69300\text{E}+03, T^* = 0.53330\text{E}+04, T^{**} = 0.10000\text{E}-09$$



- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$       9.63E+03      2.90      13110      [7]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$       3.00E+11      0.0      4060      [7]
- $\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{HCOH} + \text{H}_2(+\text{M})$        $K_\infty$  4.2E+9      1.12      85604      [63]
- $K_0$  5.02E+47      -8.402      94823

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.9, T^{***} = 615, T^* = 915, T^{**} = 4615$$

$$\text{H}_2\text{O} / 10.0 / \text{H}_2 / 2.0 / \text{CO}_2 / 3.0 / \text{CO} / 2.0 /$$

- $\text{CH}_3\text{OH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2(+\text{M})$        $K_\infty$  2.03E+9      1.0      91443      [63]
- $K_0$  9.784E+47      -8.4 101761

Avec les paramètres suivants de TROE:

$$\alpha = 0.9, T^{***} = 825, T^* = 1125, T^{**} = 5700$$

$$\text{H}_2\text{O} / 10.0 / \text{H}_2 / 2.0 / \text{CO}_2 / 3.0 / \text{CO} / 2.0 /$$

- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$       2.50E+12      0.0      55000.0      [18]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$       3.50E+16      0.0      66444.0      [56]
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$       1.30E+05      2.5      5000.0      [16]

Les résultats obtenus pour le Modèle III-9 sont très proches à ceux obtenus par le Modèle III-8

## 5. Analyse des chemins réactionnels

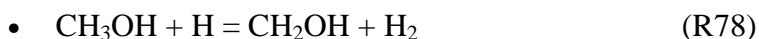
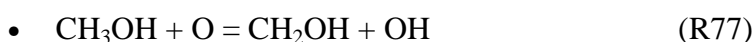
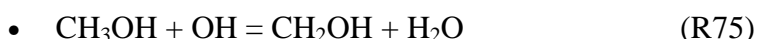
De ce qui précède, on peut conclure que le Modèle III-4 donne le meilleur accord entre l'expérience et la modélisation, ainsi l'identification des chemins réactionnels sera faite sur la base de ce modèle.

Il est connu que les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme, ainsi il sera intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. La méthode d'analyse des chemins réactionnels consiste, dès lors que le mécanisme postulé a été validé, par comparaison expérience-modélisation, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

L'étude de l'importance des vitesses des différentes réactions permet de ne retenir que les réactions les plus sensibles. Cette méthode permet également de comparer l'importance relative des réactions les unes par rapport aux autres, selon la position dans la flamme.

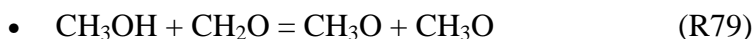
Dans notre cas, l'analyse cinétique des vitesses des réactions a permis de dégager les chemins réactionnels principaux empruntés au cours de la combustion du méthanol dans la flamme laminaire de CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>. Ce ci conduit à établir un schéma global de la combustion représenté sur la figure III.14. La taille des flèches met en évidence l'importance du chemin réactionnel considéré.

Les résultats de l'analyse montrent que l'amorçage des réactions d'oxydation du méthanol se fait par arrachement d'un radical H par un radical hydroxyle, par l'oxygène ou par l'hydrogène atomique suivant les réactions :



La réaction (R76) est la voie principale de la consommation du méthanol (61.36% de méthanol sont consommés par le biais de cette réaction), elle conduit principalement à la formation du radical méthoxy CH<sub>3</sub>O, alors que l'autre isomère, l'hydroxyle de méthyle « CH<sub>2</sub>OH », est essentiellement produit via la réaction d'abstraction (R75) dont la contribution dans la consommation du méthanol atteint 18.58%. De l'autre côté, la réaction du méthanol avec l'oxygène atomique (R77) contribue avec 12.44% à la consommation de l'hydrocarbure et donne naissance au radical hydroxyle «OH». Enfin, il faut dire que la dernière réaction de consommation du méthanol est son attaque par l'hydrogène atomique (R78) dont la contribution est de 7.59%. Cette réaction engendre la formation de CH<sub>2</sub>OH et de l'hydrogène moléculaire.

En ce qui concerne le radical méthoxy «CH<sub>3</sub>O», l'analyse des chemins réactionnels montre que ce radical est principalement consommé par la réaction (R79) engendrant la formation du radical formaldéhyde :



De l'autre côté, la réaction du radical hydroxyle de méthyle CH<sub>2</sub>OH avec l'oxygène moléculaire, considérée comme l'une des réactions clés dans les flammes de méthanol, conduit à la formation du CH<sub>2</sub>O et du radical hydroperoxyde «HO<sub>2</sub>» :



Le radical hydroxyle formé via la réaction précédente (R77) sera consommé selon le schéma cinétique suivant :



- $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  (R23) 13.14%
- $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (R11) 9.89%
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (R75) 9.56%

La réaction du formaldéhyde avec le radical hydroxyle (R63) est l'une des réactions importantes dans la chimie de la combustion, en plus d'être le chemin principal de la formation du radical formyle (HCO), elle représente le canal majeur de la consommation de  $\text{CH}_2\text{O}$  dans les processus d'oxydation des hydrocarbures. Aussi le radical hydroxyle peut être consommé par l'attaque du monoxyde de carbone (R23) et du radical hydroperoxyde « $\text{HO}_2$ » (R11), ce qui entraîne la formation du dioxyde de carbone et de l'eau.

L'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ), formé lors de la consommation du méthanol, entreprend plusieurs réactions dont les plus importantes sont celles avec « $\text{OH}$ » et « $\text{O}$ » conduit essentiellement à la formation de l'hydrogène atomique essentiellement par la réaction avec le radical hydroxyle (R9)

- $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  (R9) 59.72%
- $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$  (R5) 40.27%

Le radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2$ ) peut réagir soit avec les radicaux hydroxyles, soit avec les atomes d'oxygène ou d'hydrogène selon les réactions suivantes :

- $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (R11)
- $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$  (R14)
- $\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$  (R12)
- $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  (R16)
- $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$  (R13)
- $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  (R15)
- $\text{O} + \text{OH} + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  (R91)

La principale voie de sa consommation est la réaction (R11) avec une contribution de 34.4%, suivie de la réaction (R14) dont la contribution est de 27.6%, ensuite la réaction (R12) avec une contribution de 14.3%. Les deux réactions (R15) et (R91) jouent un rôle moins important avec des contributions respectives de 3.8% et 3.6%.

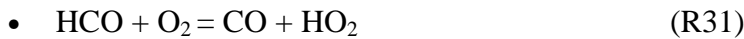
Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est consommé principalement via sa réaction avec le radical méthyle (R59) pour produire le radical méthoxy et le monoxyde de carbone, alors que le radical formyle « $\text{HCO}$ » se consomme essentiellement via la réaction (R61) :

- $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$  (R59)
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$  (R 61)

L'hydrogène atomique déjà formé sera principalement consommé par sa réaction avec le radical méthyle pour former le méthane « CH<sub>4</sub> » selon la réaction :



A son tour, l'oxygène moléculaire est essentiellement consommé par les réactions :



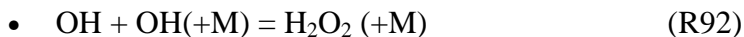
La réaction (R6) constitue la voie principale de consommation de l'oxygène avec une contribution de 45.24%, suivie par la réaction (R84) dont la contribution est de 32.25% puis par la réaction (R31) avec une contribution de 22.49%.

De l'autre côté, la consommation de l'oxygène atomique conduit à la formation du radical hydroxyle, du formaldéhyde, de l'oxygène moléculaire et de l'hydrogène atomique selon les réactions :



La réaction (R10) contribue avec environ 59.6% dans cette consommation.

Le monoxyde de carbone, déjà formé, sera consommé principalement par la réaction (R23) pour donner le dioxyde de carbone alors que la réaction (R92) est le chemin principal de la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



Entre autres, les sources principales de la consommation du méthane lors de l'oxydation du méthanol peuvent se résumer dans le chemin réactionnel suivant :



Les réactions (R38) et (R39) contribuent de 47.60% et 41.01% respectivement dans cette consommation, tandis que la réaction (R40) admet une contribution 11.37%. Le produit principale de la consommation du méthane et le radical méthyle «CH<sub>3</sub>» qui sera, à son tour, consommé essentiellement par la réaction (R36)





**Références bibliographiques**

- [1] Y. Tan, P. Dagaut, M. Cathonnet, J.C. Boettner, *Combust. Sci. Technol.*, 103 (1994) 133.
- [2] T.J. Held, F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 30 (1998) 805.
- [3] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(1992) 411.
- [4] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, Z. Qin, (1999) GRI-Mech 3.0. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [5] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics, SANDIA Report, SAND89-8009B, UC-706, 1989.
- [6] J. Vandooren and P. J. Van Tiggelen, 18<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1981) 473.
- [7] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16 (1987) 471.
- [8] Ch. Dombrowsky, H.Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93 (1989).
- [9] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer, J.J. Scire, *Int. J. Chem. Kinet.*, 39 (2007) 109.
- [10] W. Tsang, R.F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15 (1986) 1087.
- [11] J.A. Miller, R.E. Mitchell, M.D. Smooke, R.J. Kee, *Symp. Int. Combust. Proc.*, 19 (1982) 181.
- [12] A. Bergeat, T. Calvo, F. Caralp, J.-H. Fillion, G. Dorthe, J.-C. Loison, *Faraday Discuss.*, 119 (2001) 67.
- [13] N.M. Marinov, *Int. J. Chem. Kinet.*, 31(1999) 183.
- [14] M.B. Colket, D.W. Naegeli, I. Glassman, *Symp. Int. Combust. Proc.*, 16 (1977).
- [15] P. Frank, K.A. Bhaskaran, *Th. Just, Symp. Int. Combust. Proc.*, 21(1988)
- [16] J. Warnatz, Rate coefficients in the C/H/O system *Combustion Chemistry*, Gardiner, W.C., Ed., Springer-Verlag, NY, 1984.
- [17] N. Washida, S. Hatakeyama, H. Takagi, T. Kyogoku, S. Sato, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 4533.
- [18] G. Dayma, K. Hadj Ali, P. Dagaut, *Proc. Comb. Inst.*, 31 (2007) 411.
- [19] J. E. Dove and J. Warnatz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1040.
- [20] R.R. Baldwin, P.N. Jones, R.W. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2 (1988) 84.
- [21] J. J. Scire, R. A. Yetter, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 33 (2001) 75.
- [22] H. Hippler, J. Troe, J. Willner, *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 1755.

- [23] L. Brouwer, C. J. Cobos, J. Troe, H. R. Dubal, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 86 (1985) 6171.
- [24] A.C. Lloyd, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6 (1974) 169.
- [25] D.G. Keil, T. Tanzawa, E.G. Skolnik, R.B. Klemm, J.V. Michael, *J. Chem. Phys.*, 75(1981).
- [26] G. Friedrichs, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Inter. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 157.
- [27] R.R. Baldwin, A.R. Fuller, D. Longthorn, R.W. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1 (1974) 70.
- [28] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Kjargaard, K. Dam-Johansen, *Combust. Flame*, 132 (2003) 629.
- [29] E. A. Irdam, J. H. Kiefer, L. B. Harding, A. F. Wagner, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25 (1993) 285.
- [30] V. Vasudevan, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 37 (2005) 98.
- [31] V. Vasudevan, D. F. Davidson, R. K. Hanson, C.T. Bowman, D.M. Golden, *Proc. Combust. Inst.*, 31 (2007) 175.
- [32] B. Eiteneer, C. L. Yu, M. Goldenberg, M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5196.
- [33] S. L. Fischer, F. L. Dryer, H. J. Curran, *Int. J. Chem. Kinet.*, 32 (2000) 713.
- [34] C.L. Yu, C. Wang, M. Frenklach, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 14377.
- [35] J. Li, Ph.D. thesis, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ, 2004.
- [36] P. J. Wantuck, R. C. Oldenborg, S. L. Baughcum, K. R. Winn, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4653.
- [37] J. F. Bott, N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23 (1991) 1075.
- [38] M. A. Mueller, Ph.D. Thesis, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ, 2000.
- [39] H. H. Grotheer, G. Riekert, D. Walter, *Th. Just, J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4028.
- [40] W. Felder, S. Madronich, *Combust. Sci. Technol.*, 50 (1986) 135.
- [41] R. B. Klemm, T. Tanzawa, E. G. Skolnik, J. V. Michael, *Proc. Combust. Inst.*, 18 (1981) 785.
- [42] G. C. Schatz, A. F. Wagner, T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 221.
- [43] M. Frenklach, H. Wang, M. Goldenberg, G.P. Smith, D. M. Golden, C. T. Bowman, R. K. Hanson, W. C. Gardiner, V. Lissianski, GRI Technical Report no. GRI-95/0058, 1995.
- [44] J. P. Hessler, *J. Phys. Chem. A.*, 102 (1998) 4517.

- [45] J. W. Sutherland, J. V. Michael, A. N. Pirraglia, F. L. Nesbitt, R. B. Klemm, Proc. Combust. Inst., 21 (1986) 929.
- [46] J. V. Michael, J. W. Sutherland, J. Phys. Chem., 92 (1988) 3853.
- [47] J.W., Sutherland, P. M. Patterson, R. B. Klemm, Proc. Combust. Inst., 23 (1990) 51.
- [48] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F. L. Dryer, Int. J. Chem. Kinet., 36 (2004) 565.
- [49] C. J. Cobos, H. Hippler, J. Troe, J. Phys. Chem. 89 (1985) 342.
- [50] P. H. Cribb, J. E. Dove, S. Yamazaki, Combust. Flame, 88 (1992) 169.
- [51] M.L. McKee, P.B. Shevlin, H.S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 5793.
- [52] H.Y., Zhang, J.T. McKinnon, Combust. Sci. Technol., 107 (1995) 261.
- [53] J. A. Miller, C. F. Melius, Combust. Flame, 91(1992) 21.
- [54] J. Troe, J. Phys. Chem., 83 (1975) 114.
- [55] P. R. Westmoreland, J. B. Howard, J. P. Longwell, A. M. Dean, AIChE J, 32 (1986) 1971.
- [56] H. Richter, J.B. Howard, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 2038.
- [57] R.A. Pereira, D.L. Baulch, M.J. Pilling, S.H. Robertson, G. Zeng, J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 9681.
- [58] A.W. Jasper, S.J. Klippenstein, L.B. Harding, B. Ruscic, J. Phys. Chem. A, 111 (2007) 3932.
- [59] R. Humpfer, H. Oser, H-H; Grotheer, Int. J. Chem. Kinet., 27 (1995) 577.
- [60] C.J. Cobos, J. Troe, J. Chem. Phys., 83 (1985) 1010.
- [61] T. J. Held and F. L. Dryer, 25th Symp. (Int.) Combust., 901 (1994).
- [62] A. de Martins, G. Arbilla, E.C. da Silva, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 10805.
- [63] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, Combust. Flame, 114 (1998) 192.

## **1. Introduction**

De nos jours les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme des alternatives aux essences pour le transport. Parmi eux, le méthanol est intéressant comme l'un des plus simples molécules de carburant contenant l'oxygène. Utilisé comme additif oxygéné aux essences, il a été démontré depuis longtemps qu'il est l'un des combustibles de substitution prometteurs pour les moteurs à allumage par étincelle; il est donc un alternatif attrayant aux carburants traditionnels de transport.

Le méthanol est un carburant relativement propre en raison de la présence de l'oxygène dans sa composition et du manque dans sa structure des liaisons C-C, ce qui limite la probabilité d'une combustion incomplète. La caractéristique la plus importante du méthanol consiste en sa valeur économique, il est assurément le combustible de substitution liquide le moins cher par unité calorifique, il peut être produit à partir des matières premières de fossile, largement disponibles y compris le charbon, le gaz naturel et la biomasse [1,2], et de bois en particulier. Cette dernière voie a été exploitée en France, jusque dans les années 1960 avec le procédé Delacotte dans de petites unités (15 t/j de méthanol), et elle a ensuite été testée dans les années 1980 avec le pilote de Clamecy et le procédé Framatome (Creusot- Loire). Récemment, d'autres procédés ont été mis en œuvre au Canada et en Suède [3]. Ceci signifie essentiellement que beaucoup de pays peuvent résoudre leurs problèmes de déséquilibre d'énergie dus au manque du pétrole par le méthanol comme une source d'énergie. Le méthanol peut être aussi bénéfique en raison de son rôle intérimaire possible comme un transporteur d'hydrogène pour les applications de cellule de carburant; il possède des bonnes propriétés antidétonantes, et il est comparativement facile à manipuler et contrairement à l'hydrogène, ne possède pas des propriétés risques apparentés défavorables.

Malgré ces avantages, le méthanol présente certains inconvénients incluant la formation potentielle des espèces oxygénées, telles que le formaldéhyde, et la miscibilité élevée avec l'eau. En comparaison avec l'essence, le méthanol a une chaleur de vaporisation plus élevée et une capacité calorifique plus basse par unité de volume. Néanmoins sa cinétique à température élevée a été relativement peu étudiée jusqu'ici.

## **2. Principales études sur l'oxydation et la combustion du méthanol**

L'étude de l'oxydation du méthanol s'articule sur deux volets principaux ; le volet expérimental et le volet théorique appelé couramment modélisation.

## **2.1. Etudes expérimentales**

Les expériences menées sur l'oxydation du méthanol sont réalisées soit dans des réacteurs statiques, des réacteurs continus, des tubes à choc ainsi que sur des flammes.

### **2.1.1. Expériences réalisées dans les réacteurs statiques**

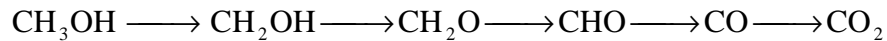
Les réacteurs statiques ou réacteurs fermés ont été les premiers réacteurs de laboratoire utilisés. Ces réacteurs couvrent la gamme de température 500-900 K et opèrent généralement en dessous de 1 bar avec des enceintes en Pyrex. Ils nécessitent une bonne agitation pour obtenir une température homogène dans le réacteur [4,5]; ceci est un facteur important car les inhomogénéités de température influencent le comportement non isotherme de l'oxydation. Les principaux avantages de ces réacteurs sont leur simplicité, et essentiellement le temps illimité disponible pour l'observation des réactions lentes. Alors que leurs principales limitations sont liées à l'influence des parois à cause de leur activité cinétique et des pertes thermiques qu'elles engendrent. Les données obtenues sont surtout intéressantes d'un point de vue qualitatif. Leur utilisation permet uniquement la validation qualitative ou semi-quantitative d'un modèle unidimensionnel à cause de la difficulté à prendre en compte l'influence des parois.

Jusqu'à l'heure actuelle, seulement cinq expériences, concernant l'oxydation du méthanol, ont été menées dans des réacteurs statiques :

- Expérience de Fort et Hinshelwood [6].
- Expérience de Bone et Gardner [7].
- Expérience de Bell et Tipper [8].
- Expérience de Cathonnet et ses collaborateurs [9].
- Expérience de Aniolek et Wilk [10].

Parmi ces expériences, celle de Aniolek et Wilk représente le plus d'intérêt pour la compréhension du mécanisme d'oxydation du méthanol. Dans cette étude, l'oxydation lente du méthanol a été expérimentalement examinée dans le domaine des basses de températures dans un réacteur fermé à volume constant. Les températures initiales variaient entre 650 et 700 K, les pressions initiales entre 100 et 710 Torr et les richesses entre 0.5 et 1.5. Il a été trouvé que la réaction du méthanol avec l'air ou l'oxygène possède les signes caractéristiques d'une réaction autocatalytique avec dégradation de branchement de chaîne et que cette réaction nécessite des températures relativement élevées pour qu'elle soit mesurable. Il a été aussi trouvé que la transition oxydation lente-autoinflammation se réalise pour une température de 705 K et pour des richesses supérieures à un. De l'autre côté, il a été observé que la constante

globale de la réaction augmente avec l'accroissement de la température, de la pression et de la richesse et que l'oxydation lente du méthanol suit le chemin réactionnel suivant :



### **2.1.2. Expériences réalisées dans les réacteurs ouverts ou continus**

Deux types de réacteurs ouverts sont largement utilisés pour l'étude de l'oxydation des hydrocarbures : le réacteur à écoulement turbulent (turbulent flow reactor) et le réacteur à agitation parfaite (perfectly stirred reactor (PSR) ou continuously stirred reactor (CSTR)). Avec ces réacteurs on opère généralement entre 900 et 1200 K, à des pressions comprises entre 1 et 10 bar avec des temps de séjour variant de plusieurs secondes à basses pressions à moins de 100 ms aux pressions les plus élevées. Les études sont généralement effectuées avec une forte dilution par l'azote pour minimiser le dégagement de chaleur de la réaction et ainsi maintenir une température bien définie. Ceci permet de considérer le réacteur comme isotherme mais constitue une différence par rapport aux conditions moteur.

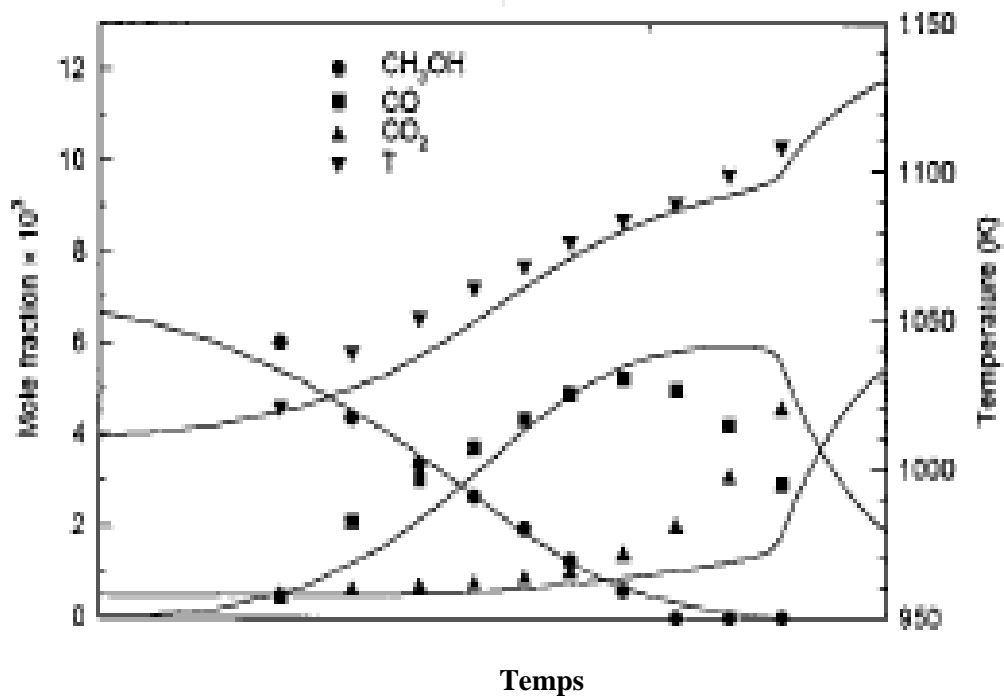
Dans les réacteurs à écoulement turbulent, la vitesse du flux gazeux est très grande pour éliminer les gradients radiaux et obtenir un écoulement de type piston (plug flow) dans la zone d'étude. Tandis que dans les réacteurs parfaitement agités, l'agitation est obtenue, soit par jets gazeux (jet stirred reactor (JSR)) pour les temps de séjour les plus courts [11,12], soit par agitation mécanique (mechanically stirred reactor) pour les temps de séjour supérieurs à plusieurs secondes [13]. Les avantages d'un réacteur parfaitement agité sont une uniformité en température et concentration et le maintien d'un état stationnaire. Les analyses des produits d'oxydation sont donc facilitées et sont représentatives de la réactivité de l'ensemble du volume réactionnel. Ce type de réacteur est donc simple à modéliser et donne accès à des comportements complexes comme des flammes froides périodiques et des inflammations périodiques.

La plus part des données d'oxydation du méthanol disponibles ont été obtenus à pression atmosphérique, et à température allant de 950 à 1100 K, mais récemment, des données d'oxydation à haute pression (jusqu'à 20 atm) ont été rapportées pour des températures allant de 750 à 1100 K pour une gamme de richesse très variée. Aronowitz et al. [14] ont étudié l'oxydation du méthanol dans un réacteur ouvert (voir le Tableau II.1 pour les conditions opératoires), leurs résultats indiquent que le méthanol est totalement oxydé en dioxyde de carbone dans les conditions de faible richesse (Figure II.1) et que la formation du monoxyde de carbone coïncide avec la diminution de la fraction molaire du méthanol. Contrairement au cas de faible richesse, la fraction molaire de monoxyde de carbone augmente continuellement pour

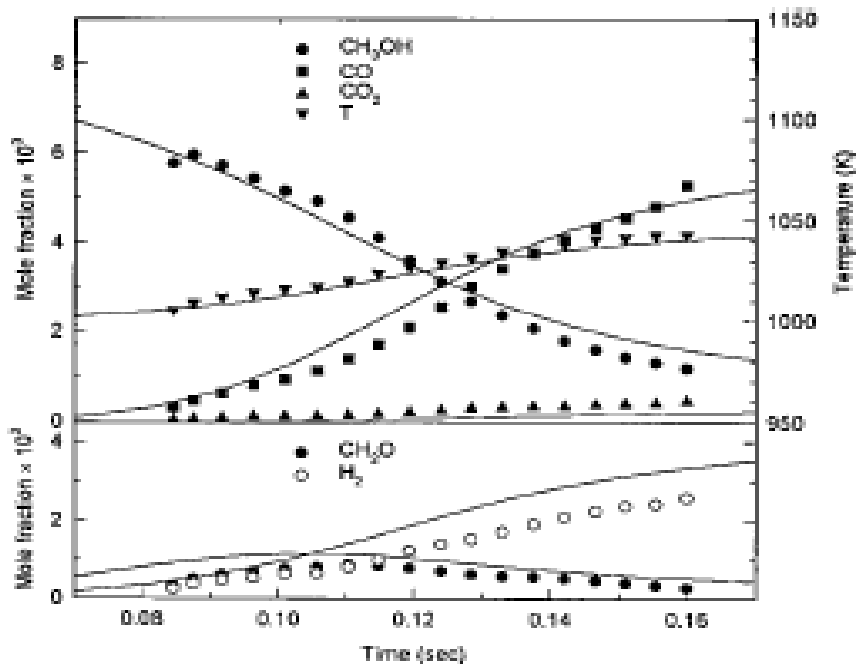
les richesses élevées (Figure II.2), une formation très légère de dioxyde de carbone a été observée; en outre, le formaldéhyde et l'hydrogène moléculaire ont été détectés, ce qui laisse dire que l'oxydation du méthanol sera de plus en plus incomplète aux hautes richesses.

Tableau II.1: Conditions expérimentales de l'étude d'Aronowitz et al. [14].

| Carburant | CH <sub>3</sub> OH | Richesse | T (K) | P (atm) |
|-----------|--------------------|----------|-------|---------|
| I         | 0.00690            | 0.051    | 1010  | 1       |
| II        | 0.00735            | 1.60     | 1000  | 1       |



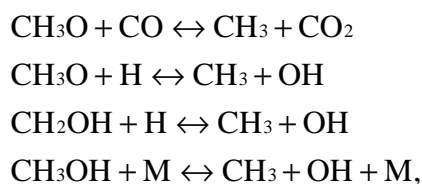
**Figure II.1:** Profils de température et des espèces pour les expériences de réacteur ouvert d'Aronowitz et col. [14]; CH<sub>3</sub>OH/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> = 0.00690, T<sub>i</sub> = 1010 K, p=1atm, et Φ = 0.051.



**Figure II.2:** Profils de température et des espèces pour les expériences du réacteur ouvert d'Aronowitz et col. [14];  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.00735$ ,  $T_i = 1000 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 1.60$ .

Enfin, il faut noter que les auteurs ont attiré l'attention sur l'erreur importante commise sur les profils mesurés du formaldéhyde due à la difficulté d'obtention d'échantillons stables pour les analyses chromatographique en phase gazeuse.

Norton et Dryer [15] ont étudié l'oxydation des alcools en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ainsi que celle du MTBE dans un réacteur ouvert opérant à des températures allant de 1020 jusqu'à 1120 K à pression atmosphérique. Les résultats obtenus indiquent que dans une large gamme de conditions expérimentales, la dégradation du méthanol s'effectue par le biais d'une déshydrogénation successive :  $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}$  suivie de l'oxydation du CO en  $\text{CO}_2$ . Du moment que le méthanol n'admet pas des sites carboniques en  $\beta$ , la déshydratation ne peut s'effectuer que par la rupture de la liaison C-OH ainsi seulement des petites quantités de méthane ( $\text{CH}_4$ ) ont été formées et les sources principales pour la formation du radical méthyle lors de l'oxydation du méthanol peuvent se résumer dans le chemin réactionnel suivant :



Et la réaction  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  n'admet aucun effet.

Enfin, les auteurs ont mentionné que la chimie du méthanol est dominée par la réaction de HO<sub>2</sub> produit par la réaction rapide entre CH<sub>2</sub>OH et O<sub>2</sub>.

A leur tour, Held et Dryer [16] ont étudié expérimentalement la réaction d'oxydation du méthanol dans un réacteur ouvert opérant à des pressions allant de 1 à 20 atm et des températures variant de 752 à 1043 K (voir le Tableau II.2 pour les conditions initiales de l'étude). Ces conditions englobent les régimes cinétiques d'oxydation à températures moyennes et élevées. Les données issues de cette étude confirment que le chemin global de la consommation du méthanol est in affecté par la transition entre la réaction de branchement H + O<sub>2</sub>, en régime cinétique de températures moyennes, et celle de recombinaison de l'atome d'hydrogène, en régime cinétique de températures élevées. Cependant les résultats indiquent une tendance croissante vers la formation de l'hydrogène moléculaire dans les conditions de hautes températures. En plus, les résultats trouvés montrent que les espèces majoritaires détectées sont le formaldéhyde, le monoxyde de carbone et l'hydrogène (Figure II.3). Alors que l'acide formique a été détecté en quantités relativement faibles (20-50 ppm) et la même chose pour le méthane (< 10 ppm) dans toutes les expériences. Pour les expériences menées dans les conditions de richesse élevée, en plus des espèces déjà citées, une faible quantité d'éthanediol (éthylène glycol) a été détectée (< 10 ppm) après consommation de l'oxygène. Comme dans le cas de l'étude de Norton et Dryer [15], les auteurs ont mentionné que le méthanol réagit essentiellement par déshydrogénation successive suivie par l'oxydation du monoxyde en dioxyde de carbone aux hautes températures et que pour les faibles températures, la vitesse d'oxydation du CO est très faible. De l'autre côté, il a été mentionné que les produits issus des réactions de recombinaison ne présentent qu'une faible fraction des produits formés et que l'acide formique était le produit d'oxydation du radical hydroxyméthyle (CH<sub>2</sub>OH) alors que le 1,2 éthanediol était le résultat de l'auto-recombinaison de ce dernier.

Tableau II.2 : Conditions initiales pour l'étude de Norton et Dryer [16].

| Pression (atm) | Température initiale (K) | Fraction molaire initiale $\text{CH}_3\text{OH} \times 10^3$ | Rapport stoechiométrique | Temps de séjours (s) |
|----------------|--------------------------|--|--------------------------|----------------------|
| 1.0            | 1043                     | 3.44   | 0.86                     | 0.12                 |
| 2.5            | 949                      | 3.33   | 0.83                     | 0.33                 |
| 2.5            | 907                      | 3.33   | 0.33                     | 0.35                 |
| 2.5            | 911                      | 3.33   | 2.17                     | 0.35                 |
| 5.0            | 860                      | 3.72   | 0.93                     | 0.75                 |
| 5.0            | 858                      | 3.72   | 0.37                     | 0.73                 |
| 5.0            | 857                      | 3.72   | 2.32                     | 0.75                 |
| 10.0           | 810                      | 4.15   | 1.04                     | 1.6                  |
| 10.0           | 810                      | 4.15   | 0.42                     | 1.5                  |
| 10.0           | 811                      | 4.15   | 2.60                     | 1.6                  |
| 15.0           | 783                      | 4.15   | 1.04                     | 2.4                  |
| 15.0           | 781                      | 4.15   | 2.59                     | 2.4                  |
| 20.0           | 752                      | 3.64   | 0.93                     | 3.8                  |

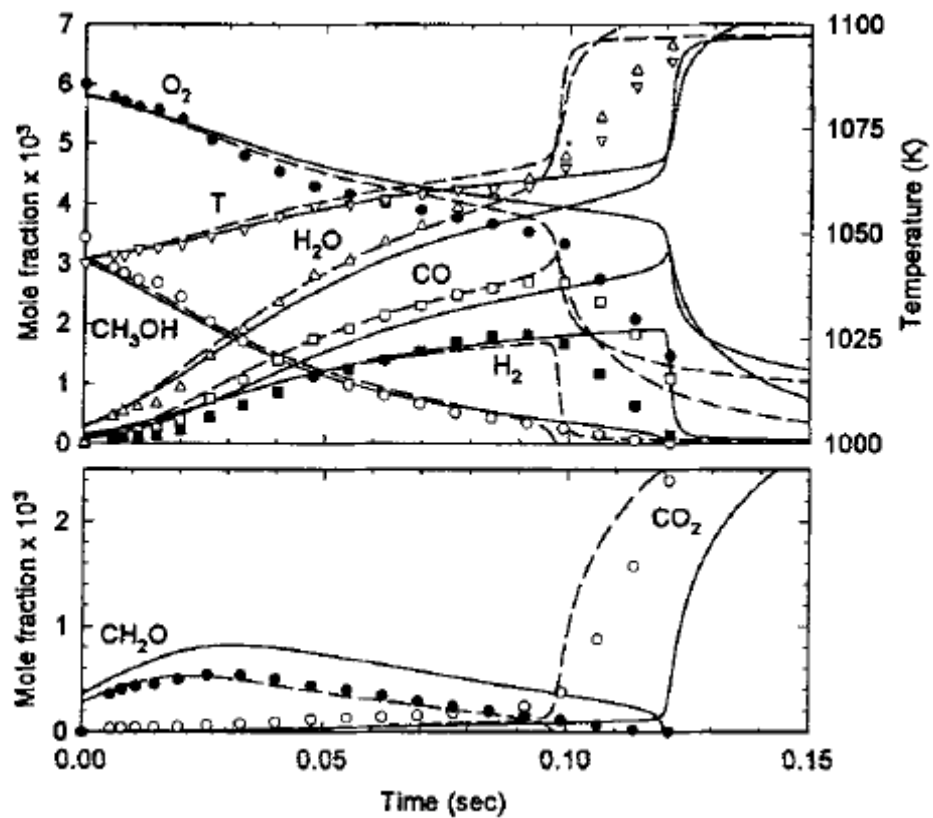
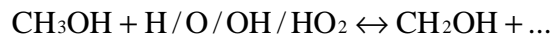


Figure II.3 : Profils des fractions molaires issus des expériences de Held et Dryer.  $\Phi = 0.86$ ,  $T_i = 1043 \text{ K}$ ;  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH}_i} = 0.00344$  [16].

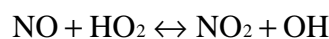
Dans le but d'étendre la base des données expérimentales concernant la dégradation thermique du méthanol, Alzueta et al. [17] ont investigué l'effet de l'oxyde d'azote sur l'oxydation du méthanol dans un réacteur ouvert à 700-1500 K pour différents rapports air-carburant (voir Tableau II.3). Dans cette étude, l'influence de la température, de la concentration d'oxygène ainsi que de la présence de NO ont été étudiées et les concentrations du méthanol, du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi que celle de NO ont été analysées. Les résultats des mesures montrent clairement que la réaction d'oxydation du méthanol est principalement sensitive aux étapes initiales de sa consommation, malgré que les réactions mettant en jeu le radical hydroxyméthyle admettent une certaine importance. Dans les conditions de cette étude, le méthanol réagit principalement avec l'ensemble des radicaux formés pour produire CH<sub>2</sub>OH :



Avec une faible contribution du chemin réactionnel formant le radical CH<sub>3</sub>O résultant de l'interaction du méthanol avec OH et l'hydrogène atomique (H).

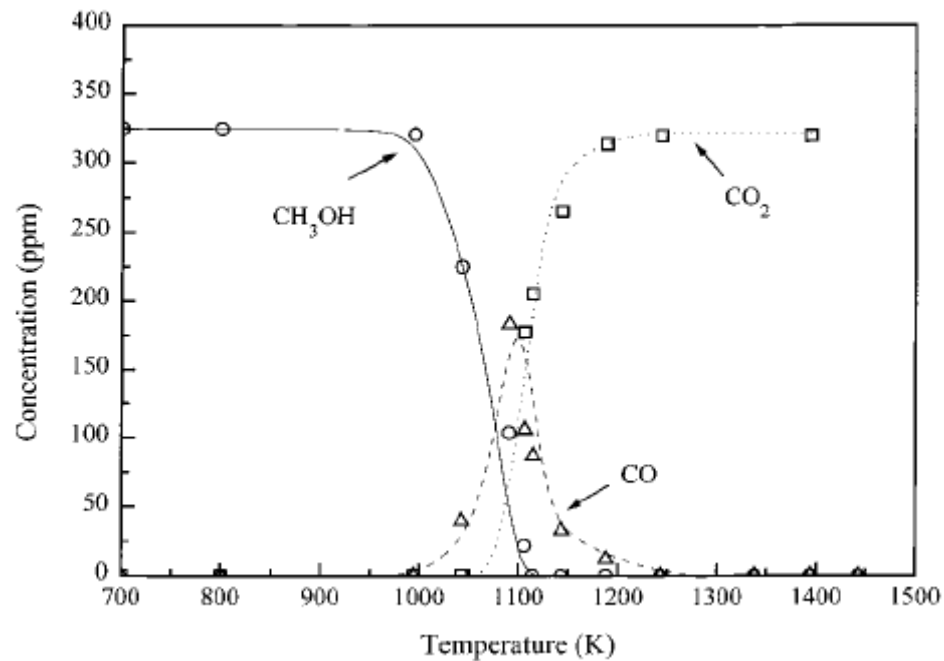
De l'autre côté, il a été confirmé qu'en absence de NO, la conversion du méthanol débute pour des températures un peu supérieures à 1000 K (Figure II.4) et que la formation du monoxyde de carbone coïncide avec la diminution de la concentration du méthanol. Avec l'élévation de la température, le méthanol est totalement oxydé en dioxyde de carbone, même dans les conditions de faible richesse due à la présence de l'oxygène dans la molécule du méthanol. En outre, il a été trouvé que mise à part le méthanol, le monoxyde et le dioxyde de carbone, seulement le formaldéhyde a été détecté. Les résultats montrent aussi que la concentration d'oxygène n'admet aucune influence sur la conversion du méthanol, malgré que l'oxydation de ce dernier se produit pour des faibles températures quand la richesse est affaiblie. Cependant la quantité d'oxygène admet un effet important sur les concentrations de CO et CO<sub>2</sub>, la formation de ces deux espèces est décalée vers les faibles températures en diminuant la richesse.

Contrairement au cas de l'absence de NO, la concentration de l'oxygène admet une influence significative sur la conversion du méthanol en présence de NO (Figure II.5). Dans les conditions d'excès d'oxygène, quand le radical hydroxyméthyle est formé, la réaction avec O<sub>2</sub> : CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub> devient la réaction principale de consommation de CH<sub>2</sub>OH et le radical hydroperoxyde formé par cette réaction interagira avec l'oxyde nitreux selon la séquence:



Donnant ainsi une plus grande quantité de radicaux OH qui sont les principaux responsables de la conversion du méthanol, ce qui se traduira par le déplacement de la conversion vers les faibles températures.

Enfin, les auteurs ont conclu que dans les conditions de richesse très faible, la présence de NO est le moteur de la sensibilité d'oxydation du méthanol, alors que dans les conditions de richesse importante, la présence de NO inhibe la conversion du méthanol en catalysant les réactions de recombinaison des radicaux.



**Figure II.4 :** Concentration de CH<sub>3</sub>OH, CO, et CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les conditions consignées dans le tableau II.3 [17].

Tableau II.3: Conditions expérimentales utilisées dans l'étude d'Alzueta et al. [17].

| Expérience | CH <sub>3</sub> OH (ppm) | O <sub>2</sub> (ppm) | H <sub>2</sub> O (%) | NO (ppm) | λ     | Temps de séjour(s) |
|------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------|-------|--------------------|
| étape 1    | 225                      | 206                  | 1.75                 | 0        | 0.61  | 179/T (K)          |
| étape 2    | 325                      | 429                  | 1.87                 | 0        | 0.88  | 180/ T (K)         |
| étape 3    | 321                      | 3821                 | 1.78                 | 0        | 7.94  | 180/ T (K)         |
| étape 4    | 450                      | 250                  | 1.16                 | 505      | 0.37  | 188/ T (K)         |
| étape 5    | 450                      | 771                  | 1.10                 | 416      | 1.14  | 182/ T (K)         |
| étape 6    | 330                      | 7256                 | 0.94                 | 3450     | 14.66 | 185/ T (K)         |

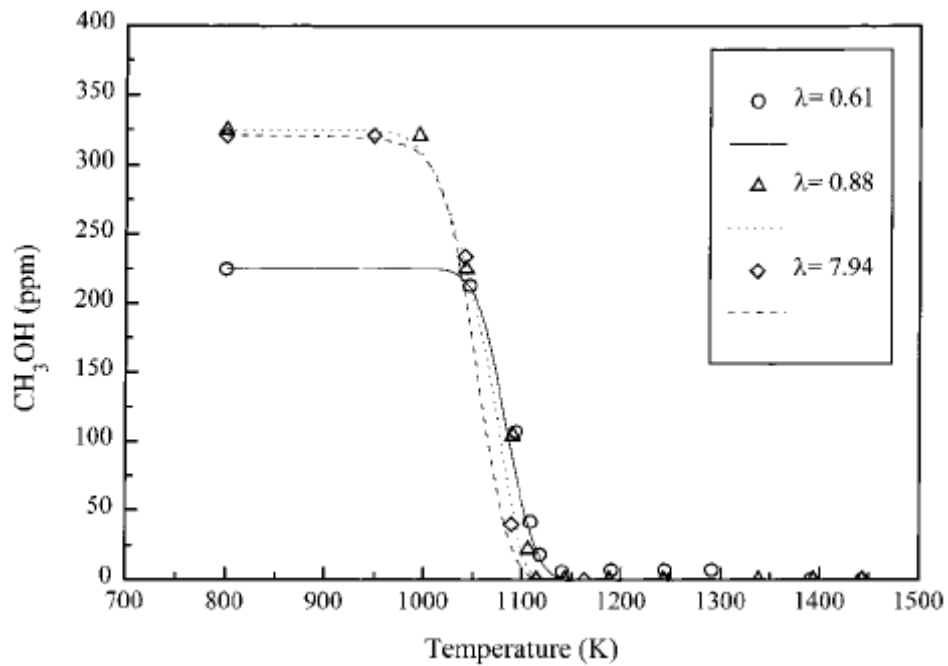


Figure II.5: Conversion de CH<sub>3</sub>OH en fonction de la température pour différents rapports air-méthanol lors des expériences de Alzueta et al. [17].

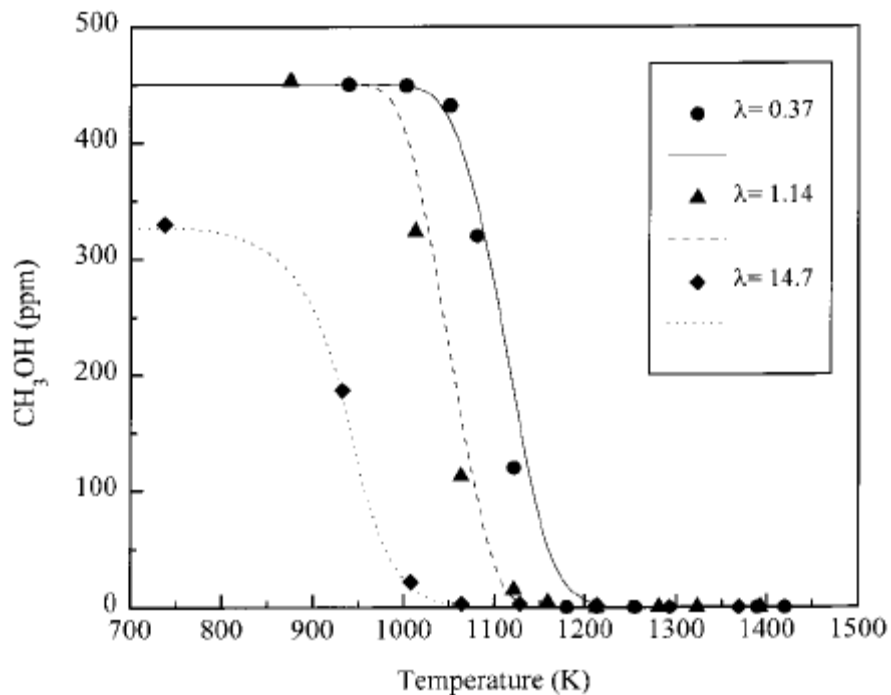


Figure II.6 : Conversion de CH<sub>3</sub>OH en fonction de la température pour différents rapports air-méthanol en présence de NO lors des expériences de Alzueta et al. [17].

Les observations faites par Alzueta et al. [17] ont été confirmées par Rasmussen et ses collaborateurs durant leur étude sur la dégradation thermique du méthanol, en absence et en

présence de NO, dans un réacteur ouvert dans les conditions de faibles richesses pour des températures allant de 650 à 1350 K et des concentrations d'oxygène variant de 1 à 16% [18]. Dans cette étude aussi, il a été trouvé qu'en absence de NO (Figure II.7), la réaction d'oxydation du méthanol est initiée pour des températures aux environ de 1000 K et que les profils de concentration de CO et CO<sub>2</sub> sont remarquablement similaires dans tout l'intervalle de concentration d'oxygène investigué. Tandis que la présence de NO dans les gaz frais permet de promouvoir l'oxydation du méthanol aux faibles températures et cela quelque soit la concentration d'oxygène utilisée.

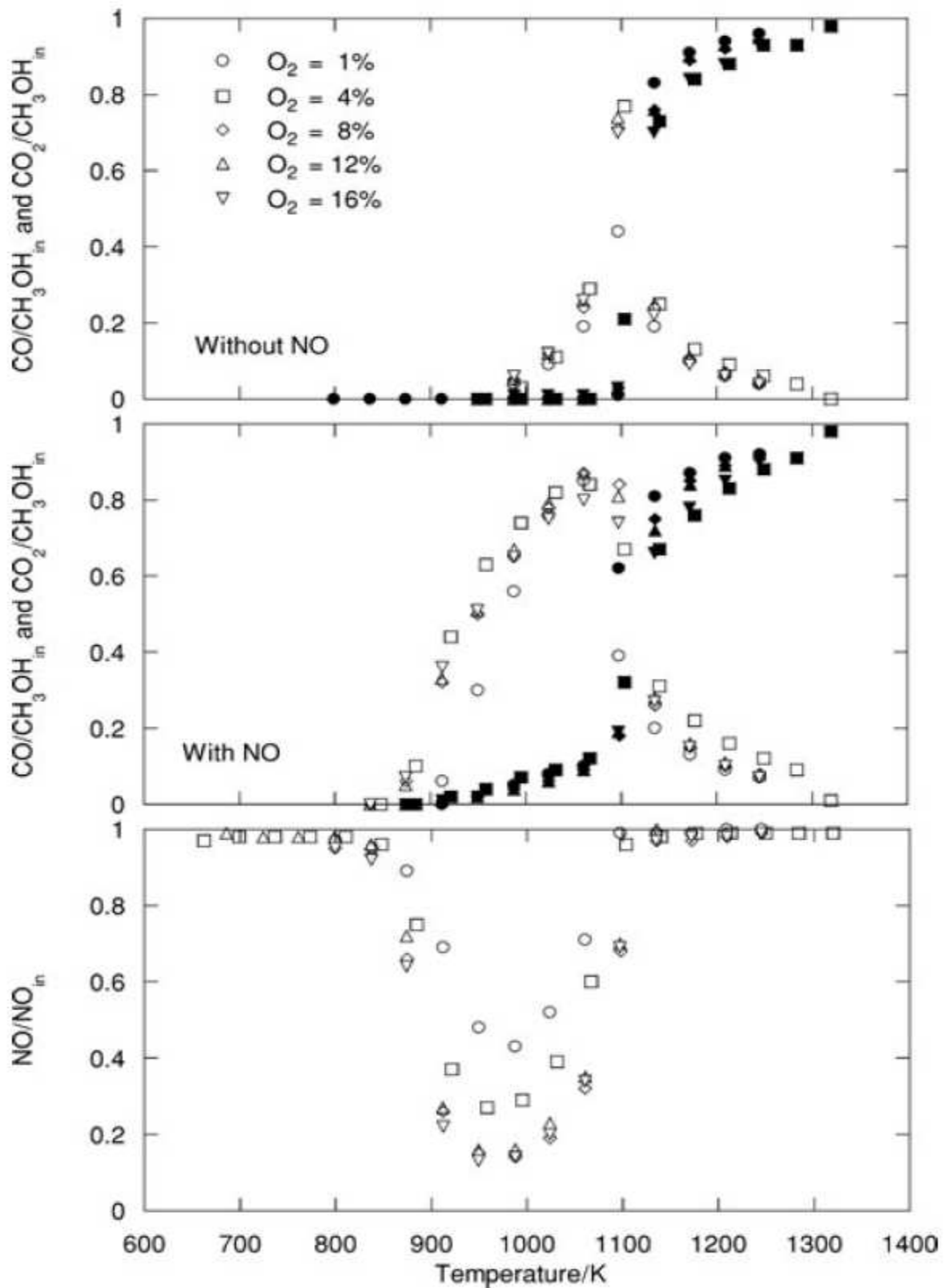
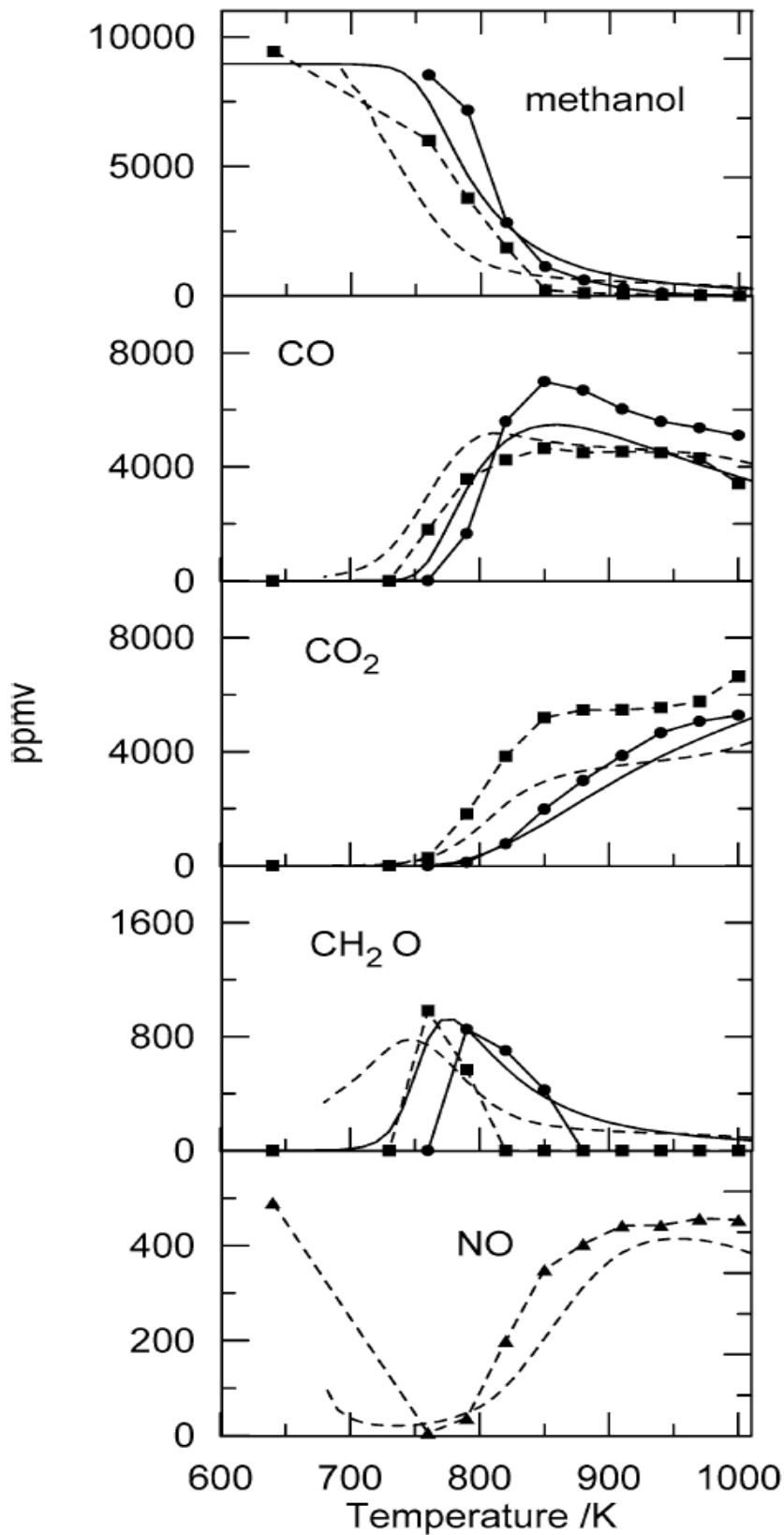


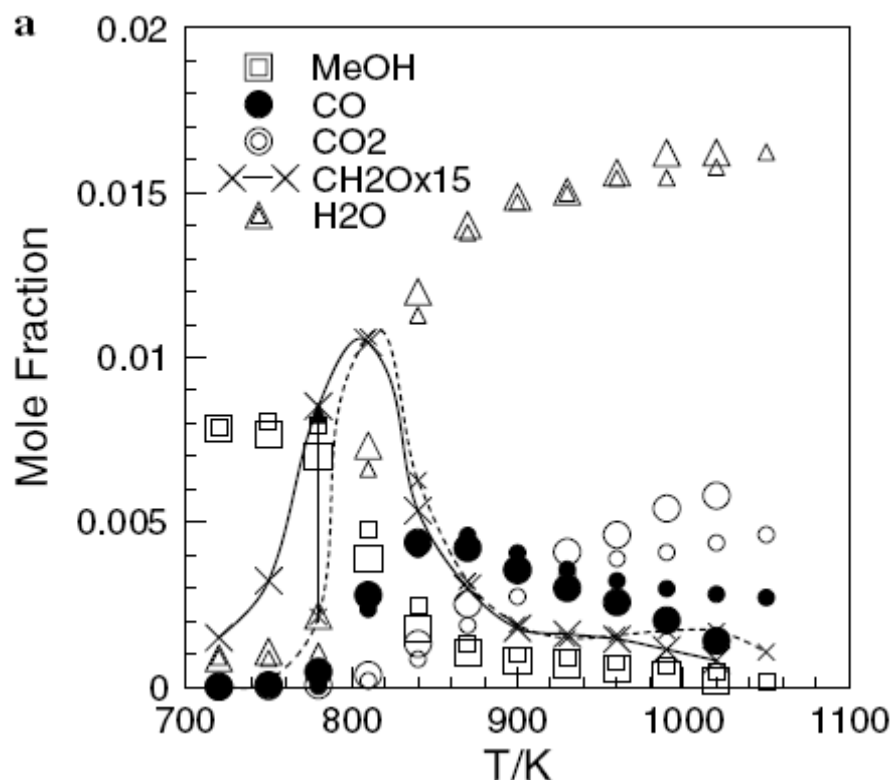
Figure II.7: Oxydation de CH<sub>3</sub>OH dans un réacteur ouvert en fonction de la température et de la concentration de O<sub>2</sub>, en présence et en absence de NO. Expériences de Rasmussen et al. [18].

Dans le même cadre, c'est-à-dire la quantification de l'effet de NO sur la dégradation thermique du méthanol, Moréac et ses collaborateurs ont investigué l'interaction de l'oxyde nitreux avec le méthanol dans un réacteur à agitation par jets (JSR) opérant à 10 atm, à des températures variant de 550 à 1180 K, un temps de séjour de 1 s et une richesse égale à l'unité (mélange stoechiométrique) [19]. Les résultats trouvés montrent que l'effet de NO est dépendant de la température. Pour les faibles températures, NO inhibe la réaction de dégradation, alors que quand la température dépasse 670 K, NO peut considérablement accélérer la réactivité du méthanol (Figure II.8). Cet effet a été attribué au fait que le NO catalyse la production de OH (au régime des hautes températures) mettant en jeu la dissociation de HONO issu des réactions entre NO<sub>2</sub> et les radicaux HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, or CH<sub>2</sub>O. Dans une étude plus récente, une comparaison entre l'effet de NO et celui de NO<sub>2</sub> sur la dégradation thermique du méthanol, a été investigué par la même équipe de recherche dans le même réacteur [20]. Comme il est montré dans la figure II.9, la présence de 200 ppm de NO ou de 30 ppm de NO<sub>2</sub> a pour conséquence l'activation de l'oxydation du méthanol ce qui engendre la formation précoce du formaldéhyde.



**Figure II.8:** Profils de concentrations des espèces détectées lors de l'oxydation du méthanol dans un JSR à 10 atm. NO: 0 ppmv (lignes solides), 500 ppmv (lignes en pointillés).

Expériences de Moréac et al. [19].



**Figure II.9:** Oxydation du méthanol dans un JSR à 10 atm ( $\Phi = 0.6$ , 8000 ppm de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 20,000 ppm de  $\text{O}_2$ , 0 ou 220 ppm de  $\text{NO}$ , 800 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 1000$  ms). Les grands symboles représentent les résultats obtenus avec 220 ppm de  $\text{NO}$ , tandis que les petits symboles représentent l'oxydation pure du méthanol. Expériences de Dayma et al. [20].

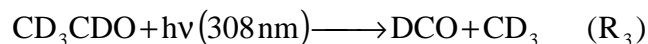
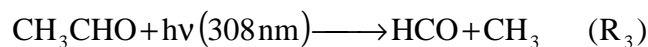
Toutes les études réalisées dans les réacteurs ouverts ont souligné l'importance de certaines espèces qu'elles soient radicalaires ou stables ainsi que de certaines réactions élémentaires mises en jeu lors de la dégradation thermique du méthanol ou de ces espèces; c'est pour cela que plusieurs auteurs ont investigué expérimentalement la formation de ces espèces ainsi que leurs réactions de formation ou de destruction.

Le radical formyle ( $\text{HCO}$ ) est une espèce intermédiaire très importante formée lors de l'oxydation du méthanol à haute température [21,22]. Du moment que la liaison entre l'atome d'hydrogène et le  $\text{CO}$  dans le radical formyle est faible (énergie de liaison 16 kcal/mol), l'atome d'hydrogène peut entreprendre facilement plusieurs réactions dans les conditions de combustion soit par décomposition directe du radical  $\text{HCO} + \text{M} \longrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  ( $\text{R}_1$ ) (réaction unimoléculaire) soit par réactions de transfert telles que  $\text{HCO} + (\text{H}, \text{OH}, \text{O}_2) \longrightarrow \text{CO} + (\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2)$  ( $\text{R}_2$ ) (réactions bimoléculaires). La connaissance quantitative de l'importance relative de ces deux chemins est exigée afin de

pouvoir schématiser le chemin réactionnel global. Cela est dû au fait que la décomposition conduit aux réactions de branchement de chaînes (l'atome d'hydrogène « H » formé par la réaction 1 réagit avec l'oxygène moléculaire « O<sub>2</sub> » pour donner le radical hydroxyle « OH » et l'atome d'oxygène « O »), tandis que les réactions de transfert de l'atome H sont des réactions de terminaison de chaînes. Malgré son grande importance, la réaction 1 n'a jamais été isolée auparavant pour une éventuelle étude directe. La connaissance de sa constante de vitesse est basée sur deux sources : à partir des études de la pyrolyse de H<sub>2</sub>CO et de l'oxydation des hydrocarbures (dans les flammes ou dans les tubes à choc) et à partir de la connaissance limitée de la cinétique de la réaction inverse à température ambiante (combinée avec la thermochimie de la réaction 1 [21,23]), car toutes les expériences qui ont permis l'obtention de la constante de vitesse du sens directe de la réaction 1 ont mis en jeu des systèmes très compliqués dans les quels la réaction majeure n'était pas l'étape déterminante, ainsi la valeur suggérée pour la constante de vitesse directe n'était pas très quantitative. Pour cette raison, les chercheurs dans le domaine de la combustion ont tendance à compter plus sur la constante de vitesse  $k_1$  calculée en utilisant les mesures directes de la constante  $k_{-1}$

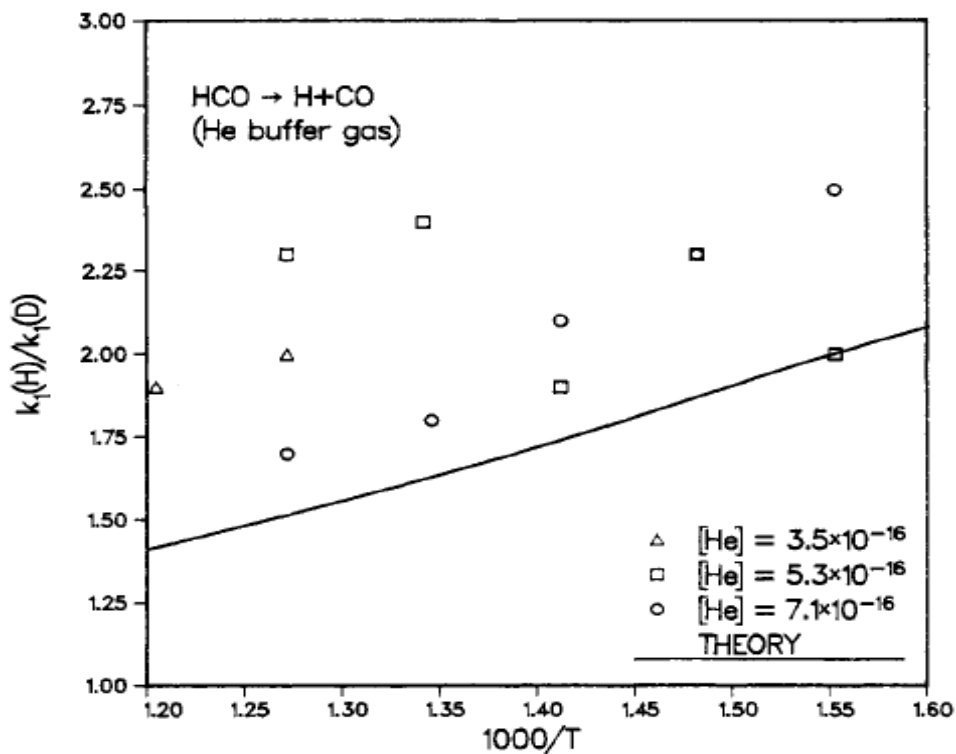
$$\text{H} + \text{CO} + \text{M} \longrightarrow \text{HCO} + \text{M} \quad (-1),$$

toutes ces mesures ont été réalisées à température ambiante [24,25] ce qui a causé une grande incertitude sur les valeurs de  $k_1$  aux températures de combustion. Dans le contexte de mieux connaître la réaction de décomposition directe de HCO, Timonen et ses collaborateurs ont étudié cette réaction dans un réacteur ouvert opérant à faible pression (inférieure à 0.015 bar) et à des températures variant de 673 à 832 K en utilisant trois gaz vecteur différents : l'hélium, l'azote et l'argon [26]. Les auteurs ont utilisé la photolyse par flash laser de l'acétaldéhyde ou de l'acétaldéhyde déteuré pour générer les radicaux formyle et les radicaux formyle déteurés :



Les résultats trouvés montrent que les profils de concentration du radical formyle peuvent être représentés par une fonction exponentielle de la forme  $[\text{HCO}]_i = [\text{HCO}]_0 e^{-kt}$  et que pour des températures inférieures à 500 K, la réaction de décomposition du HCO est très lente pour être observable. Mais il a été prouvé que la diminution de HCO dans l'intervalle de température 300-500 K est due à un processus hétérogène :  $\text{HCO} \longrightarrow \text{Processus hétérogène}$  (3) et que sa constante de vitesse, dans cette intervalle, est indépendante de la température (sa valeur est de 31 à 34 s<sup>-1</sup>). Au contraire, pour des températures supérieures à 500 K, la constante de vitesse de la diminution de la concentration

de HCO augmente avec l'accroissement de la température, cette augmentation est principalement due à l'accroissement de la décomposition thermique du radical formyle (réaction 1). De l'autre côté, les auteurs ont mentionné que le calcul de la valeur de  $k_1$  à partir des mesures des constantes de vitesses de diminution de la concentration de HCO nécessite la connaissance de  $k_3$  pour les températures supérieures à 600 K où cette dernière ne peut être mesurée. Mais, il a été prouvé que la valeur de  $k_3$  peut être déduite à partir des valeurs observées et de la dépendance de la température de cette constante dans l'intervalle 300-500 K. Quand la densité du gaz a été prise constante, la valeur de  $k_3$  était indépendante de la température, c'est pour cette raison que les auteurs ont travaillé avec une densité constante de gaz et ils ont assumé que la valeur de  $k_3$  reste constante dans leur intervalle d'étude (500-832 K) et c'est ainsi qu'ils ont déduit une expression pour la constante globale de la réaction de diminution du radical formyle :  $k = k_3 + k_1 [M]$  (4).



**Figure II.10:** Rapport des constants de vitesse de la dissociation thermique de HCO et DCO en fonction de la température d'après les expériences de Timonen et al. [26].

Les constantes de vitesse mesurées et les effets isotopiques sont montrées dans la figure II.10. Les erreurs limites estimées sur les valeurs de  $k_1$  varient de 15% aux températures moyennes à 20% pour les faibles et les hautes températures. Les valeurs de  $k_1$  et  $k_1(H)/k_1(D)$  mesurées en fonction de la densité du mélange gazeux ne montrent aucune dépendance avec la concentration de HCO. Des résultats de la figure II.10, les auteurs ont pu

obtenir les expressions des constantes de vitesse de la décomposition thermique du radical formyle :

$$k_1(\text{Ar}) = 3.09 \times 10^{-7} \text{ T}^{-1} e^{-17.0/RT}$$

$$k_1(\text{He}) = 3.80 \times 10^{-7} \text{ T}^{-1} e^{-17.1/RT}$$

$$k_1(\text{N}_2) = 3.07 \times 10^{-7} \text{ T}^{-1} e^{-17.0/RT}$$

$$k_1(\text{H}_2) = 5.79 \times 10^{-7} \text{ T}^{-1} e^{-17.0/RT}$$

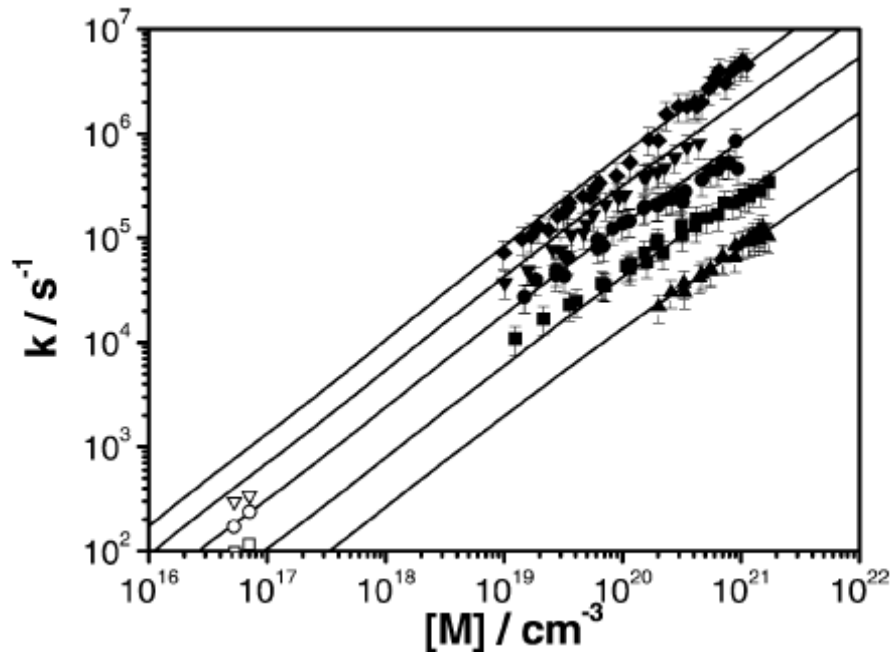
Où  $k_1$  est en  $\text{cm}^3/\text{molécule.s}$  et  $E_a$  en  $\text{kcal/mol}$ .

Pour donner plus de détails, Hippler et ses collaborateurs ont étudié la réaction de décomposition du radical formyle pour des pressions variant de 1 à 140 bar et des températures de 590 à 800 K, dans le cas où le diluant utilisé est l'hélium et pour des pressions variant de 1 à 14 bar pour une température de 700 K dans le cas où le diluant est l'azote [27]. Dans ce cas aussi, les auteurs ont utilisé la photolyse par flash laser de l'acétaldéhyde pour générer les radicaux formyle. Les résultats trouvés montrent que, dans les conditions de cette étude, la dégradation thermique du radical formyle s'effectue principalement par la décomposition unimoléculaire et que les profils des fractions molaires de ce radical suivent une cinétique du premier ordre :  $[\text{HCO}] = [\text{HCO}]_0 \exp(-kt)$  et que la constante de vitesse ( $k$ ) dépend de la pression du mélange gazeux (voir Figure II.11). De l'autre côté, il a été trouvé que, dans le cas de l'hélium, les approches standards telles que les expressions de Lindemann–Hinshelwood ou le formalisme de l'équation master basés sur les constantes de vitesse calculées à partir des méthodes RRKM ne sont pas capables de décrire adéquatement la dépendance entre  $k$  et la pression du système, cependant il a été observé que la valeur de la constante de vitesse est toujours proportionnelle à  $[\text{M}]^{0.87}$ . Dans le cas de l'azote, la constante de vitesse peut être mise sous la forme :

$$k(\text{T}, [\text{M}]) = 3.3 \times 10^9 \left( \frac{[\text{N}_2]}{10^{19} \text{ cm}^3} \right)^{0.865} \exp\left( -\frac{70.15 \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right) \text{ s}^{-1}$$

A leur tour Krasnoperov et ses collaborateurs ont étudié la dégradation thermique du radical formyle en présence d'hélium dans un réacteur ouvert pour des pressions variant de 0.8-100 bar et des températures dans l'intervalle 498-769 K [28]. Les résultats trouvés par ce groupe de recherche suggèrent que l'expression de la constante de vitesse de la dissociation directe du radical formyle admet pour expression :

$k_1(\text{He}) = (0.8 \pm 0.4) \times 10^{-10} \exp(-66.0 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . On note bien que cette constante de dissociation est systématiquement inférieure à celle de Timonen et al. [26] par un facteur de 2.2 pour les températures élevées et de 3.5 pour les faibles températures



**Figure II.11:** Variation de la constante de vitesse avec la pression du mélange gazeux pour différentes températures ( $T = 800, 752, 700, 643$  et  $590$  K à partir du bas). Expériences de Hippler et al. [27].

En plus des réactions du radical formyle, les réactions du radical hydroxyméthyle avec l'oxygène moléculaire revêtent une grande importance dans l'étude de l'oxydation ou de la combustion du méthanol. Afin de détailler ces réactions et de trouver la dépendance de leurs constantes de vitesses de la température, Grotheer et ses collaborateurs ont entrepris les mesures directes des réactions  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 (+\text{O})$  dans un réacteur ouvert opérant dans l'intervalle de température 300-682 K et à une pression aux alentours de 1 mbar. Les résultats trouvés dans cette étude montrent que la première réaction suit une cinétique du premier ordre et qu'elle aboutit principalement aux deux produits  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{HO}_2$ . De l'autre côté, il a été trouvé que la seconde réaction  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$  est très rapide par comparaison avec celle de l'isomère  $\text{CH}_3\text{O}$  pour la quelle une expression de la constante de vitesse a été donnée par Rhasa et Zellner [29] :  $k = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, il a été mentionné que dans les conditions de combustion, les deux dernières réactions ( $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ ) admettent une vitesse plus faible que celle de la réaction  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ . Cette dernière réaction, a été considérée par Westbrook et Dryer [30] comme étant l'une des réactions clés dans les flammes de méthanol qui consomme 90% de  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans les conditions de faibles

richesses. Alors que pour les richesses élevées, cette réaction ainsi que celle de la décomposition de  $\text{CH}_2\text{OH}$  contribuent de façons égales à la consommation de  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Du moment que la vitesse de la réaction  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$  ne diminue pas significativement aux faibles températures, cette réaction est très importante dans la zone réactionnelle des gaz frais.

### **2.1.3. Expériences réalisées dans les tubes à choc**

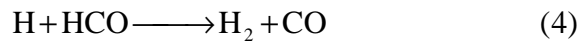
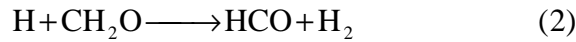
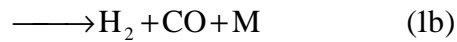
Lorsque le réactif est porté quasi-instantanément à une température et à une pression caractéristiques, il peut se produire une inflammation après un laps de temps appelé délai d'auto inflammation. La méthode du tube à choc est la mieux adaptée pour obtenir des données fiables sur les délais d'auto inflammation.

Les tubes à choc utilisent la compression par une onde de choc pour porter le mélange à étudier à pression et température élevée. Le domaine de température couvert s'étend de 1200 à 1900 K [31]. La température du gaz comprimé par l'onde de choc est calculée en appliquant des méthodes de correction bien établies. Les pressions atteintes varient de trois à plusieurs dizaines de bar. Les grandeurs mesurées se limitent le plus souvent aux délais d'auto inflammation entre 10 et 1000  $\mu\text{s}$ .

La majorité des travaux réalisés dans les tubes à choc sur l'oxydation du méthanol se rapportent à la détermination expérimentale des expressions des constantes de vitesse des principales réactions élémentaires mises en jeu lors de la dégradation thermique de cette espèce.

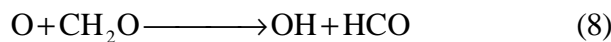
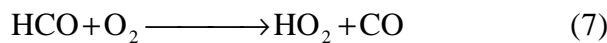
Les réactions du formaldéhyde jouent un rôle très important dans la chimie de la combustion. Cette espèce a été longuement reconnue comme étant une espèce intermédiaire critique dans l'oxydation des hydrocarbures [21,22] plus spécialement le méthane [32] et le méthanol [33]. Plusieurs études cinétiques à hautes températures ont été destinées à l'investigation de la pyrolyse du formaldéhyde [34-36] ou à son oxydation [37-39] où l'accent a été mis sur l'accord sur le chemin réactionnel proposé, cependant les valeurs des constantes de vitesses reportées diffèrent énormément. Cette différence a incité plusieurs chercheurs à étudier expérimentalement les réactions du formaldéhyde afin de pouvoir déterminer les expressions de leurs constantes de vitesses. Dans ce contexte, Eiteneer et ses collaborateurs ont récemment réévalué les valeurs des constantes de vitesse de ces réactions en étudiant la pyrolyse et l'oxydation du formaldéhyde dans la phase gazeuse [40]. Durant cette étude, sept mélanges de trioxane (utilisé comme source de formaldéhyde) et d'oxygène moléculaire dilués dans de l'argon ont été investigués par des ondes réfléchies dans un tube à choc à une température variant de 1340 jusqu'à 2270 K et pour des pressions allant de 0.7 à 2.5 atm. La composition des mélanges couvre la gamme de la pyrolyse pure à l'oxydation à

faible richesse (oxydation pauvre) et l'avancement de la réaction a été contrôlé par absorption laser des molécules CO dont le profil a été représenté par trois point caractéristiques  $t_{0.25}$ ,  $t_{0.50}$ , et  $t_{0.75}$ , les temps pour les quels le signal de CO atteint respectivement 0.25, 0.50, et 0.75 de sa valeur maximale. Les résultats trouvés indiquent que la pyrolyse du formaldéhyde aux hautes températures est principalement déterminée par les réactions suivantes :



L'analyse de sensibilité révèle que dans les conditions de cette étude, la contribution de la réaction 1b est négligeable et les sensibilités des réactions 1a et 2 sont plus élevées que celles des réactions 3 et 4. En outre, une procédure d'optimisation a montré que les deux constantes de vitesse  $k_{1a}$  et  $k_2$  sont fortement dépendantes l'une de l'autre, en utilisant l'expression proposée par Irdam et ses collaborateurs pour  $k_2$  ( $k_2 = 5.74 \times 10^7 \text{ T}^{1.9} \text{ e}^{-1380/\text{T}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [41]), les auteurs ont pu trouvé une expression pour  $k_{1a}$  :  $k_{1a} = 2.66 \times 10^{24} \text{ T}^{-2.57} \text{ e}^{-215/\text{T}} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

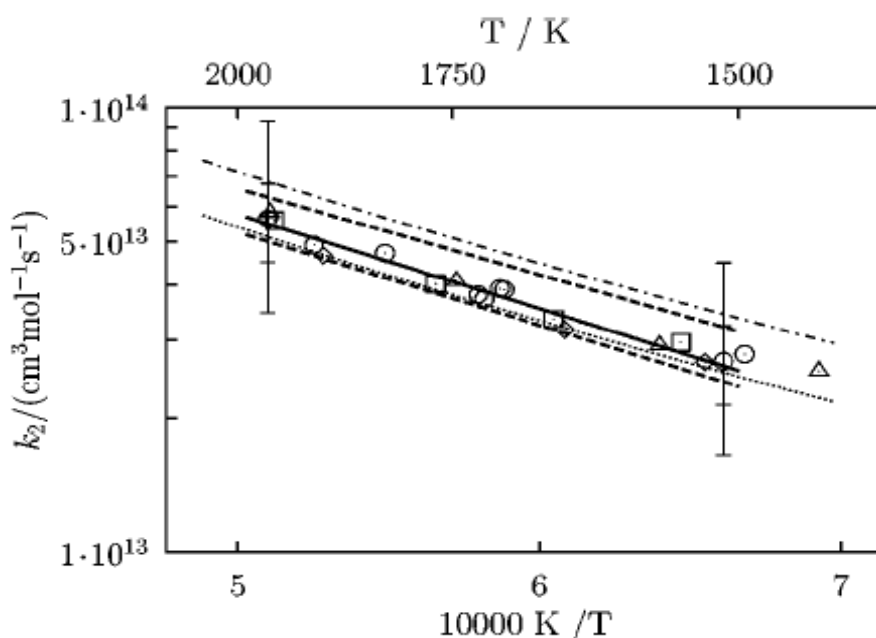
Concernant l'oxydation, les résultats révèlent qu'en plus des réactions citées en haut, les réactions suivantes ont devenu très importantes :



En plus de l'oxygène, l'hydrogène atomique peut lui aussi réagir avec le formaldéhyde formant ainsi le radical formyle et l'hydrogène moléculaire:  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$ . Malgré l'importance de cette réaction dans la modélisation des phénomènes de combustion, sa constante de vitesse n'est pas bien définie. Aux températures élevées, Baulch et al. [42] recommandent la valeur de  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 1750 K, tandis que Tsang and Hampson, basés sur des expériences menées à des faibles températures, en 1986, proposent une valeur quatre fois plus importante ( $5.1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [43] ce qui était en désaccord avec les données expérimentaux à haute température disponibles en ce temps. Cependant en 1993, les études d'Irdam et al. [41] et celles de Hidaka et al. [36] ont favorisé la valeur  $3.8\text{-}5.1 \times 10^{13}$

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  à 1750 K. Dans le but de fournir une valeur plus exacte et de diminuer l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$ , Friedrichs et ses collaborateurs ont effectué des mesures directes de cette réaction dans un tube à choc en utilisant comme technique d'analyse la détection UV-visible du formaldéhyde [44]. La réaction est investiguée dans l'intervalle de températures 1445-1960 K et des pressions variant de 1.20 atm à 1960 K et 1.43 atm à 1445 K. Les mélanges initiaux contiennent 12, 25 et 79 ppm d'iodure d'éthyle (utilisé comme source d'hydrogène atomique) et 980-1110 ppm de formaldéhyde dans de l'argon. Les résultats trouvés (voir Figure II.12) ainsi que la méthode de découplage cinétique des constantes de vitesses ont conduit les auteurs à proposer l'expression suivante pour la constante de vitesse :

$$k_2 = 6.6 \times 10^{14} \exp(-40.6 \text{kJ mol}^{-1} / RT) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$



**Figure II.12 :** Variation de  $k_2$  ( $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{HCO}$ ) en fonction de la température. Expériences de Friedrichs et al. [44]. Les symboles représentent les différentes fractions molaires de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ : ( $\circ$ ) 12 ppm, ( $\square$ ) 25 ppm, ( $\Delta$ ) 50 ppm, ( $\diamond$ ) 79 ppm.  $X_0(\text{CH}_2\text{O}) \approx 1000$  ppm pour toutes les expériences.

Outre sa réaction avec l'hydrogène, le formaldéhyde peut entreprendre d'autres réactions importantes dans la chimie de la combustion, sa réaction avec le radical hydroxyle en représente l'une d'elles. En plus d'être le chemin principal de la formation du radical formyle (HCO), la réaction entre OH et  $\text{CH}_2\text{O}$  représente le canal majeur de la consommation de  $\text{CH}_2\text{O}$  dans les processus d'oxydation des hydrocarbures. Malgré son importance, les données expérimentales recueillies, à températures élevées, sont très éparpillées [42], c'est ainsi que la

nécessité de la connaissance de la constante de vitesse de cette réaction aux hautes températures est évidente.

En partant de cette idée, Vasudevan et ses collaborateurs ont investigué la détermination expérimentale de la constante de vitesse de cette réaction [45] (voir Tableau II.4). L'étude a été réalisée dans un tube à choc couvrant la gamme de températures 934-1670 K et celle de pressions 1.3-2.1 atm. Les radicaux hydroxyles (OH) ont été produits par chauffage du tert-butyl hydroperoxyde  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO-OH}]$  (TBHP) à l'aide d'ondes de choc, tandis que le 1,3,5-trioxane  $[(\text{CH}_2\text{O})_3]$  a été utilisé comme précurseur, dans la zone d'avant choc, pour générer une quantité reproductible de  $\text{CH}_2\text{O}$ . Des mélanges contenant 100-200 ppm de TBHP (et l'eau) et 50-100 ppm de 1,3,5-trioxane dans l'argon ont été utilisés.

Plusieurs possibilités d'interaction entre le formaldéhyde et le radical hydroxyle ont été examinées :

- Le radical hydroxyle peut réagir avec le formaldéhyde selon une réaction d'addition :  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCOOH}$ , cette réaction admet une énergie d'activation de  $27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (la réaction d'abstraction de H admet une énergie d'activation de  $-5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et un facteur pré-exponentiel huit fois moins important que celui de la réaction  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  ce qui a conduit à la conclusion que la réaction d'addition ne joue pratiquement aucun rôle dans les conditions de combustion [46].

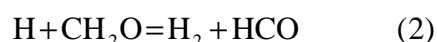
- Les chemins réactionnels conduisant aux produits :  $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ , et  $\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$  ont été pris en compte; cependant il a été montré qu'ils sont insignifiants dans l'intervalle de température considéré.

- La seule réaction qui admet un effet considérable est ainsi :  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ . En utilisant les résultats trouvés, les auteurs ont pu trouver une expression pour la constante de vitesse de cette réaction  $k = 7.82 \times 10^7 T^{1.63} \exp(531/T(\text{K})) (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$  applicable dans l'intervalle de température (200–1670 K) avec une erreur de 25% à 1595 K et de 15% à 1229 K.

Tableau II.4 : Constante de vitesse de la réaction  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  selon Vasudevan et al. [45].

| $T_5$ (K)  | $P_5$ (atm) | $K_2$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) |
|--|-------------|---|
| 100 ppmTBHP (et eau), 80 ppm $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , Ar  |             |   |
| 934  | 2.10        | $1.02 \times 10^{13}$                                 |
| 964  | 1.98        | $1.05 \times 10^{13}$                                 |
| 1023   | 1.89        | $1.07 \times 10^{13}$                                 |
| 1045   | 1.79        | $1.13 \times 10^{13}$                                 |
| 1113   | 1.73        | $1.20 \times 10^{13}$                                 |
| 1178   | 1.72        | $1.27 \times 10^{13}$                                 |
| 1229   | 1.64        | $1.32 \times 10^{13}$                                 |
| 200 ppmTBHP (et eau), 160 ppm $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , Ar |             |   |
| 1250   | 1.70        | $1.35 \times 10^{13}$                                 |
| 1444   | 1.41        | $1.64 \times 10^{13}$                                 |
| 200 ppmTBHP (et eau), 50 ppm $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , Ar  |             |   |
| 1492   | 1.50        | $1.70 \times 10^{13}$                                 |
| 1595   | 1.37        | $1.90 \times 10^{13}$                                 |
| 1670   | 1.31        | $2.10 \times 10^{13}$                                 |

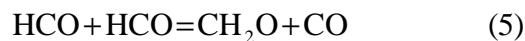
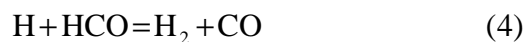
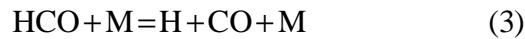
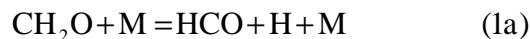
Toujours dans le contexte des réactions qui peuvent être entreprises par le formaldéhyde, Friedrichs et ses collaborateurs ont expérimentalement investigué la réaction :  $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$  [47]. Les expériences se sont déroulées dans un tube à choc opérant à des températures variant de 1675 et 2080 K et des pressions de 1.1 à 1.4 bar. La détermination quantitative des profils des fractions molaires du formaldéhyde s'est effectuée à l'aide de l'absorption VUV à 174 nm, tandis que celle des profils de HCO par le biais de la spectroscopie à fréquences modulées à une longueur d'onde de 614 nm. Les données recueillies, l'utilisation du mécanisme GRI-mech et l'analyse de sensibilité ont permis aux auteurs de conclure que le profil observé de formaldéhyde est entièrement déterminé par les



Du moment que la constante de vitesse de la réaction (2) a été déjà déterminée par le même groupe de recherche [44], alors il leur était possible d'extraire la constante de vitesse de la réaction (1a) qui a pour expression :  $k_{1a} = 5.0 \times 10^{15} \exp(-308 \text{kJ mol}^{-1} / RT) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  applicable dans l'intervalle de température 1675–2080 K, pour une pression totale moyenne de

1.2 bar et dans le cas où le diluant utilisé est l'argon. La même réaction a été étudiée expérimentalement par Vasudevan et ses collaborateurs dans un tube à choc dans l'intervalle de températures 2258-2687 K pour une pression totale moyenne de 1.6 atm. L'expression de la constante de vitesse trouvée est :  $k_{1a} = 5.85 \times 10^{14} \exp(-32100/T \text{ K}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et l'erreur commise est de 25% [48].

Comme il a été précédemment mentionné, en plus du formaldéhyde, le radical formyle généré lors de la combustion ou l'oxydation du méthanol peut entreprendre des réactions qui jouent un rôle très important dans la connaissance de la chimie détaillée de la combustion et par conséquent dans l'interprétation des résultats expérimentaux trouvés. Dans ce contexte, Friedrichs et ses collaborateurs [49] ont investigué la décomposition unimoléculaire de ce radical (HCO + M = H + CO + M) dans un tube à choc opérant à des températures variant de 835 à 1230 K et des pressions totales allant de 0.28 à 1.90 bar. La technique d'analyse repose sur la spectroscopie à fréquences modulées du radical formyle généré par la photolyse du formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O) à 308 nm : CH<sub>2</sub>O + hv = HCO + H (P1a,b). Cependant, plusieurs réactions peuvent entrer en concurrence avec la réaction principale, parmi elles, on cite :



Dans les conditions de l'étude, la production du radical formyle via la décomposition thermique du formaldéhyde (1a) est négligeable, alors que la photolyse à 308 nm génère des radicaux HCO qui se décomposent rapidement à leur tour selon la réaction (3) formant ainsi les atomes d'hydrogène et le monoxyde de carbone (espèce stable). La réaction ultérieure des atomes d'hydrogène avec l'excès de CH<sub>2</sub>O, selon la réaction (2), donne naissance au radical formyle. C'est ce schéma réactionnel simple, avec les réactions de propagation (3 et 4), qui permet l'obtention de quantités détectables de HCO même à haute température et pressions modérées. Finalement, le chemin réactionnel est terminé par la réaction (4) et à faible température par la réaction (5). Ce chemin réactionnel permet de dire que pour interpréter les profils expérimentaux de HCO, les constantes de vitesse des réactions (2), (4) et (5) doivent être connues à l'avance. Comme il a été élucidé plus haut, la constante de vitesse de la réaction (2) a été expérimentalement déterminée, dans l'intervalle de températures 1445-1960 K avec

une précision acceptable, par le même groupe de recherche en utilisant comme technique d'analyse la détection UV-visible du formaldéhyde et l'iodure d'éthyle comme source d'hydrogène [44], cela signifie que seulement les vitesses des réactions (4) et (5) doivent être connues. Les résultats trouvés dans cette étude indiquent que les expériences menées à faibles températures sont plus sensibles à la réaction (4), tandis que les expériences réalisées à des températures modérées présentent une grande sensibilité à la réaction (5). Ainsi, en se basant sur ces résultats et les données issues de la littérature [50-52] ainsi qu'une procédure itérative, les auteurs ont pu déterminer les expressions des constantes de vitesse des réactions (4) et (5) :

$$k_4 = 1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_5 = 2.7 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Avec une erreur de l'ordre de 15%.

De l'autre côté, les expériences réalisées aux températures élevées avec 9500 ppm de CH<sub>2</sub>O dans de l'argon montrent que la réaction de décomposition unimoléculaire (3) HCO + M = H + CO + M a devenu plus sensible aux hautes températures de telle façon que la constante de vitesse de la réaction (3) pourrait être déterminée si on connaît seulement la constante de vitesse de la réaction (2). En se basant sur le chemin réactionnel proposé plus haut, la constante k<sub>3</sub> a été obtenue à l'aide de l'ajustement des profils de HCO obtenus à des températures supérieurs à 835 K. Dans l'intervalle de température 835-1230 K, l'expression de k<sub>3</sub> est :

$$k_3 = 4.0 \times 10^{13} \exp(-65 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En plus de la décomposition unimoléculaire du radical formyle, sa réaction avec l'oxygène moléculaire joue un rôle très important dans la chimie de la dégradation thermique du méthanol aux températures élevées. Afin de déterminer expérimentalement la constante de vitesse de cette réaction, Colberg et Friedrichs l'ont investiguée dans un tube à choc dans le domaine des températures 739 K < T < 1108 K pour des pressions d'onde de choc réfléchies variant de 0.82 à 1.84 bar. Du moment que l'investigation des réactions entreprises par HCO aux températures élevées est très difficile vu sa réactivité élevée ainsi que son instabilité thermique, ce qui rendent la durée de vie de ce radical très courte et ses concentrations très faibles. Afin de surmonter ce problème, les auteurs ont utilisé une technique très sensible qui est la spectroscopie à fréquences modulées pour analyser les profils des fractions molaires du radical formyle [53]. Les différences observées entre les profils temporelles des concentrations de HCO mesurés avec et sans l'ajout de l'oxygène moléculaire peut être attribuée exclusivement à la réaction :



Ils ont aussi utilisé la photolyse du glyoxal,  $(\text{CHO})_2$ , comme une source de HCO aux hautes températures. En plus de HCO, la photolyse du précurseur à une longueur d'onde de 193 nm produit de l'hydrogène atomique qui réagit avec le glyoxal pour former le radical «  $(\text{CHO})\text{CO}$  » très instable selon la réaction :

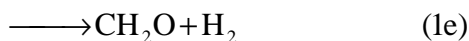
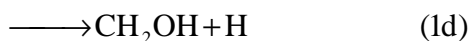
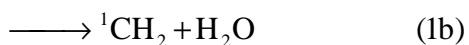


Qui se décompose rapidement pour donner HCO, ce qui rend la réaction (4') une source permanente de radical formyle.

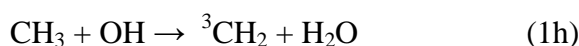
En se basant sur les données expérimentales, les constantes de vitesse du mécanisme GRI-Mech 3 ainsi que l'analyse de sensibilité, les auteurs ont proposé l'expression suivante pour la constante de vitesse de la réaction entre le radical formyle et l'oxygène moléculaire :

$k_1 = 3.7 \times 10^{13} \exp(-13 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  applicable dans l'intervalle de températures 739-1108 K.

Outre le formaldéhyde et le radical formyle, le radical méthyle peut lui aussi entreprendre plusieurs réactions classées comme importantes dans la chimie détaillée de la combustion. La réaction entre les radicaux méthyle et hydroxyle joue un rôle notable dans la modélisation des flammes des hydrocarbures ainsi que dans l'oxydation du méthanol [54], en plus qu'elle a été rencontrée comme une réaction secondaire lors d'une étude récente concernant la réaction  $\text{CH}_3 + \text{O}_2$  [55]. La réaction  $\text{CH}_3 + \text{OH}$  met en jeu la formation d'une espèce intermédiaire à l'état excité  $\text{CH}_3\text{OH}^*$  qui tend ensuite à se stabiliser soit pour donner le méthanol, soit pour former les réactifs initiaux, soit pour réagir avec d'autres espèces. Le chemin réactionnel ci-dessous a été identifié à l'aide de l'utilisation des méthodes théoriques [54, 56, 57] :

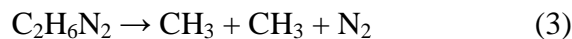


Les deux radicaux peuvent aussi réagir directement entre eux par une réaction d'abstraction



Malgré son importance, seulement quelques études de mesures directes ont été dédiées à cette réaction [58-60]. Bott et Cohen [58] ont étudié la réaction (1) à une température de

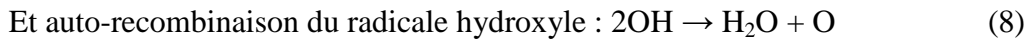
1200 K et une pression de 1 atm dans un tube à choc en utilisant l'absorption UV comme technique de mesure de la radiation de résonance de OH à 309 nm et ils ont mentionnés que le coefficient de la vitesse globale est de  $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A leur tour, Krasnoperov et Michael [59] ont utilisé l'absorption multipasses de la radiation de résonance de OH à 308 nm pour mesurer la constante  $k_1$  dans un tube à choc dans l'intervalle de températures 1800-2400 K pour des pression variant entre 50 et 940 Torr. Cependant, ils ont proposé, en utilisant la méthode des moindres carrés, une constante deux fois plus importante que celle recommandée par Bott et Cohen. Plus récemment, la réaction (1) a été étudiée par Srinivasan et al. [60] par le biais d'un système de détection similaire à celui utilisé dans l'étude de Krasnoperov et Michael (absorption multipasses de la radiation de résonance de OH) mais ayant une longueur plus grande. La valeur recommandée dans ce cas est de  $7.8 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans l'intervalle de températures 1000–1200 K, ce qui représente une valeur de 40% plus faible que celle donnée par Bott et Cohen et une valeur approximativement trois fois moins importante que celle recommandée par Krasnoperov et Michael. De ce qui a précédé, il est évident que l'incertitude sur  $k_1$  est très grande aux températures élevées (domaine d'intérêt particulier pour l'étude de la combustion). Dans le but de remédier à ce problème, Vasudevan et ses collaborateurs ont entrepris l'étude de cette réaction dans un tube à choc opérant à des températures variant de 1081 à 1426 K [61] et des pressions allant de 1.3 à 1.65 atm. L'absorption laser de OH a été utilisée comme technique d'analyse. Les radicaux OH ont été générés par la décomposition thermique du tert-butyl hydroperoxyde (TBHP), tandis que deux précurseurs différents ont été utilisés comme source de radicaux méthyle ( $\text{CH}_3$ ), l'azométhane et l'iodure de méthyle. Le premier précurseur (l'azométhane) se décompose instantanément pour donner naissance à deux radicaux méthyle et à l'azote moléculaire selon la réaction (3), tandis que l'iodure de méthyle se dégrade pour former un radical méthyle et l'iode atomique selon la réaction (4) :



La décomposition du TBHP donne un radical hydroxyle, un radical méthyle et l'acétone, selon les réactions (5) et (6) :



Les coefficients de vitesse pour la réaction (1) ont été inférés par la confrontation des profils temporels de concentrations de OH mesurés à ceux modélisés à l'aide du mécanisme proposé par Srinivasan et al. [60] et amélioré par la mise à jour, à partir de GRI-Mech 3.0 [62], des constantes de vitesses des deux réactions :



En plus, les réactions décrivant la décomposition de l'azométhane [63] et la chimie du TBHP [45, 23, 64] ont été ajoutées au mécanisme.

Les résultats trouvés ainsi que l'analyse de sensibilité ont permis aux auteurs de déduire la valeur de la constante de vitesse de la réaction (1) qui est de  $1.70 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

En plus de l'étude de la réaction entre les radicaux méthyle et hydroxyle, les auteurs ont étudié la réaction de décomposition du méthanol dans un tube à choc dans l'intervalle de températures 1904-2298 K et à une pression de 1.3 atm. Des mélanges contenant 50 ppm de méthanol dans l'argon ont été chauffés par des ondes de choc réfléchies et les radicaux OH ont été détectés par absorption laser. Les profils de OH mesurés ont été confrontés à ceux modélisés en utilisant le mécanisme GRI Mech 3.0. Les données recueillies ont permis aux auteurs de définir les réactions dominantes dans ces conditions et qui sont :



A l'aide de ces réactions ainsi que de l'analyse de sensibilité et l'utilisation de la valeur recommandée par Srinivasan et al. [60] pour  $k_{2b}$ , la valeur de  $k_{2a}$  a été facilement définie :  $k_{2a} = 4.94 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### **2.1.4. Expériences réalisées dans les flammes**

Les études expérimentales menées sur la combustion du méthanol ont été concentrées sur les flammes laminaires prémélangées de méthanol-air et de méthanol-oxygène-argon. Ces études peuvent être divisées essentiellement en deux catégories. La première est la détermination des vitesses de propagation des flammes laminaires en fonction de la richesse, de la température initiale, et/ou de la pression, en utilisant divers techniques, telles que la vitesse de combustion dans un tube horizontale, la méthode de Bunsen de surface de la flamme, et la flamme jumelle opposée de contre-courant. Tandis que la deuxième catégorie implique l'utilisation des expériences de brûleur à basse pression de flammes plates laminaires pour observer les profils des espèces et de la température dans la structure de la flamme. Les températures sont typiquement déterminées par les mesures à l'aide d'un thermocouple à radiation corrigée, tandis que les profils des espèces sont typiquement déterminés à l'aide des mesures par microsonde de quartz et de la chromatographie pour les espèces stables [65], à l'aide de la spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire pour les

radicaux ainsi que les espèces stables [66-68] et/ou la résonance paramagnétique électronique pour les radicaux H, O et OH [69].

Concernant le deuxième volet, c'est-à-dire la mesure expérimentale des profils des fractions molaires des espèces ainsi que le profil des températures dans la structure de la flamme, trois ensembles de données expérimentales de la flamme plate de méthanol stabilisée sur un brûleur à basse pression sont disponibles dans littérature. Vandooren et Van Tiggelen ont analysé par le biais de la spectrométrie de masse couplée à un faisceau moléculaire trois flammes différentes de méthanol avec l'oxygène, l'argon et /ou l'hydrogène à 40 torr (voir Tableau II.5 pour les conditions des trois flammes) [66,70]. Les profils des espèces mesurées contiennent les espèces stables majeures et mineures, aussi bien que les radicaux H, O, OH et CH<sub>3</sub>O (une combinaison des radicaux méthoxy et hydroxyle méthyle). Les profils de la majorité des espèces ont été déterminés par calibrage, tandis que ceux des espèces intermédiaires CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH et CH<sub>3</sub>O ont été mesurés en se basant sur les ionisations d'espèces stables ayant des masses très voisines à ces composés. De l'autre côté, le profil des températures a été déterminé à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt 10% Rh de 0.1 mm de diamètre et les pertes par radiation ont été corrigées en utilisant la technique de compensation électrique.

Tableau II.5 : Conditions expérimentales de l'étude de Vandooren et Van Tiggelen [70].

| Flamme   | Fractions molaires des réactifs |         |           |       | Vitesse<br>d'écoulement (cm/s) | Pression<br>(torr) | Température<br>(K) |
|----------|---------------------------------|---------|-----------|-------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|          | Méthanol                        | Oxygène | Hydrogène | Argon |                                |                    |                    |
| Flamme 1 | 0.199                           | 0.337   | 0         | 0.464 | 43                             | 40                 | 298                |
| Flamme 2 | 0.194                           | 0.806   | 0         | 0     | 44                             | 40                 | 298                |
| Flamme 3 | 0.109                           | 0.859   | 0.032     | 0     | 78                             | 40                 | 298                |

Les résultats trouvés sont représentés dans les figures II.13-II.18. Dans le cas de la flamme 1, ces résultats indiquent que le méthanol est totalement consommé à environ 3 mm du brûleur et que la fraction molaire de l'oxygène moléculaire diminue rapidement pour se stabiliser à environ 3.9 mm du brûleur (Figure II.13). De l'autre côté, la formation des produits (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) commence près de la surface du brûleur, la fraction molaire de H<sub>2</sub>O atteint un maximum aux alentours de 2.9 mm du brûleur alors que celle de CO<sub>2</sub> atteint un palier aux environ de 10 mm de la surface du brûleur. D'autre part les profils d'évolution des fractions molaires des espèces intermédiaires stables « CO » et « O » présentent la même allure, ils apparaissent presque à la même distance du brûleur (0.5 mm), leurs fractions

molaires augmentent pour atteindre un maximum à environ 2.2 mm (pour CO) et 1.9 mm (pour O) de la surface du brûleur, ensuite elles commencent à diminuer.

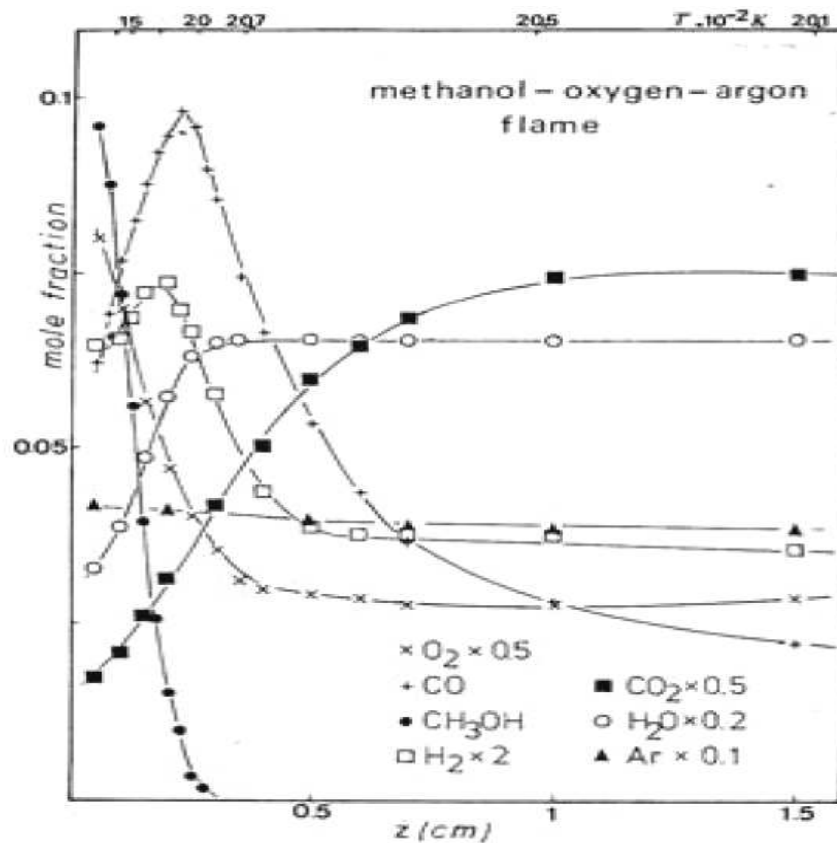
Concernant les espèces intermédiaires instables (Figure II.14), il a été trouvé que les profils de variation des fractions molaires des espèces «H», «OH» et «O» présentent la même allure, ils augmentent rapidement pour atteindre leurs maximum aux environs de 7 mm, ensuite elles diminuent légèrement. De même les profils d'évolution des fractions molaires des espèces «CH<sub>2</sub>O» «CH<sub>3</sub>O» et «CH<sub>3</sub>» présentent la même allure, ils augmentent rapidement pour atteindre un maximum à environ de 1.2 mm (pour CH<sub>2</sub>O) et 2 mm (pour CH<sub>3</sub>O et CH<sub>3</sub>) du brûleur, ensuite elles diminuent d'une façon notable.

Pour la flamme 2 présentée dans les figures (II.15 et II.16), il a été montré que tout le méthanol est consommé à une distance de 4.4 mm du brûleur (Figure II.15) et que la vitesse de destruction de l'oxygène moléculaire est importante jusqu'à une distance de 3.9 mm du brûleur, ensuite elle commence à diminuer légèrement. D'autre part, il a été trouvé que l'apparition de l'eau et du dioxyde de carbone est presque immédiate et que les vitesses de formation de ces deux produits augmentent d'une façon très rapide jusqu'à des distances du brûleur de 7.5 mm (pour CO<sub>2</sub>) et 3.9 mm (pour H<sub>2</sub>O), puis elles commencent à diminuer. Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas des espèces intermédiaires stables CO et H<sub>2</sub>. Ces deux espèces admettent des profils d'évolution des fractions molaires similaires, leurs quantités augmentent pour atteindre un maximum aux environs de 3 mm (pour CO) et de 2.5 mm (pour H<sub>2</sub>) de la surface du brûleur. De même pour les espèces instables (Figure II.16), il a été constaté que l'allure des profils des fractions molaires de radical hydroxyle «OH», de l'hydrogène atomique «H» et de l'oxygène atomique «O» sont identiques, leurs fractions molaires croissent rapidement pour atteindre leurs valeurs maximales aux environs de 6.96 mm (pour OH), 7.10 mm (pour H), 5.96 mm (pour O) de la surface du brûleur. Pour le radical méthoxy «CH<sub>3</sub>O» et le formaldéhyde «CH<sub>2</sub>O», une augmentation importante des fractions molaires en fonction de la distance du brûleur a été observée, les valeurs maximales ont été atteintes aux alentours de 2.4 mm, pour CH<sub>3</sub>O, et 1.9 mm pour CH<sub>2</sub>O.

Concernant la flamme 3 (Figures II.17 et II.18), il a été observé que la consommation du méthanol débute légèrement pour une distance  $Z = 0.9$  mm, ensuite elle croit d'une façon notable pour consommer tout le méthanol pour une distance de 4.7 mm du brûleur, de même pour l'oxygène moléculaire, la vitesse de consommation est très faible jusqu'à une distance de 2 mm du brûleur, ensuite elle commence à s'accroître pour devenir constante à environ de 4.8 mm de la surface du brûleur. De l'autre côté, l'eau apparaît tôt par rapport au dioxyde de carbone, la fraction molaire du premier atteint son point d'inflexion aux alentours de 4.4 mm

du brûleur alors que celle du second augmente continuellement avec l'augmentation de la distance du brûleur.

Pour le monoxyde de carbone, à des faibles distances du brûleur, les vitesses de formation l'emportent sur celles de consommation et la fraction molaire maximale est obtenue à une distance de 3.2 mm du brûleur, ensuite l'effet opposé est observé pour les grandes distances du brûleur. Pour l'hydrogène moléculaire, les vitesses de consommation sont plus importantes que celles de formation jusqu'à une distance de 6 mm ensuite les deux types de vitesses s'égalisent et la fraction molaire de cette espèce devient pratiquement constante. En outre, les profils de variation des fractions molaires des espèces intermédiaires instables « H », « O » et « OH » présentent la même allure (Figure II.18), elles augmentent rapidement pour atteindre leurs maximum aux alentours de 6.5 mm, 5.6 mm, 5.1 mm respectivement.



**Figure II.13:** Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 1 de Vandooren [70].

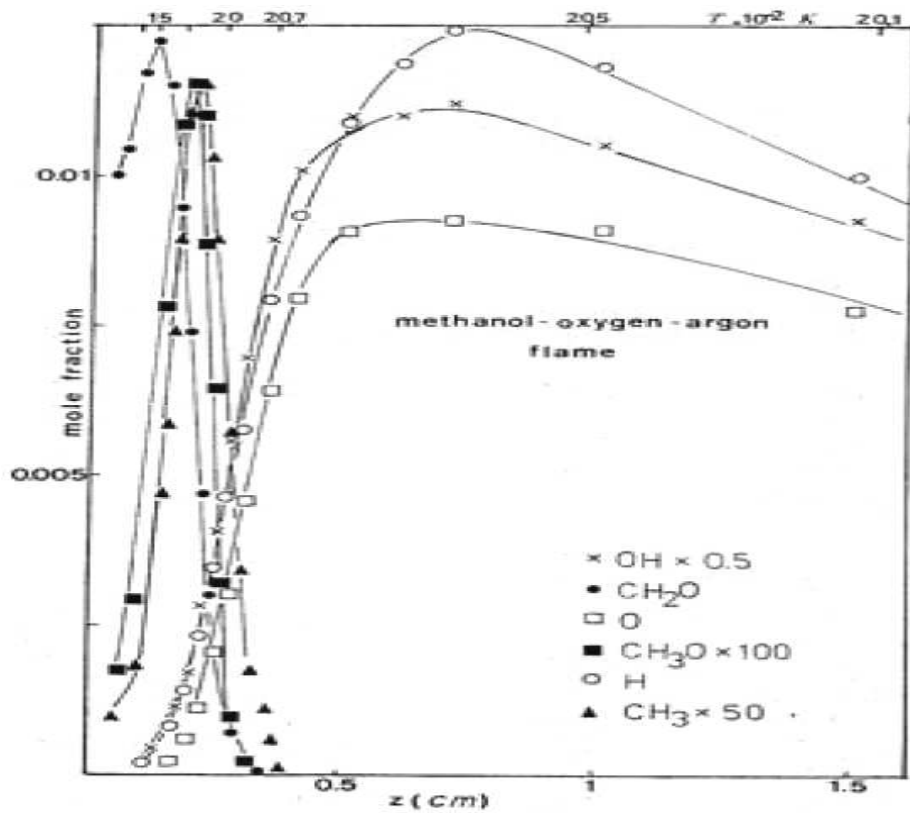


Figure II.14: Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 1 de Vandooren [70].

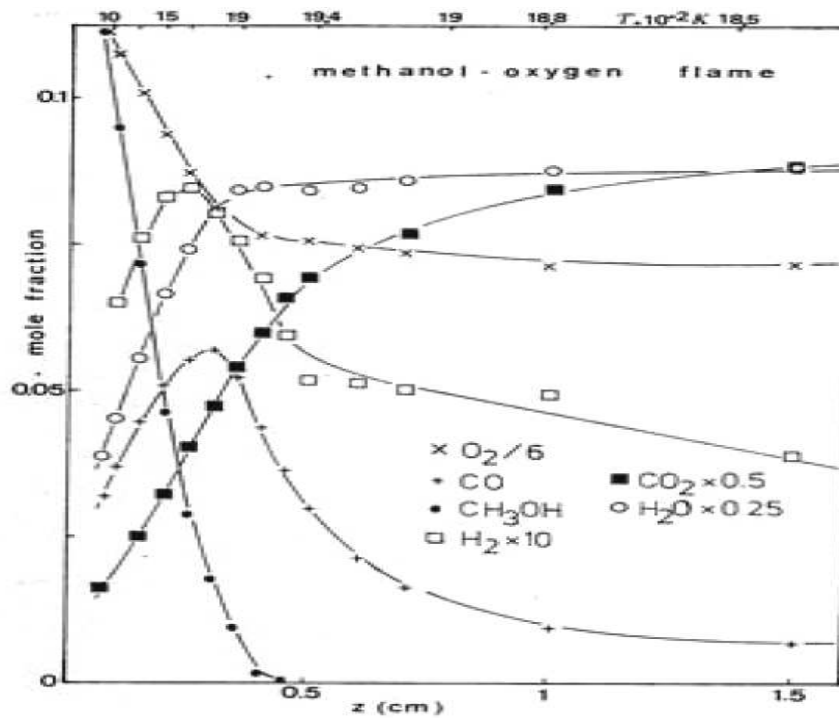


Figure II.15: Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 2 de Vandooren [70].

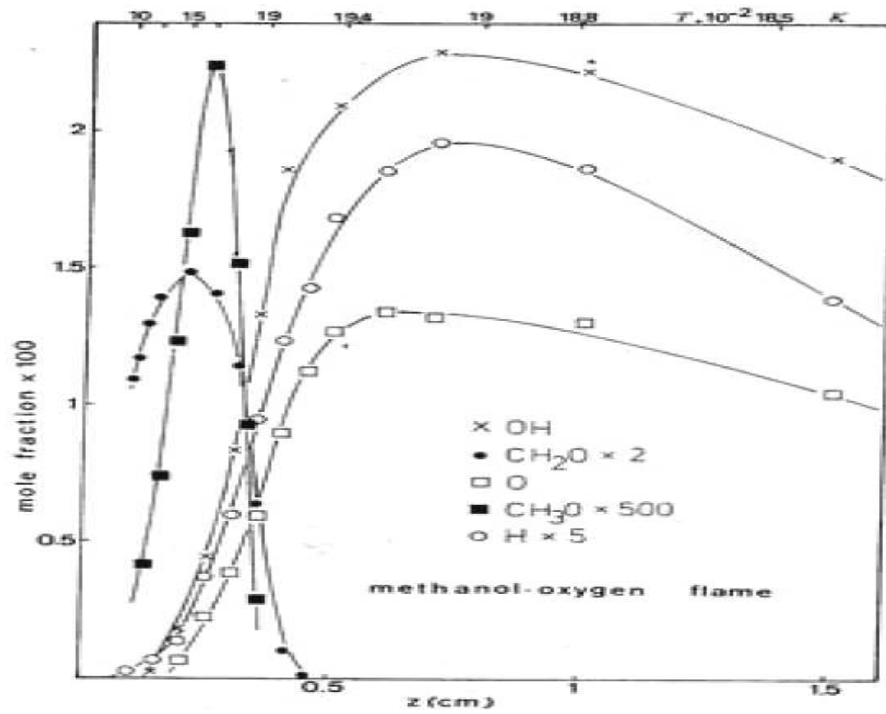


Figure II.16: Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 2 de Vandooren [70].

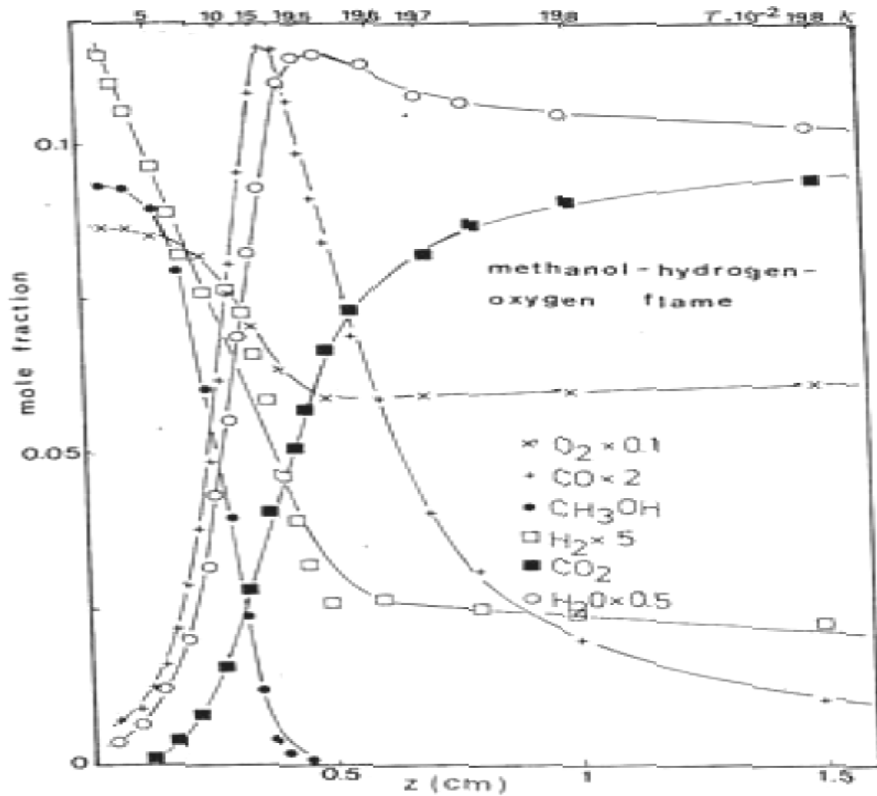


Figure II.17: Profil des fractions molaires des espèces stables dans la flamme 3 de Vandooren [70].

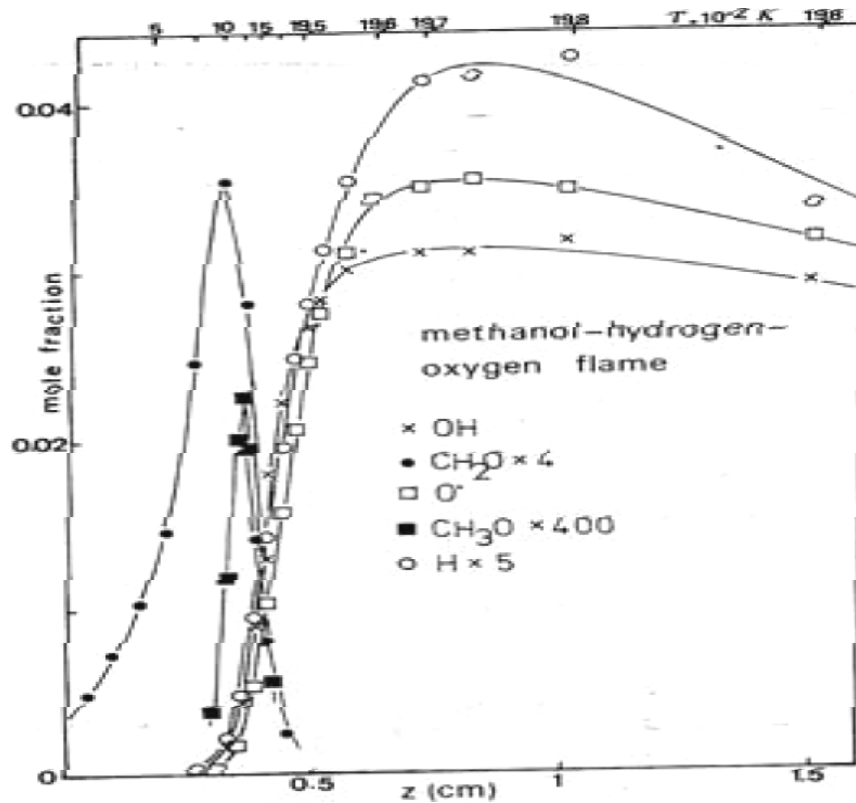
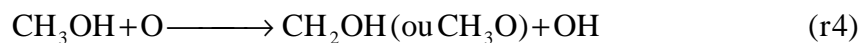
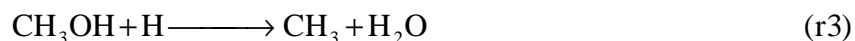
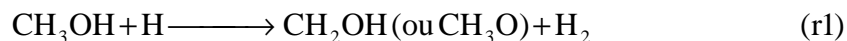
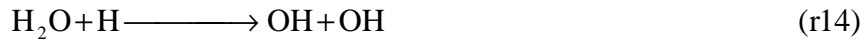


Figure II.18: Profil des fractions molaires des espèces instables dans la flamme 3 de Vandooren [70].

En se basant sur ces résultats, Vandooren et Vantiggelen ont montré que, dans leurs conditions d'étude, le méthanol peut réagir soit avec les radicaux hydroxyles, soit avec les atomes d'oxygène ou d'hydrogène selon les réactions suivantes :



Cependant pour déterminer l'importance de chacune des réactions ci-dessus dans la consommation du méthanol, il faut prendre en compte toutes les autres réactions qui peuvent être couplées à cette réaction. Ainsi les auteurs ont mentionné que dans le cas de la réaction (r1), il faut prendre en considération toutes les autres réactions mettant en jeu l'hydrogène atomique (H) ou moléculaire (H<sub>2</sub>), dans ce contexte, ils ont ajouté les réactions suivantes :

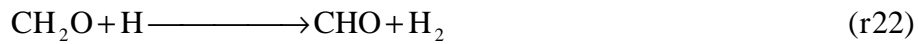
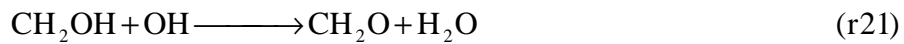
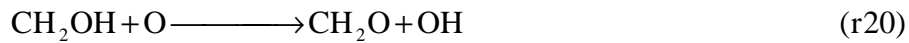
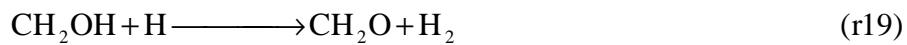
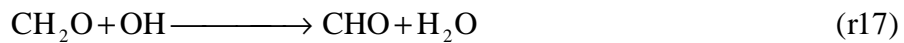
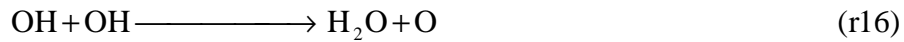


Les profils expérimentaux de concentrations ont permis aux auteurs de prouver que les vitesses des réactions de (r1) à (r10) sont 20 à 1000 fois plus importantes que celles des réactions de (r11) à (r15) et que la fraction molaire de HO<sub>2</sub> ne peut dépasser 10<sup>-3</sup>. Ainsi la vitesse nette de la réaction de l'hydrogène atomique a été mise sous la forme :  $R_{\text{H}} = R_{\text{CO,H}_2} + k_{10} [\text{CH}_3][\text{O}] - (k_1 + k_3) [\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}]$  (Eq. 1) avec :

$$R_{\text{CO,H}_2} = k_5[\text{H}_2][\text{OH}] - k_{-5}[\text{H}_2][\text{OH}] + k_6[\text{H}_2][\text{O}] - k_{-6}[\text{OH}][\text{H}] + k_7[\text{CO}][\text{OH}] - k_{-7}[\text{CO}_2][\text{H}] - k_8[\text{H}][\text{O}_2] + k_{-8}[\text{OH}][\text{O}].$$

L'approximation de l'état stationnaire pour le radical CH<sub>3</sub> donne:  $k_3[\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}] = k_{10}[\text{CH}_3][\text{O}]$  (Eq. 2), en plus du fait que la vitesse réactionnelle de CH<sub>3</sub> + OH est 20 fois moins importante [71] que celle de la réaction (r10), les auteurs n'ont considéré pour CH<sub>3</sub> que cette dernière. Ainsi (Eq. 1) devient :  $k_1[\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}] = R_{\text{CO,H}_2} - R_{\text{H}}$  (Eq. 3) ce qui a permis aux auteurs de déduire une expression pour la constante de vitesse  $k_1$  :  $3.4 \times 10^{13} \exp(-2600/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Enfin, il faut noter que les mesures ont permis de dire que malgré la différence importante dans la richesse des flammes 1 et 3, la réaction (r1) joue un grand rôle dans les deux systèmes. Dans la flamme 1 ( $\Phi = 0.89$ ), 35% de méthanol sont consommés par les atomes d'hydrogène, et 25% sont consommés dans la flamme 3 ( $\Phi = 0.21$ ), tandis que dans la flamme 2, ayant une richesse intermédiaire ( $\Phi = 0.36$ ) le processus (r1) est négligeable.

La même procédure a été appliquée pour le calcul de la constante de vitesse de la réaction du méthanol avec le radical hydroxyle (la réaction (r2)). Dans ce cas, les auteurs ont mentionné qu'il faut prendre en considération les réactions suivantes :



Les constantes de vitesse de ces réactions ont été prises des travaux de Baulch et al. [72] et l'expression de la constante de vitesse  $k_2$  proposée est :  $4.8 \times 10^{13} \exp(-4500/RT)$ .

A leur tour, Pauwels et ses collaborateurs [73] ont étudié une flamme laminaire, prémélangée de méthanol-air (12.5% méthanol, 17.5%  $\text{O}_2$  et 70%  $\text{N}_2$ ,  $\Phi = 1.08$  et flux massique superficiel de  $3.152 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) à 80 torr, en mesurant les profils des fractions molaires des espèces stables par chromatographie en phase gazeuse, ceux des radicaux H, O et OH par résonance paramagnétique électronique et le profil de température à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre enrobé par du béryllium et de l'oxyde d'yttrium afin de minimiser les processus catalytiques. La flamme est stabilisée dans un brûleur plat opérant à faible pression et la vitesse d'écoulement des gaz frais est de  $26.4 \text{ cm s}^{-1}$ . Les mesures indiquent que le méthanol est totalement consommé à environ 2 mm du brûleur, alors que la fraction molaire de l'oxygène moléculaire est pratiquement stabilisée à environ 3.5 mm du brûleur (Figure II.19). Pour les produits, il a été constaté que l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) commencent à se former près de la surface du brûleur, la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  atteint un maximum aux alentours de 2.8 mm du brûleur alors que celle de  $\text{CO}_2$  atteint un palier aux environ de 6.5 mm de la surface du brûleur. De l'autre côté, les profils des fractions molaires des radicaux « H » et « O » présentent la même allure, ils apparaissent à des distances respectives de 0.5 et 1mm du brûleur, leurs fractions molaires augmentent pour atteindre un maximum à environ 3 mm (pour H) et 2.2 mm (pour O) de la surface du brûleur, ensuite elles commencent à diminuer. Alors que le radical « OH » apparaît à une distance de 0.6 mm de la surface du brûleur et sa fraction molaire augmente pour atteindre un palier aux alentours de 2 mm (Figure II.20).

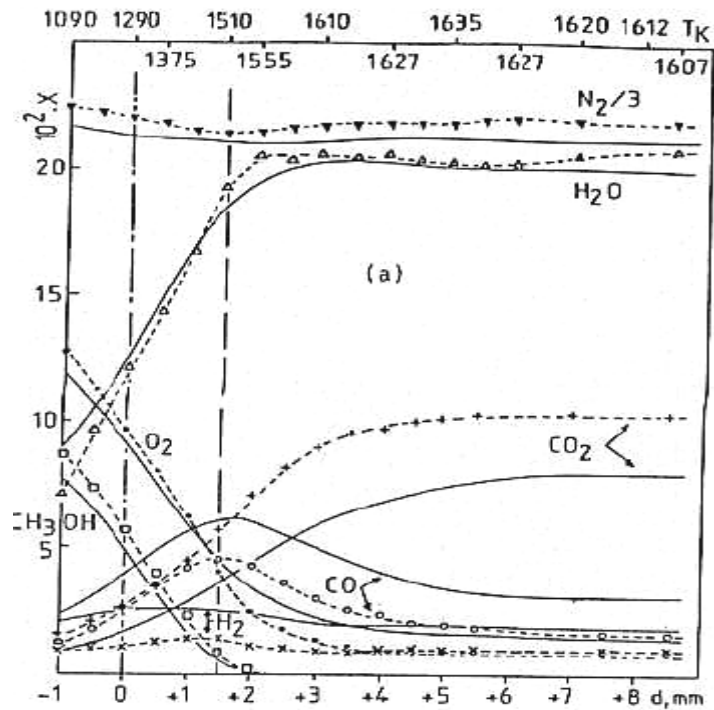


Figure II.19: Profils des fractions molaires des espèces stables dans la flamme stoechiométrique méthanol-air de Pauwels et al. [73].

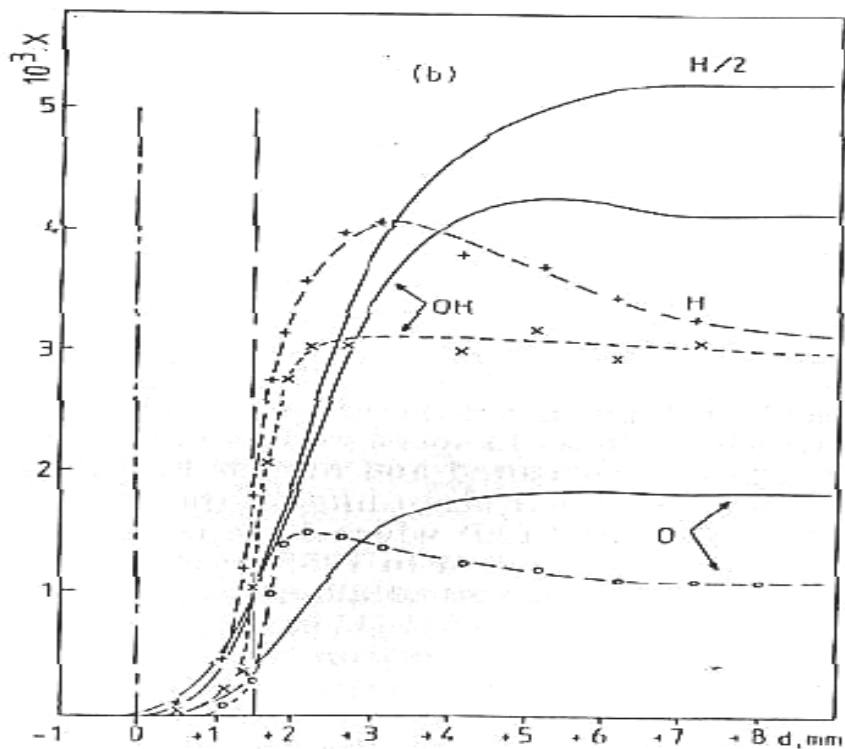
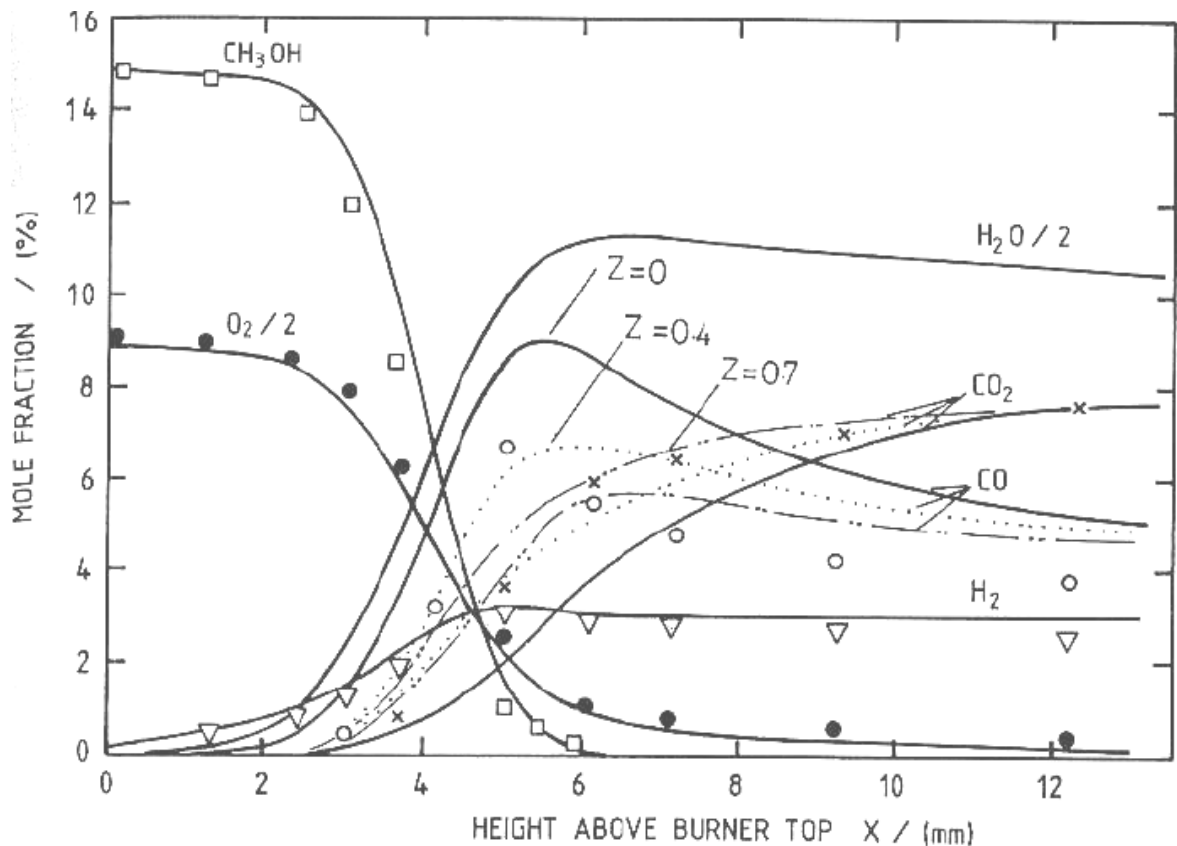


Figure II.20: Profils des fractions molaires des radicaux  $O$ ,  $OH$  et  $H$  et de l'hydrogène moléculaire dans la flamme stoechiométrique méthanol-air de Pauwels et al. [73].

En plus des études de Vandooren et de Pauwels, Bradley et ses collaborateurs ont étudié la structure des flammes laminaires de méthanol-air et ont mesuré leurs vitesses de combustion. Ces dernières ont été investiguées à une température initiale de 323 K pour des pressions variant de 0.089 à 0.25 atm et des richesses allant de 0.7 jusqu'à 1.3. Tandis que les profils de température et ceux de concentrations des espèces ont été mesurés pour des richesses de 0.85, 1.0 et 1.25 pour une pression de 0.089 atm [74]. Les résultats trouvés montrent que la réaction de consommation du méthanol est très faible jusqu'à une distance de 3 mm de la surface du brûleur, ensuite elle augmente d'une façon notable pour consommer tout le méthanol pour une distance de 6 mm du brûleur. De même pour l'oxygène moléculaire, sa vitesse de destruction est très faible jusqu'à une distance de 2.8 mm du brûleur, ensuite elle commence à s'accroître pour consommer 98% de  $O_2$  à environ 8 mm de la surface du brûleur. De l'autre côté, l'eau apparaît tout par rapport au dioxyde de carbone, la fraction molaire du premier produit ( $H_2O$ ) atteint son point d'inflexion aux alentours de 6.3 mm alors que le second produit ( $CO_2$ ) atteint son point aux environ de 5.7 mm du brûleur (Figure II.21).



**Figure II.21:** Profils des fractions molaires des espèces  $CH_3OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  et  $H_2$  dans la flamme méthanol-air de Bradley et al. [74].

## 2.2. Etudes théoriques

Les études théoriques dans le domaine de l'oxydation et de la combustion se divisent généralement en deux catégories : l'étude des réactions élémentaires qui peuvent être mises en jeu lors de la dégradation thermique du carburant et le développement de modèles cinétiques détaillés qui peuvent interpréter les résultats de mesures des profils des fractions molaires des espèces mises en jeu.

### 2.2.1. Etudes des réactions élémentaires principales

Harding et ses collaborateurs ont utilisé la combinaison des méthodes *ab initio*, la théorie de l'état transitoire variationnel et les simulations des trajectoires pour étudier la réaction du radical méthyle avec les atomes d'oxygène [75]. Les calculs ont montré que, pour des pressions élevées et dans l'intervalle de températures 200-2500 K, la constante de vitesse de la réaction  $\text{CH}_3 + \text{O}$  peut se mettre sous la forme :  $9.20 \times 10^{-11} T^{0.050} \exp(136/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , avec  $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Jasper et ses collaborateurs ont étudié la réaction bimoléculaire  $\text{CH}_3 + \text{OH}$  ainsi que la dissociation du méthanol, dans les conditions de combustion, par le biais des méthodes : théorie de l'état transitoire à réaction de coordonnée variable (VCR) et calculs des multiréférences de la structure électronique (MSE) [56]. Leurs résultats de calcul sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.6 : Constantes de vitesses calculées à l'aide des méthodes (VCR) et (MSE) selon Jasper et al. [56].

| réaction   | A ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) | n        | E (K)  |
|--|--|----------|--------|
| $\text{CH}_3 + \text{OH}$  | $9.305 \times 10^{-11}$                                  | -0.01761 | -16.74 |
| $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $1.638 \times 10^{-13}$                                  | 2.568    | 2012   |
| ${}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$                                     | $2.053 \times 10^{-12}$                                  | 0.8750   | 718.7  |
|  | $2.558 \times 10^{-10}$                                  | -2.182   | 163.6  |
| $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO}$   | $2.285 \times 10^{-11}$                                  | 0.0      | 35080  |
| $\text{H}_2 + \text{trans} - \text{HCOH}$                                  | $2.270 \times 10^{-14}$                                  | 2.621    | 4477   |
| $\text{H}_2 + \text{cis} - \text{HCOH}$                                    | $3.153 \times 10^{-14}$                                  | 2.270    | 4125   |
| $\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$   | $1.594 \times 10^{-10}$                                  | 0.2397   | -26.11 |
| $\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$  | $2.887 \times 10^{-10}$                                  | 0.04166  | 0.0    |

### **2.2.2. Développement des modèles cinétiques**

Les mécanismes cinétiques chimiques détaillés peuvent être des outils d'ingénierie qui permettent l'exploitation des processus microscopiques chimiques et commandent parfois les processus macroscopiques physiques, tels que la rapidité de déplacement des flammes ou le temps d'auto-allumage. Les mécanismes sont des systèmes de plusieurs réactions élémentaires, avec des constantes de vitesse déterminées par des expériences cinétiques fondamentales ou à l'aide de traitements théoriques.

Des mécanismes détaillés sont souvent développés et validés par rapport à un seul ensemble de mesures expérimentales. En conséquence, la gamme d'application du mécanisme, comme définie principalement par la température, la pression, et la richesse, est limitée à celle couverte par l'ensemble de données. Le terme "complet" (ou *comprehensive* en anglais) implique que la gamme de validité du mécanisme a été prolongée jusqu'au point pratique maximum par comparaison aux ensembles multiples de données expérimentaux. Un mécanisme complet peut être utilisé non seulement pour identifier des réactions importantes mais aussi pour contrôler les régimes chimiques pendant le processus transitoire.

Le développement des modèles cinétiques détaillés est une procédure hiérarchique. La base de l'oxydation de n'importe quel hydrocarbure est l'ensemble des réactions mettant en jeu l'hydrogène, l'oxygène leurs intermédiaires ainsi que leurs produits associés. Ces derniers incluent les atomes H et O, les radicaux hydroxyle (OH) et hydroperoxyde (HO<sub>2</sub>), et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ainsi que l'eau. Ce sous-mécanisme détermine les caractéristiques des radicaux responsables des réactions de propagation, des réactions de branchement ainsi que de celles de terminaison. Généralement, l'oxydation des espèces oxygénés contenant le carbone suit une série fondamentale d'étapes, commençant par des réactions d'initiation, suivi par l'attaque du radical sur le carburant, produisant ainsi des intermédiaires plus petits, et finalement une chaîne d'étapes de formation d'aldéhydes qui se transforment ensuite en monoxyde ou en dioxyde de carbone → CO → CO<sub>2</sub>. Pris en ordre opposé, ces étapes forment la hiérarchie de base de réaction dans un mécanisme cinétique détaillé.

Cette section décrit les principaux modèles qui ont été développés pour l'oxydation et la combustion du méthanol dans différentes conditions, à savoir dans les réacteurs, dans les tubes à choc et dans les flammes.

### **2.2.2.1. Modèle de Westbrook et Dryer**

Le premier modèle cinétique détaillé complet de l'oxydation du méthanol a été développé par Westbrook et Dryer [76]. L'adjonction des chemins réactionnels importants que soit dans l'intervalle de températures intermédiaires ou dans celui des températures élevées a produit une reproduction réussie des données issues du réacteur continu et du tube à choc. En utilisant un modèle simplifié de diffusion, les auteurs ont calculé la vitesse de propagation de la flamme laminaire stoechiométrique et prémélangée du mélange méthanol/air qui admet pour valeur  $44 \pm 2$  cm/s à pression atmosphérique et une température initiale de 298 °K.

L'inconvénient majeur de ce travail a été le manque des constantes de vitesse élémentaires ainsi que l'incertitude sur le chemin réactionnel. Plusieurs constantes de vitesse, y compris celles de la décomposition thermique du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), du radical hydroxyméthyle ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), et des réactions d'abstractions de H et OH, ont été estimées dans le contexte de la modélisation détaillée. Le radical méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) a été négligé dans le mécanisme et une importance considérable a été donnée à la réaction de déshydratation du méthanol « $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ » comme une source de méthane et des hydrocarbures en  $\text{C}_2$ . Un travail ultérieur [77] a indiqué que cette réaction est négligeable, et d'autres chemins sont suffisants pour expliquer les mesures expérimentales de méthane et des espèces en  $\text{C}_2$ . Enfin, il faut mentionner que les effets des réactions dépendantes de la pression n'ont pas été inclus dans ce premier effort de modélisation.

### **2.2.2.2. Modèle de Norton et Dryer**

#### **2.2.2.2.1. Mécanisme d'oxydation**

Afin de contribuer à la résolution des problèmes rencontrés lors du traitement du modèle cinétique proposé par Westbrook et Dryer [76], Norton et Dryer ont amélioré le modèle considéré en utilisant des constantes de vitesse plus récentes ainsi qu'un ensemble consistant de paramètres thermochimiques [33]. Le nouveau mécanisme a été comparé à un ensemble de nouvelles données issues des expériences menées, à pression atmosphérique, dans des réacteurs continus [78], enveloppant la gamme de température 1025-1090K et des richesses variant de 0.6 à 1.6. La concordance améliorée avec les données de réacteur continu a été atteinte, et l'importance du radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2$ ) dans la cinétique d'oxydation du méthanol a été signalée.

#### **2.2.2.2.2. Mécanisme complet de pyrolyse**

Les mêmes auteurs ont étendu leurs travaux précédents pour développer un modèle complet qui peut décrire la pyrolyse du méthanol [77]. Bien que n'est pas un mécanisme d'oxydation, plusieurs chemins réactionnels importants dans l'oxydation à température élevée

sont identiques à ceux trouvées dans les études de pyrolyse. Le mécanisme a été comparé avec succès aux données issues du réacteur statique, du réacteur continu, et ceux du tube à choc.

**2.2.2.3. Modèle de Dove-Warnatz**

Le modèle proposé par Dove et Warnatz [79,80] contient 15 espèces mises en jeu dans 40 réactions élémentaires (voir le Tableau II.7)

Tableau II.7 : Le modèle de Dove et Warnatz [79,80].

| N° | Réaction  | A(cm-mol-s <sup>-1</sup> ) | n     | E <sub>a</sub> (cal/mol) |
|----|---|----------------------------|-------|--------------------------|
| 1  | H + O <sub>2</sub> → O + OH   | 1.2E+17                    | -0.91 | 16531                    |
| 2  | O + OH → H + O <sub>2</sub>   | 1.8E+13                    | 0     | 0                        |
| 3  | O + H <sub>2</sub> → OH + H   | 1.5E+07                    | 2     | 7560                     |
| 4  | H + OH → O + H <sub>2</sub>   | 6.7E+06                    | 2     | 5574                     |
| 5  | OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H  | 1.0E+08                    | 1.6   | 3301                     |
| 6  | H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>  | 4.6E+08                    | 1.6   | 18588                    |
| 7  | OH + OH → H <sub>2</sub> O + O  | 1.48E+09                   | 1.14  | 0                        |
| 8  | H <sub>2</sub> O + O → OH + OH  | 1.5E+10                    | 1.14  | 17272                    |
| 9  | H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M  | 1.6E+15                    | 0     | -1000                    |
| 10 | H + HO <sub>2</sub> → OH + OH   | 1.5E+14                    | 0     | 1004                     |
| 11 | H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>                                     | 2.5E+13                    | 0     | 694                      |
| 12 | O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>   | 2.0E+13                    | 0     | 0                        |
| 13 | OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>                                  | 2.0E+13                    | 0     | 0                        |
| 14 | CO + OH → CO <sub>2</sub> + H   | 4.4E+06                    | 1.5   | -742                     |
| 15 | CO <sub>2</sub> + H → CO + OH   | 1.6E+14                    | 0     | 26340                    |
| 16 | CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6.31E+12                   | 0     | 19426                    |
| 17 | CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>                              | 4.0E+13                    | 0     | 6100                     |
| 18 | CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> OH + OH  | 1.0E+13                    | 0     | 4689                     |
| 19 | CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O                           | 1.0E+13                    | 0     | 1700                     |
| 20 | CH <sub>2</sub> OH + H → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O                               | 3.0E+13                    | 0     | 0                        |
| 21 | CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O                 | 1.0E+13                    | 0     | 7177                     |
| 22 | CH <sub>3</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M  | 1.0E+14                    | 0     | 25120                    |
| 23 | CH <sub>2</sub> O + H → CHO + H <sub>2</sub>  | 2.5E+13                    | 0     | 3995                     |
| 24 | CH <sub>2</sub> O + O → CHO + OH  | 3.5E+13                    | 0     | 3517                     |
| 25 | CH <sub>2</sub> O + OH → CHO + H <sub>2</sub> O   | 3.0E+13                    | 0     | 1196                     |
| 26 | CHO + H → CO + H <sub>2</sub>   | 2.0E+14                    | 0     | 0                        |
| 27 | CHO + OH → CO + H <sub>2</sub> O  | 5.0E+13                    | 0     | 0                        |
| 28 | CHO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>   | 3.0E+12                    | 0     | 0                        |
| 19 | CHO + M → CO + H + M  | 2.5E+14                    | 0     | 16818                    |
| 30 | CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 2.0E+11                    | 0     | 8000                     |
| 31 | CHO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>                                | 1.0E+14                    | 0     | 3000                     |
| 32 | CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CHO + HO <sub>2</sub>                                | 2.0E+18                    | -0.75 | 48397                    |
| 33 | OH + OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M   | 1.3E+22                    | -2    | 0                        |
| 34 | HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>        | 2.0E+12                    | 0     | 0                        |
| 35 | H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H                      | 7.3E+11                    | 0     | 18648                    |
| 36 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>                      | 1.7E+12                    | 0     | 3756                     |
| 37 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> O + OH                                 | 1.0E+13                    | 0     | 3588                     |
| 38 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O → HO <sub>2</sub> + OH                                  | 2.8E+13                    | 0     | 4611                     |
| 39 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>                   | 7.0E+12                    | 0     | 1435                     |
| 40 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M   | 1.2E+17                    | 0     | 45454                    |

M = [ N<sub>2</sub> ]

Ce modèle a été appliqué par Pauwels et al. [73] pour valider leurs résultats expérimentaux de la flamme stoechiométrique méthanol-air. La confrontation des résultats de

mesures avec ceux issus du modèle (voir Figures II.19 et II.20) montre que le modèle surestime les fractions molaires du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène moléculaire (H<sub>2</sub>), tandis que l'inverse est observé dans le cas du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). En plus, les maximum pour CO et H<sub>2</sub> sont localisés dans la même position (d = 1.75 mm) que ce soit dans la flamme réelle ou dans celle simulée. De l'autre côté, pour les radicaux H, O et OH, les profils simulés sont un peu décalés par rapport à ceux mesurés et les valeurs maximales modélisées sont surestimées, plus spécialement pour l'atome d'hydrogène. Ces différences ont été attribuées aux incertitudes des constantes de vitesse des réactions prises en compte dans le modèle, plus particulièrement celles des réactions (29, 17, 22 et 1) qui sont considérées comme très importantes dans la formation-consommation de l'hydrogène atomique.

L'étude de sensibilité et la comparaison modèle-expérience ont révélé que le méthanol se dégrade principalement par le biais des réactions (17 et 19) qui produisent toutes les deux le radical hydroxyméthyle qui se décompose rapidement pour donner naissance au formaldéhyde. Dans les conditions de stoechiométrie, la réaction (17) contribue avec 57% dans la consommation du méthanol alors que la réaction (19) contribue avec 41%. Pour l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>), la comparaison modèle-expérience montre que les réactions (1, 2 et 21) doivent être prises en compte afin de pouvoir interpréter le chemin réactionnel de consommation. Dans la zone réactionnelle, la réaction (21) commence à entrer en compétition avec les deux réactions de branchement (1 et 2) et arrive à consommer 100% de O<sub>2</sub> pour une distance du brûleur de 0.75 mm. En plus, il a été montré que les réactions (9, 12, 31 et 34) mettant en jeu le radical hydroxyméthyle ne présentent qu'une petite influence sur la consommation de O<sub>2</sub>. Pour la formation de O<sub>2</sub>, les réactions qui se sont révélées importantes sont les réactions (11, 13 et 28). Concernant le système CO/CO<sub>2</sub>, la modélisation indique que les réactions (14 et 15) ainsi que celles mettant en jeu le formaldéhyde sont les plus importantes alors que les réactions (26 et 27) ne présentent qu'un rôle mineur. Dans la zone réactionnelle, la réaction (29) présente la plus grande contribution dans la formation de CO (75%) et la réaction (28), ayant une vitesse cinq fois moins faible que celle de la réaction (29), est considérée comme la seconde de formation du monoxyde de carbone. Enfin, il faut souligner que pour les atomes d'hydrogène, qui jouent un rôle crucial dans la combustion des hydrocarbures, les fractions simulées sont en désaccord avec celles mesurées cela est probablement dû au fait que le schéma cinétique est plus complexe que celui proposé par Dove et Warnatz. Selon le modèle et l'étude de sensibilité, les atomes d'hydrogène, dans la zone de flamme, sont formés principalement par le biais de la décomposition de HCO et de CH<sub>2</sub>OH (réactions 22 et 29) et consommés par les attaques compétitives du méthanol (réaction 17) et

du radical hydroxyméthyle (réactions 10 et 11), alors que dans la zone des gaz brûlés, le système réactionnel mettant en jeu les quatre paires de réactions directes/indirectes (réactions (1+2), (3+4), (5+6) et (14+15)) devient le chemin le plus important dans la formation de H et entre en compétition avec le chemin de formation de H<sub>2</sub> donné par la séquence :



#### 2.2.2.4. Modèles de Bradley

Afin de pouvoir interpréter leurs résultats expérimentaux concernant l'oxydation du méthanol, Bradley et ses collaborateurs ont proposés deux schémas (A et B) basés sur les études théoriques des flammes méthane-air [81,82]. Le schéma cinétique « A », présenté ci-dessous, assume que l'attaque de CH<sub>3</sub>OH par H, O et OH donne naissance à CH<sub>2</sub>OH et non plus à CH<sub>3</sub>O et que la production de HO<sub>2</sub>, qui lui-même donne naissance à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est plus probable aux basses températures. La comparaison des données issues de ce schéma réactionnel avec celles mesurées expérimentalement montre que ce modèle est loin de représenter l'oxydation réelle du méthanol. De l'autre côté, le schéma cinétique « B », formé de toutes les réactions comprises dans le schéma « A » plus cinq nouvelles réactions mettant en jeu le radical methoxy (CH<sub>3</sub>O), présente une grande amélioration, par rapport au schéma « A », dans l'interprétation des profils expérimentaux mais reste tous de même insatisfaisant.

Le schéma cinétique « A » implique toutes les réactions et les valeurs numériques des coefficients de vitesse données au tableau II.8. Les coefficients de vitesse des réactions 1-23 dans le tableau II.8 ont été utilisés extensivement dans les modèles cinétiques de flamme par Dixon-Lewis et ses collaborateurs, et validés par rapport à plusieurs études expérimentales. Les réactions 2 et 14 sont particulièrement importantes. Les réactions 24-29 sont celles de CH<sub>3</sub>OH et CH<sub>2</sub>OH dont les constantes de vitesse ont été soit mesurées expérimentalement [67,70] ou obtenues par modélisation [68,30,14].

Tableau II.8 : Schéma cinétique « A » selon Bradley et al. [74].

| N° | Réaction  | A (cm-mol-s <sup>-1</sup> )                              | n                      | E <sub>a</sub> (cal/mol) |     |
|----|---|--|------------------------|--------------------------|-----|
| 1  | OH + H <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O + H  | 1.1 × 10 <sup>9</sup>                                    | 1.3                    | 1825                     |     |
| 2  | H + O <sub>2</sub> ↔ OH + O   | 1.8 × 10 <sup>14</sup>                                   | 0.0                    | 8450                     |     |
| 3  | O + H <sub>2</sub> ↔ OH + H   | 1.8 × 10 <sup>5</sup>                                    | 2.5                    | 3300                     |     |
| 4  | H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>  | 2.8 × 10 <sup>18</sup>                                   | -0.86                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>  | 3.75 × 10 <sup>20</sup>                                  | -1.72                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>  | 3.0 × 10 <sup>20</sup>                                   | -1.72                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O  | 9.4 × 10 <sup>18</sup>                                   | -0.76                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + CO ↔ HO <sub>2</sub> + CO  | 2.1 × 10 <sup>18</sup>                                   | -0.86                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>  | 4.1 × 10 <sup>18</sup>                                   | -0.86                  | 0.0                      |     |
|    | H + O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH ↔ HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH  | 5.6 × 10 <sup>18</sup>                                   | -0.86                  | 0.0                      |     |
|    | 5   | H + HO <sub>2</sub> ↔ OH + OH                            | 2.2 × 10 <sup>14</sup> | 0.0                      | 710 |
|    | 6   | H + HO <sub>2</sub> ↔ O + H <sub>2</sub> O               | 5 × 10 <sup>12</sup>   | 0.0                      | 710 |
| 7  | H + HO <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>   | 2.16 × 10 <sup>13</sup>                                  | 0.0                    | 280                      |     |
| 8  | OH + HO <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>  | 1.8 × 10 <sup>13</sup>                                   | 0.0                    | 0.0                      |     |
| 9  | O + HO <sub>2</sub> ↔ OH + O <sub>2</sub>   | 2 × 10 <sup>13</sup>                                     | 0.0                    | 0.0                      |     |
| 10 | H + H + H <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>  | 9.2 × 10 <sup>16</sup>                                   | -0.6                   | 0.0                      |     |
|    | H + H + N <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>  | 1.0 × 10 <sup>18</sup>                                   | -1.0                   | 0.0                      |     |
|    | H + H + O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>  | 1.0 × 10 <sup>18</sup>                                   | -1.0                   | 0.0                      |     |
|    | H + H + H <sub>2</sub> O ↔ H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O  | 6.0 × 10 <sup>19</sup>                                   | -1.25                  | 0.0                      |     |
|    | H + H + CO ↔ H <sub>2</sub> + CO  | 1.0 × 10 <sup>18</sup>                                   | -1.0                   | 0.0                      |     |
|    | H + H + CO <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>  | 5.49 × 10 <sup>20</sup>                                  | -2.0                   | 0.0                      |     |
|    | H + H + CH <sub>3</sub> OH ↔ H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH  | 5.49 × 10 <sup>20</sup>                                  | -2.0                   | 0.0                      |     |
| 11 | H + OH + M ↔ M + H <sub>2</sub> O   | 1.6 × 10 <sup>22</sup>                                   | -2.0                   | 0.0                      |     |
|    | M = H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH<br>M = H <sub>2</sub> O | 8 × 10 <sup>22</sup>                                     | -2.0                   | 0.0                      |     |
| 12 | H + O + M ↔ OH + M  | 6.2 × 10 <sup>16</sup>                                   | -0.6                   | 0.0                      |     |
|    | M = H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH<br>M = H <sub>2</sub> O | 3.1 × 10 <sup>17</sup>                                   | -0.6                   | 0.0                      |     |
| 13 | OH + OH ↔ O + H <sub>2</sub> O  | K <sub>19</sub> = exp(27.1 + 1.5 × 10 <sup>-3</sup> × T) |                        |                          |     |
| 14 | OH + CO ↔ CO <sub>2</sub> + H   | 1.5 × 10 <sup>7</sup>                                    | 1.3                    | 385                      |     |
| 15 | O + CO + M ↔ CO <sub>2</sub> + M  | 5.4 × 10 <sup>15</sup>                                   | 0.0                    | 2300                     |     |
|    | M = H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O       |  |                        |                          |     |
| 16 | H + CO + M ↔ CHO + M  | 5 × 10 <sup>14</sup>                                     | 0.0                    | 755                      |     |
|    | M = H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O       |  |                        |                          |     |

Tableau II.8 (suite)

| N° | Réaction   | A (cm-mol-s <sup>-1</sup> ) | n    | E(cal/mol) |
|----|--|-----------------------------|------|------------|
| 17 | CHO + O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + CO  | 3.3×10 <sup>13</sup>        | -0.4 | 0.0        |
| 18 | CHO + H ↔ H <sub>2</sub> + CO  | 1.2×10 <sup>14</sup>        | 0.0  | 0.0        |
| 19 | CHO + OH ↔ H <sub>2</sub> O + CO   | 1×10 <sup>14</sup>          | 0.0  | 0.0        |
| 20 | CHO + O ↔ OH + CO  | 3×10 <sup>13</sup>          | 0.0  | 0.0        |
| 21 | CH <sub>2</sub> O + H ↔ CHO + H <sub>2</sub>   | 1×10 <sup>4</sup>           | 3.0  | 700        |
| 22 | CH <sub>2</sub> O + OH ↔ CHO + H <sub>2</sub> O  | 3×10 <sup>13</sup>          | 0.0  | 600        |
| 23 | CH <sub>2</sub> O + O ↔ CHO + OH   | 1.8×10 <sup>13</sup>        | 0.0  | 1540       |
| 24 | CH <sub>3</sub> OH + OH ↔ CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O  | 2 ×10 <sup>13</sup>         | 0.0  | 854        |
| 25 | CH <sub>3</sub> OH + O ↔ CH <sub>2</sub> OH + OH   | 2 ×10 <sup>13</sup>         | 0.0  | 2357       |
| 26 | CH <sub>3</sub> OH + H ↔ CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>   | 2 ×10 <sup>13</sup>         | 0.0  | 3067       |
| 27 | CH <sub>2</sub> OH + H ↔ H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O  | 2 ×10 <sup>14</sup>         | 0.0  | 0.0        |
| 28 | CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> ↔ CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>  | 1 ×10 <sup>14</sup>         | 0.0  | 3019       |
| 29 | CH <sub>2</sub> OH + M ↔ CH <sub>2</sub> O + H + M   | 5 ×10 <sup>14</sup>         | 0.0  | 12642      |
|    | M= H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O |                             |      |            |

### 2.2.2.5. Modèle de Egolfopoulos

Un travail plus récent visant à écrire un mécanisme complet de l'oxydation du méthanol a été basée principalement sur des mesures de la vitesse de combustion dans la flamme laminaire prémélangée « méthanol-air » englobant une grande gamme de températures et de pressions initiales [70]. Une concordance excellente a été atteinte pour la vitesse de combustion et l'ensemble des données issus du réacteur continu à pression atmosphérique [78]. La concordance avec les expériences de Bowman concernant les mesures de délai d'allumage dans les tubes à choc [83] était moins satisfaisante, et seulement un petit sous ensemble de données a été rapporté. Les profils des concentrations des espèces issues de la modélisation de ce modèle ont été comparés avec ceux donnés par les expériences de flamme laminaire de Vandooren et Van Tiggelen [66,70], de Pauwels et ses collaborateurs [73], ainsi qu'avec ceux de Bradley [74]. Cependant la technique de calcul n'était pas mentionnée ce qui rend le jugement de l'exactitude et la performance de ce modèle à reproduire les flammes laminaires très difficile.

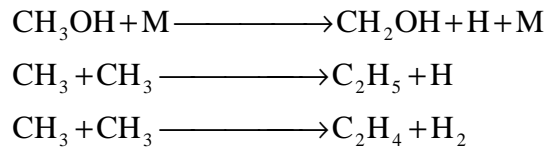
Malheureusement, les produits de la réaction CH<sub>3</sub> + OH ont été incorrectement assignés comme étant ceux de la réaction CH<sub>2</sub>OH + H [84] ce qui a induit le fait que le coefficient résultant de la constante de vitesse de la réaction inverse est plus important que celui réellement observé, ce qui affecte significativement les résultats calculés. Avec le chemin

réactionnel proposé, le mécanisme calcule des vitesses de combustion en désaccord avec les mesures expérimentales trouvées par les auteurs. L'erreur sur accentue aussi l'importance relative de la chimie des espèces en C<sub>2</sub> due à la vitesse de production plus élevée de CH<sub>3</sub> et altère la sensibilité des calculs du rapport de branchement de la réaction :



#### **2.2.2.6. Modèle de Cribb, Dove et Yamazaki (CDY)**

Le point de départ pour l'élaboration du Modèle de Cribb, Dove et Yamazaki [85] était le modèle proposé par Westbrook et Dryer pour l'oxydation du méthanol incluant aussi quelques réactions élémentaires de pyrolyse [76]. Cependant, la confrontation des résultats simulés avec ceux mesurés a permis aux auteurs de réduire le modèle initial, en éliminant les réactions qui n'ont pratiquement aucun effet sur les profils de fractions molaires des espèces CH<sub>3</sub>O, O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>, CH et CO<sub>2</sub> et en ajoutant les trois réactions suivantes :



Le nouveau modèle comprend alors 18 espèces et 24 réactions dont la majorité ont des constantes de vitesse issues du travail de Warnatz [86] à l'exception de la réaction CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>OH + CH<sub>4</sub> pour laquelle les auteurs ont utilisé la valeur proposée par Spindler et Wagner [87]. La simulation des résultats issus de l'étude de tube à choc a montré que le modèle proposé décrit d'une façon satisfaisante la cinétique de la pyrolyse du méthanol mais il n'arrive pas à refléter les mesures pour les températures élevées (Figure II.22)

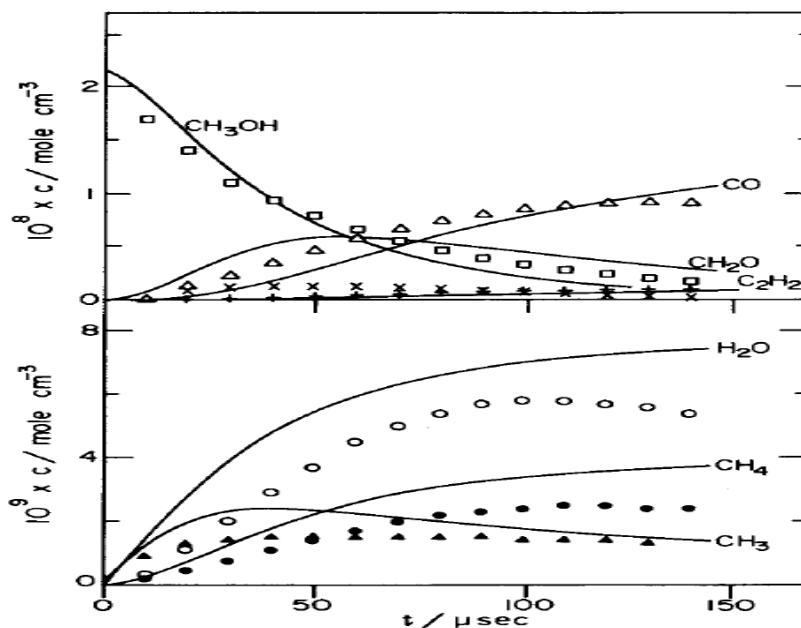


Figure II.22: Comparaison des données du modèle (CDY) avec les mesures du tube à choc [85].

### 2.2.2.7. Modèle de Grotheer

Malgré qu'il ne soit pas considéré comme un mécanisme complet, le modèle de Grotheer et ses collaborateurs [88] a été appliqué pour le calcul des vitesses de combustion des flammes laminaires de prémélange ainsi qu'à l'étude des délais d'autoinflammation dans un moteur à allumage commandé [88] où les données des vitesses de combustion issues du modèle se sont montrés en très bonne concordance avec celles mesurées expérimentalement. De l'autre côté, les coefficients de gradient de sensibilité pour la vitesse de combustion ont permis d'identifier un nombre de réactions importantes, y compris  $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{produit}$  et la décomposition du radical hydroxyméthyle. En plus, les auteurs ont pu identifier que le rapport de branchement de la réaction  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , définie comme étant  $K_{\text{CH}_2\text{OH}} / K_{\text{total}}$ , est un paramètre très important dans le calcul des vitesses de combustion dans la flamme « méthanol-oxygène ». La valeur choisie pour ce rapport afin de donner une concordance optimale avec les mesures est de 0.85. Plusieurs études expérimentales et théoriques indépendantes de la réaction d'abstraction de OH, indiquent une contribution croissante du chemin réactionnel du radical méthoxy avec l'augmentation de température, où le rapport de branchement s'approche de 0.5 pour une température supérieure à 865K.

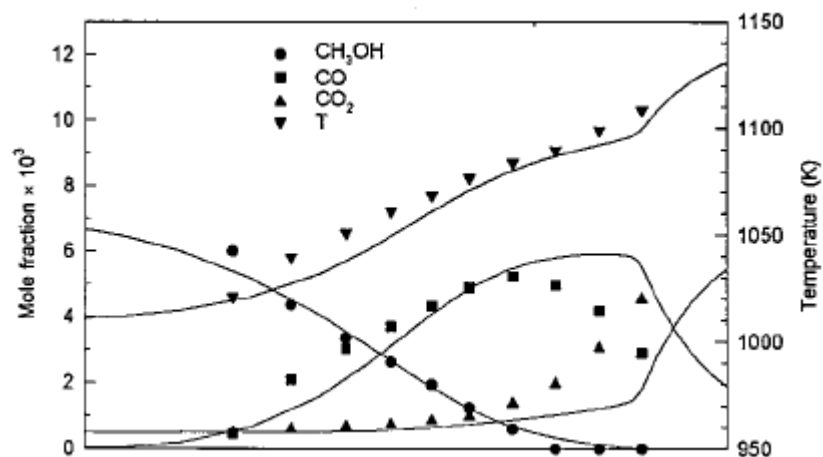
### 2.2.2.8. Modèle de Held et Dryer

Held et Dryer [89] ont récemment développé un mécanisme complet pour l'oxydation du méthanol dans les tubes à choc, les réacteurs ouverts, les réacteurs statiques, et les flammes laminaires prémélangées. Le mécanisme cinétique détaillé, développé initialement par

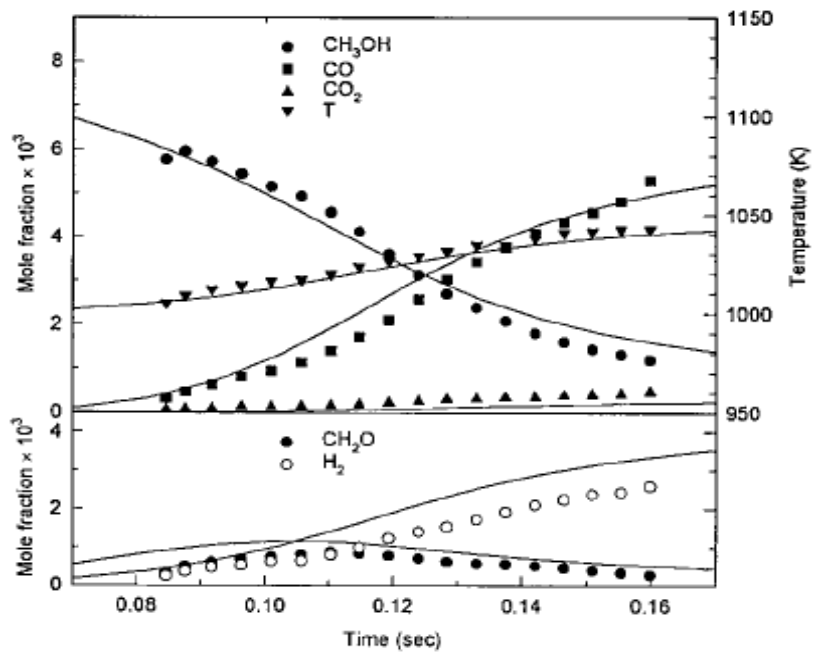
comparaison aux données issues du réacteur ouvert à basses et intermédiaires températures (<1100K), a été ensuite étendu par comparaison aux données issues du tube à choc, de la vitesse de combustion, et du réacteur statique. Le chemin réactionnel et l'analyse de sensibilité ont été utilisés pour identifier les canaux contrôlant la réaction et les constantes de vitesse, et pour indiquer les réactions qui nécessitent une étude plus approfondie. Le modèle comprend les sous mécanismes de CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, de CH<sub>2</sub>O, de CH<sub>3</sub>OH, de CH<sub>3</sub>O/CH<sub>2</sub>OH ainsi que les réactions de formations de l'acide formique et du 1,2-ethanediol (éthylène glycole) (espèces mineures) et un simple sous mécanisme des espèces en C<sub>2</sub>. Ce modèle est composé de 40 espèces mises en jeu dans 95 réactions.

**2.2.2.8.1. Validation dans les conditions du réacteur ouvert**

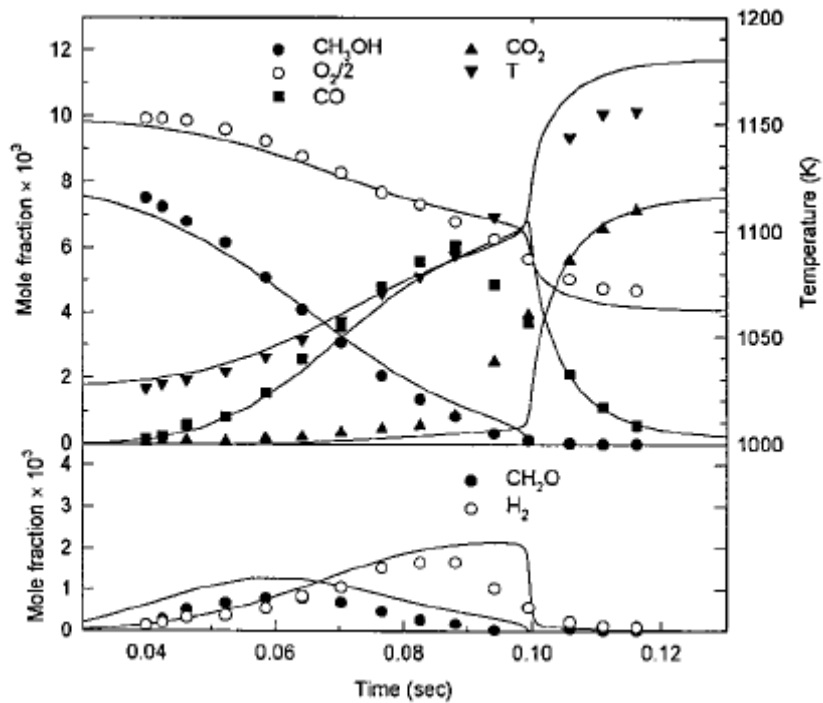
Dans un premier temps, Held et Dryer [89] ont validé leur modèle sur les données issues des expériences d'Aronowitz et al. [90] ainsi que sur celles de Norton et Dryer [33] menées dans des réacteurs ouverts, les résultats trouvés montrent un très bon accord entre les données de la modélisation et ceux de l'expérience (voir Figures II.23-II.28). De l'autre côté, l'analyse de sensibilité a montré que, dans les conditions du réacteur ouvert, le méthanol est majoritairement consommé par le biais des réactions : CH<sub>3</sub>OH + X = CH<sub>2</sub>OH + X, (X = OH, H) et que le radical hydroperoxyl joue un grand rôle dans la vitesse globale de la réaction malgré que sa contribution dans la destruction du méthanol n'est pas vraiment significative. Aussi, il a été prouvé que la vitesse de la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène est très élevée ce qui laisse dire que sa formation est la réaction qui contrôle tout le processus.



**Figure II.23:** Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences d'Aronowitz et al. [90]; dans le réacteur ouvert. CH<sub>3</sub>OH/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, X<sub>CH<sub>3</sub>OH,i</sub> = 0.00690, T<sub>i</sub> = 1010 K, p = 1 atm, et Φ = 0.051.



**Figure II.24:** Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences d'Aronowitz et al. [90]; dans le réacteur ouvert.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH},i} = 0.00735$ ,  $T_i = 1000 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 1.60$ .



**Figure II.25:** Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer [33];  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH},i} = 0.00779$ ,  $T_i = 1027 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 0.59$ .

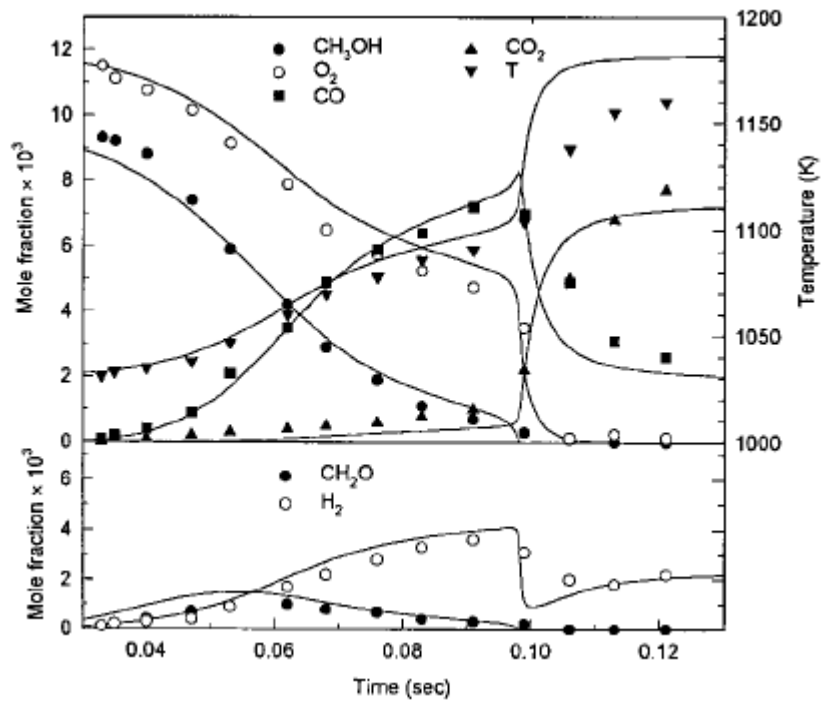


Figure II.26: Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer [33];  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH},i} = 0.00943$ ,  $T_i = 1030 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 1.22$ .

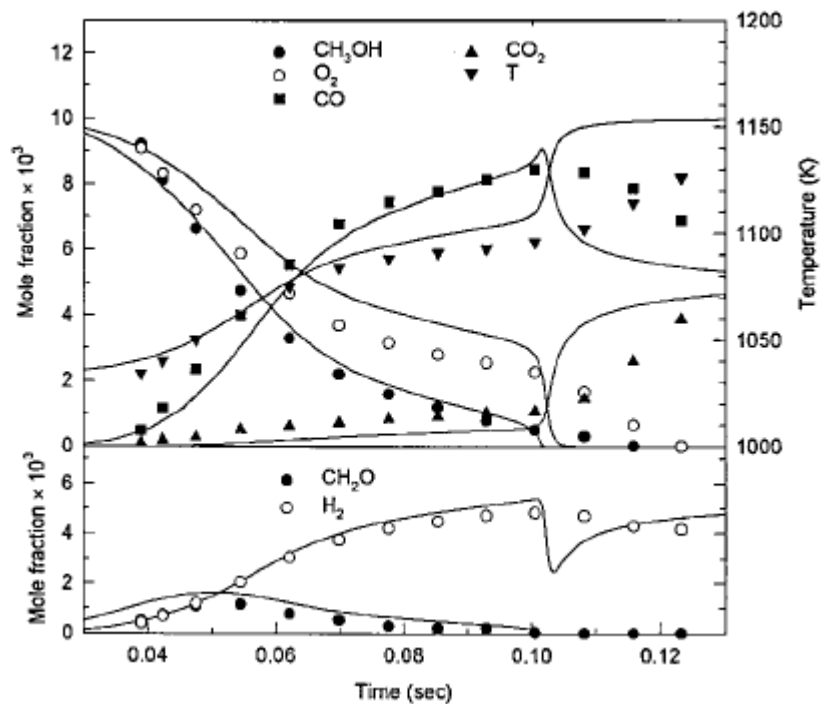


Figure II.27: Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer [33];  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH},i} = 0.0101$ ,  $T_i = 1034 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 1.58$ .

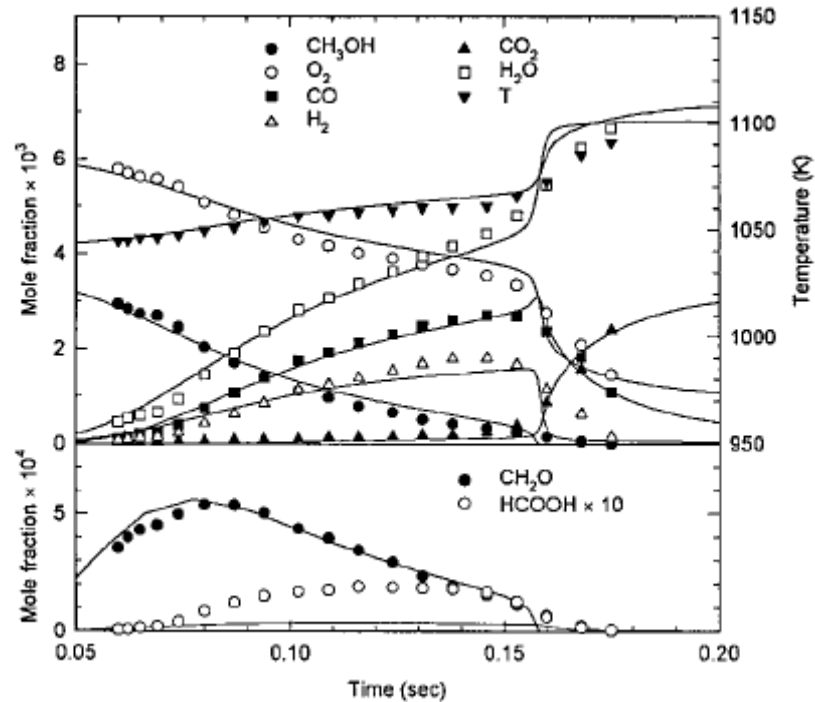


Figure II.28 : Profils des fractions molaires et de la température pour les expériences de Norton et Dryer [33];  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $X_{\text{CH}_3\text{OH},i} = 0.00344$ ,  $T_i = 1043 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ , et  $\Phi = 0.86$ .

#### 2.2.2.8.2. Validation dans les conditions du tube à choc

Dans un second temps, Held et Dryer ont utilisé les mesures de Bowman [83] effectuées dans un tube à choc et dont les valeurs trouvés corrélait très bien avec l'expression :  $\tau_{\text{CO} \times \text{O}} C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.1} = 2.1 \times 10^{-13} \exp(151 \text{ kJ} / \text{RT}) \text{ sec.} (\text{mole} / \text{cm}^3)^{0.6}$ . La validation est accomplie en transformant les données modélisées sous cette dernière forme et ensuite la comparaison des résultats des deux méthodes.

Les résultats trouvés montrent clairement que le modèle ne reflète pas d'une façon acceptable les mesures expérimentales, surtout pour les faibles températures (1550-1700 K) (Figure II.29), ce désaccord a été attribué à l'incertitude expérimentale sur la température initiale ainsi qu'aux suppositions prises en compte lors de la modélisation.

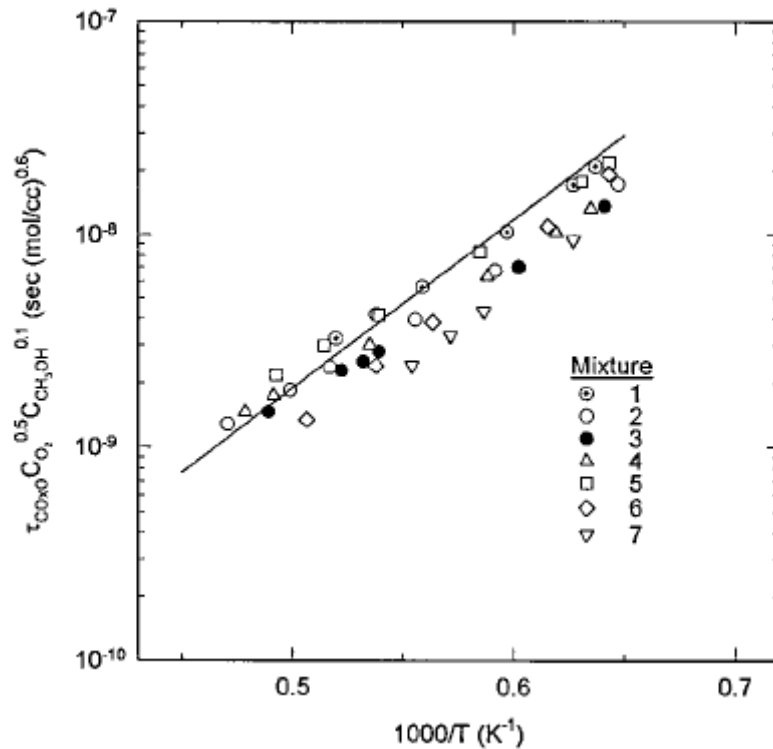


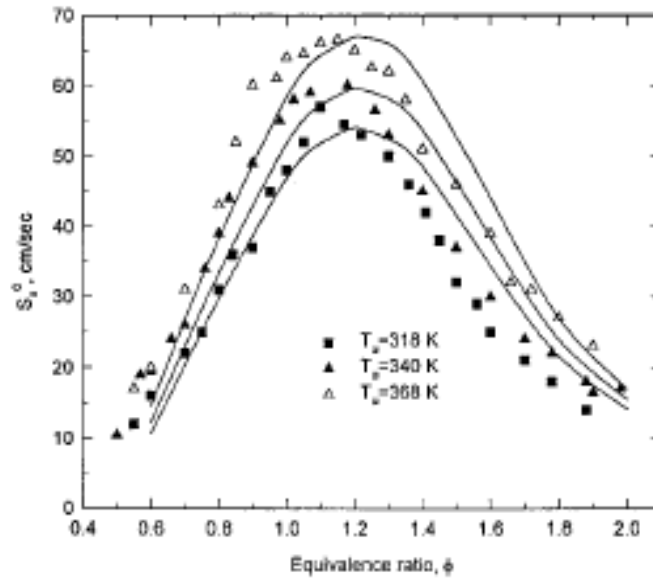
Figure II.29: Comparaison des délais d'auto -inflammation (modèle-mesures de Bowman) [83].

### 2.2.2.8.3. Validation dans les conditions de flammes

La validation sur les flammes s'effectue selon deux volets, l'étude des vitesses de combustion dans les flammes laminaire et la comparaison avec les profils des fractions molaires expérimentaux.

#### A. Validation en utilisant les vitesses de combustion

Dans ce contexte, les résultats donnés par le modèle de Held et Dryer [89] sont comparés avec ceux mesurés par Egolfopoulos et al. [90] pour trois températures initiales différentes (Figure II.30). De cette comparaison, il sort claire que les valeurs calculées pour les vitesses de combustion de la flamme laminaire de méthanol sont en très bon accord avec celles mesurées expérimentalement pour des richesses inférieures ou égales à un. Tandis que pour les richesses élevées, les valeurs données par le modèle sont approximativement 10% au-dessus de celles mesurées. La vitesse maximale de propagation calculée se produit pour une richesse de 1.2, alors que celle mesurée expérimentalement est de 1.1.

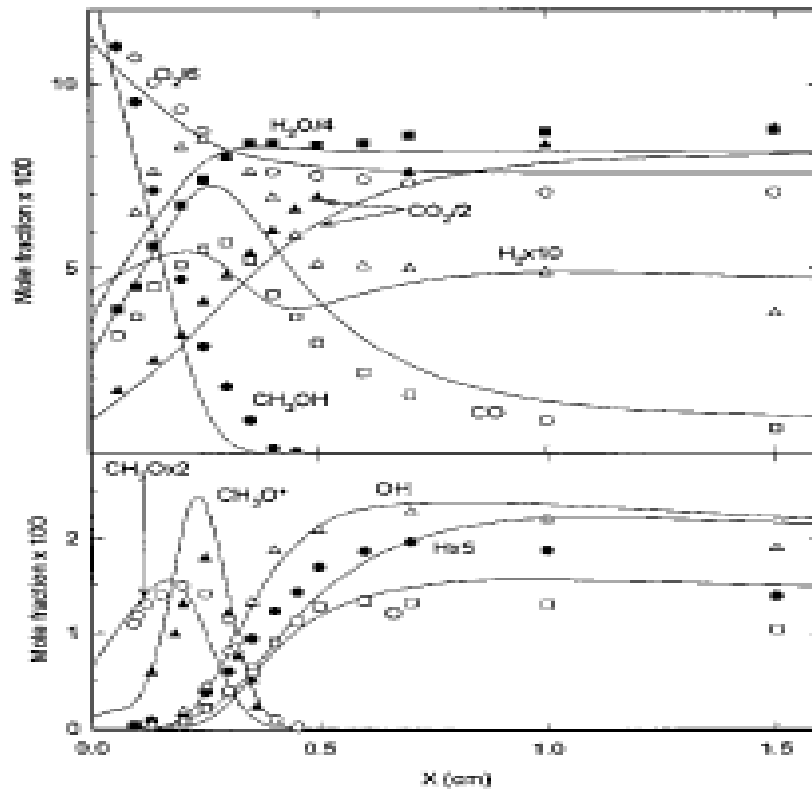


**Figure II.30:** Comparaison des vitesses de combustion calculées et mesurées de la flamme laminaire prémélangée de méthanol/air, 1atm. Données de Egolfopoulos et col. [90].

### B. Validation en utilisant les profils des fractions molaires expérimentaux

La validation du modèle, dans ce cadre, a été faite par comparaison avec les mesures de Vandooren et Van Tigglen pour la flamme II [66,70] (voir Tableau II.5 pour les conditions initiales de cette flamme). D'après les résultats de la modélisation, un certain changement spatial de profils est évident près de la surface du brûleur (Figure II.31), cet effet a été attribué au fait que la température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel dont la jonction présente un diamètre de 1 mm environ, ce qui entraîne une incertitude sur la mesure expérimentale de la température qui est imposée dans le code de calcul PREMIX. D'autre part, les réactions catalytiques qui peuvent se produire à la surface du brûleur et modifier ainsi la chimie de la flamme, ne sont pas prises en compte par le code de calcul. En plus, il a été constaté que les seuls profils d'espèces en désaccord significatif sont ceux de l'hydrogène et du radical  $\text{CH}_3\text{O}$  (somme des fractions molaires des radicaux méthoxy et d'hydroxyle de méthyle). L'analyse de sensibilité indique que la réaction de branchement  $\text{H} + \text{O}_2$  (1), la réaction d'abstraction  $\text{H}_2 + \text{OH}$  (3), et le rapport de branchement entre les produits de la réaction  $\text{HO}_2 + \text{H}$  (10 et 11) ont des influences importantes sur la fraction molaire de l'hydrogène moléculaire. Etant donné l'incertitude relative dans les constantes de vitesse pour ces réactions, le rapport de branchement de  $\text{HO}_2 + \text{H}$  apparaît une source probable de divergence.

Le profil du radical méthoxy « CH<sub>3</sub>O » est sur estimé par un facteur d'environ 2.5, ce radical est supposé l'espèce dominante dans la flamme due à sa réaction relativement lente avec l'oxygène relative à l'hydroxyle de méthyle. Le rapport de branchement de la réaction CH<sub>3</sub>OH + OH (83 et 84) induit une influence significative sur la fraction molaire de « CH<sub>3</sub>O », avec des contributions moindres des constantes de vitesse de la réaction CH<sub>3</sub>O + O<sub>2</sub> (47) et de la décomposition thermique de CH<sub>3</sub>O (42).

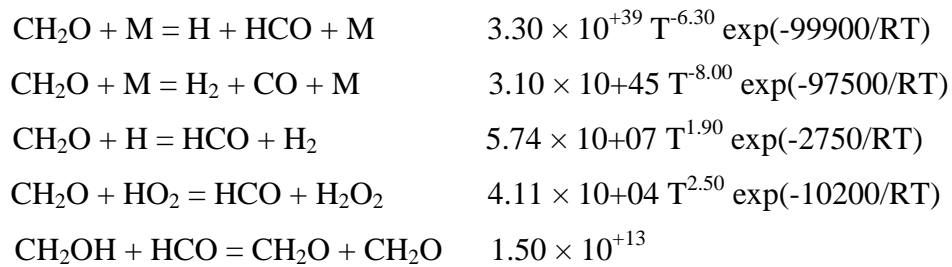


**Figure II.31:** Comparaison des profils des fractions molaires des espèces mesurées et calculés pour la flamme II de Vandooren et Van Tigglen [70].

### 2.2.2.9. Modèle de Li et ses collaborateurs

Lors du développement de leur mécanisme, Li et ses collaborateurs [91] ont utilisé le modèle de Held et Dryer [89] comme mécanisme de départ tout en modifiant quelques paramètres thermochimiques et quelques constantes de vitesses afin de refléter les données cinétiques récentes. Dans ce cadre, le sous mécanisme de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de Held et Dryer a été remplacé par celui des auteurs qui a été déjà validé dans un large intervalle de conditions pratiques [92]. En outre, la chaleur de formation du radical OH a été prise selon les recommandations de Ruscic et al. [93], qui sont en très bon accord avec des mesures expérimentales récentes [94]. En plus de la révision associée aux composants du sous mécanisme H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, les auteurs ont effectué plusieurs autres modifications dans le mécanisme de

base. Les propriétés thermochimiques du radical  $\text{CH}_2\text{OH}$ , incluant l'enthalpie de formation, l'entropie standard et la capacité calorifique à différentes températures, ont été mises à jour selon les recommandations de Johnson et Hudgens [95] et écrites sous formes d'un polynôme à 14 coefficients. La réaction  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ , qui est une réaction très importante dans la modélisation de la combustion, du moment qu'elle présente le chemin principal de la conversion de CO vers  $\text{CO}_2$ , a été considérée comme une réaction dépendante de la pression et sa constante de vitesse a été obtenue en ajustant toutes les mesures expérimentales disponibles dans la littérature par le biais de la méthode des moindres carrés et l'expression obtenue est  $k = 2.23 \times 10^{+05} T^{1.90} \exp(+1160/RT)$ . En outre, les deux réactions mettant en jeu le radical formyle  $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  et  $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$  ont été elles aussi révisées, la constante de vitesse de la première réaction a été calculée en utilisant la méthode des moindres carrés ( $k = 4.75 \times 10^{+11} T^{0.70} \exp(-14900/RT)$ ), tandis que celle de la seconde réaction a été basée sur les travaux de Timonen et al. [96] et a pour expression  $k = 7.58 \times 10^{+12} \exp(-4100/RT)$ . En plus de la modification des constantes de vitesses des réactions citées ci-dessus, d'autres réactions importantes pour le système  $\text{CH}_2\text{O}/\text{O}_2$  ont été mises à jour en se basant sur des vitesses récentes:



Le modèle ainsi obtenu comprend 18 espèces mises en jeu dans 84 réactions réversibles. Ce modèle a été validé en utilisant les mesures expérimentales, réalisées dans un réacteur ouvert, par Aronowitz et ses collaborateurs [14]. La comparaison du modèle avec l'expérience montre clairement que ce modèle est plus performant que le mécanisme original dans l'interprétation des résultats du réacteur ouvert (Figure II.32). Cependant aucune comparaison pour les flammes n'a été faite.

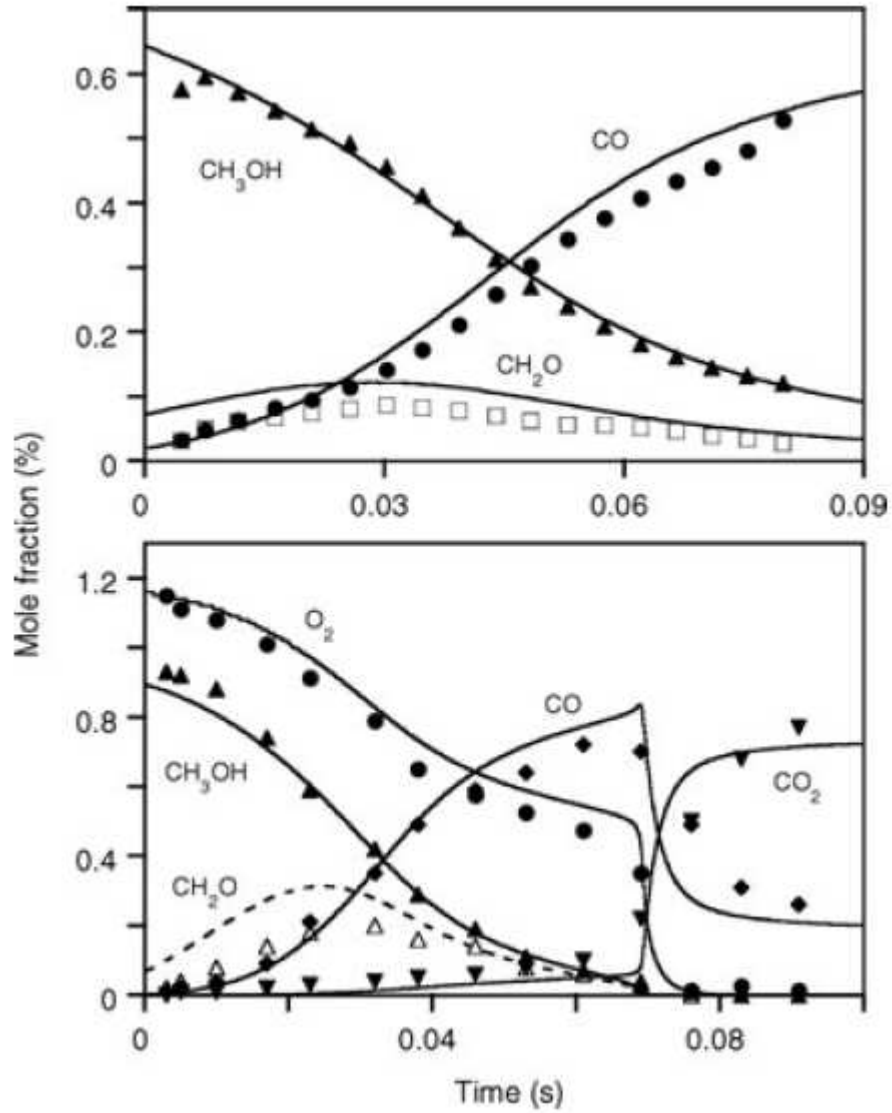


Figure II.32 : Comparaison des profils modèle-expérience d' Aronowitz [14].

## Références bibliographiques

- [1] TC. Lin et MR. Chao, *Sci. Total Environ.*, 284 (2002) 61.
- [2] W. Heinrich, KJ .Marquardt et AJ. Schaefer, SAE paper No. 861581, (1986) 998.
- [3] E. Poitrat, Biocarburant, Technique de l'ingénieur, traité Génie énergétique, France, 2009, BE 8 550.
- [4] J.F. Griffiths, B.F. Gray et P. Gray, *Proc. Comb. Inst.*, 13 (1971) 239.
- [5] J.F. Griffiths, P.G. Felton et P. Gray, *Proc. Comb. Inst.*, 14 (1973) 454.
- [6] R. Fort et C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. London A*, 129 (1930) 284.
- [7] W. A. Bone et J. B. Gardner, *Proc. Roy. Soc. London A*, 297 (1936) 154.
- [8] K. M. Bell et C. F. H. Tipper, *Proc. Roy. Soc. London A*, 256 (1956) 238.
- [9] M. Cathonnet, J. C. Boettner et H. James, *J. Chim. Phys.*, 79 (1982) 475.
- [10] K. W. Aniolek et R. D. Wilk, *Energy & Fuels*, 9 (1995) 395.
- [11] P. Dagaut, J.C. Boettner et F. Gaillard, *Combust. Flame* 71 (1988) 295.
- [12] P.G. Lignola, F.P. Di Maio, A. Marzocchella et R. Mercogliano, *Proc. Comb. Inst.*, 22 (1988) 1625.
- [13] P. Gray, J. F. Griffiths et S.M. Hasko, *Proc. Roy. Soc. London A*, 369 (1984) 227.
- [14] D. Aronowitz, R. J. Santoro, F. L. Dryer et I. Glassman, *17th Symp. (Int.) Combust.*, 633 (1979).
- [15] T.S. Norton et F.L. Dryer, *Proc. Comb. Inst.*, 23 (1990) 179.
- [16] T.J. Held et F.L. Dryer, *25<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust.*, (1994) 901.
- [17] M. U. Alzueta, R. Bilbao et M. Finestra, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 724.
- [18] C. L. Rasmussen, K. H. Wassard, K. D. Johansen et P. Glarborg, *Int. J. Chem. Kin.*, 40 (2008) 423.
- [19] G. Moréac, P. Dagaut, J.F. Roesler et M. Cathonnet, *Combust. Flame*, 145 (2006) 512.
- [20] G. Dayma, K. Hadj Ali et P. Dagaut, *Proc. Comb. Inst.*, 31 (2007) 411.
- [21] J. Warnatz, Combustion Chemistry, Gardiner, W. C., Ed., Springer-Verlag, New York, 1984, Chapitre 5.
- [22] C.K. Westbrook, F.L. Prog. *Energy Combust. Sci.*, 10 (1984) 1.
- [23] S.W. Benson, H.E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NSRDS-NBS 21, US. Government Printing Office, Washington, DC, 1970.
- [24] T. Hikida, J.A. Eyre et L.M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3422.
- [25] J.J. Ahumada, J.V. Michael et D.T. Osborne, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 3136.
- [26] R.S. Timonen, E. Ratajczak et D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5325.

- [27] H. Hippler, N. Krasteva et F. Striebel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 3383.
- [28] L.N. Krasnoperov, E.N. Chesnokov, H. Stark et A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 11526.
- [29] D. Rhasa et R. Zellner, *Chem. Phys. Lett.*, 132 (1986) 474.
- [30] C.K. Westbrook et F.L. Dryer, *Comb. Sci. Tech.*, 20 (1979) 215.
- [31] A. Burcat, K. Scheller, et A. Lifshitz, *Combust. Flame*, 16 (1971) 29.
- [32] J. Peeters et G. Mahnen, 25<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1973 p 133.
- [33] T.S. Norton et F.L. Dryer, *Combust. Sci. Technol.*, 63 (1989) 107.
- [34] J.P. Buxton et C.J.S. Simpson, *Chem. Phys. Lett.*, 128 (1986) 577.
- [35] T.K. Choudhury et M.C. Lin, *Combust. Sci. Technol.*, 64 (1989) 19.
- [36] Y. Hidaka, T. Taniguchi, T. Kamesawa, H. Masaoka, K. Inami et H. Kawano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25 (1993) 305.
- [37] A.M. Dean, R.L. Johnson et D.C. Steiner, *Combust. Flame*, 37 (1980) 41.
- [38] L.O. de Guertechin, J. Vandooren et P.J. Van Tiggelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 92 (1983) 663.
- [39] S. Hochgreb et F.L. Dryer, *Combust. Flame*, 91 (1992) 257.
- [40] B. Eiteneer, C.-L. Yu, M. Goldenberg et M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5196.
- [41] E.A. Irdam, J.N. Kiefer, L.B. Harding et A.F. Wagner, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25 (1993) 285.
- [42] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker et J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23 (1994) 847.
- [43] W. Tsang et R.F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15 (1986) 1087.
- [44] G. Friedrichs, D.F. Davidson et R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 34 (2002) 374.
- [45] V. Vasudevan, D.F. Davidson et R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 37 (2005) 98.
- [46] B. D'Anna, V. Bakken, J.A. Beukes, C.J. Nielsen, K. Brudnik et J.T. Jodkowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 1790.
- [47] G. Friedrichs, D.F. Davidson et R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 157.
- [48] V. Vasudevan, D.F. Davidson, R.K. Hanson, C.T. Bowman et D.M. Golden, *Proc. Comb. Inst.*, 31 (2007) 175.
- [49] G. Friedrichs, J.T. Herbon, D.F. Davidson et R.K. Hanson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 5778.

- [50] J. E. Baggott, H. M. Frey, P. D. Lightfoot et R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.*, 132 (1986) 225.
- [51] J. P. Reilly, J. H. Clark, C. B. Moore et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 4381.
- [52] C. J. Hochanadel, T. J. Sworski et P. J. Ogren, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 231.
- [53] M. Colberg et G. Friedrichs, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 160.
- [54] R.D. Pereira, D.L. Baulch, M.J. Pilling, S.H. Robertson et G. Zeng, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 9681.
- [55] J.T. Herbon, R.K. Hanson, D.M. Golden et C.T. Bowman, *Proc. Comb. Inst.*, 30 (2005) 955.
- [56] A.W. Jasper, S.J. Klippenstein, L.B. Harding et B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 3932.
- [57] W.S. Xia, R.S. Zhu, M.C. Lin et A.M. Mebel, *Faraday Discuss.*, 119 (2001) 191.
- [58] J.F. Bott et N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23 (1991) 1017.
- [59] L.N. Krasnoperov et J.V. Michael, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 8317.
- [60] N.K. Srinivasan, M.-C. Su et J.V. Michael, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 3951.
- [61] V. Vasudevan, R.D. Cook et R.K. Hanson, C.T. Bowman, D.M. Golden, *Proc. Comb. Inst.*, 40 (2008) 488.
- [62] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, Z. Qin, *GRI-Mech 3.0*. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [63] H. Du, J.P. Hessler et P.J. Ogren, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 974.
- [64] K.Y. Choo et S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 13 (1981) 833.
- [65] R. Akrich, C. Vovelle et R. Delbourgo, *Combust. Flame*, 32 (1978) 171.
- [66] J. Vandooren, V. P. Balakhin et P. J. Van Tiggelen, *Arch. Combust.*, 1 (1981) 229.
- [67] L. L. Andersson, B. Christenson, A. Høglund, J. O. Olsson et L. G. Rosengren, *Prog. Astro. Aero.*, 95 (1984) 164.
- [68] J. O. Olsson, L. S. Karlsson et L. L. Andersson, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1458.
- [69] J.-F. Pauwels, M. Carlier et L.-R. Sochet, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 4330.
- [70] J. Vandooren et P. J. Van Tiggelen, 18<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1981) 473.
- [71] C.P. Fenimore, 12<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1969) 463.
- [72] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne et A.C. Lloyd, Evaluated Kinetic data for High temperature Reactions, Butterworth, London, 1973, Vol. 1.
- [73] J.-F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder et L.-R. Sochet, *Comb. Sci. And Tech.*, 64 (1989) 97.

- [74] D. Bradley, G.D. Lewis, S. El-Din Habik, L.K. Kwa et S. El-Cherif, *Combust. Flame*, 85(1991) 105.
- [75] L.B. Harding, S.J. Klippenstein et Y. Georgievskii, *Proc. Comb. Inst.*, 30 (2005) 985.
- [76] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, *Combust. Sci. And Tech.*, 20 (1979) 125.
- [77] T. S. Norton et F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 219.
- [78] T. S. Norton, The Combustion of Simple Alcohol Fuels, Ph.D. dissertation, Princeton University, 1989.
- [79] J.E. Dove et J. Warnatz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1040.
- [80] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin et J.A. Miller, Technical Report SAND86-8246, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1986.
- [81] G. Dixon-Lewis et S.M. Islam, 19<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1982) 283.
- [82] G. Dixon-Lewis, J. Warnatz et W. Jager, Complex Chemical Reaction Systems, mathematical Modelling And Simulation, (Eds.), Springer-Verlag: New York, 1986.
- [83] T. Bowman, *Combust. Flame*, 25 (1975) 343.
- [84] H. H. Grotheer et T. Just, *Combust. Sci. and Tech.*, 91 (1993) 15.
- [85] P.H. Cribb, J.E. Dove et S. Yamazaki, 20<sup>th</sup> Symp. (Int.) Comb., (1984) 779.
- [86] J. Warnatz, Survey of Rate Coefficients in the C/H/O System, SAND83-8606, Sandia National Laboratories, 1983.
- [87] K. Spindler et H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2.
- [88] H. S. T. Driver, R. J. Hutcheon, R. D. Lockett, G. N. Robertson, H. H. Grotheer et S. Kelm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1360.
- [89] T.J. Held et F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 30 (1998) 805.
- [90] F. N. Egolfopoulos, D. X. Du et C. K. Law, *Combust. Sci. and Tech.*, 83 (1992) 33.
- [91] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer et J.J. Scire, *Int. J. Chem. Kinet.*, 39 (2007) 109.
- [92] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov et F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 36 (2004) 565.
- [93] B. Ruscic, A.F. Wagner, L.B. Harding, R.L. Asher, D. Feller, D.A. Dixon, K.A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C. Ng, J. Liu, W. Chen et D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2727.
- [94] J.T. Herbon, R.K. Hanson, D.M. Golden et C.T. Bowman, *Proc. Combust. Inst.*, 29 (2002) 1201.
- [95] R.D. Johnson et J.W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19874.
- [96] R.S. Timonen, E. Ratajczak et D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 651.

## **Conclusion générale**

L'étude présentée dans ce mémoire constitue une contribution aux recherches consacrées à la combustion du méthanol dans les flammes laminaires. La complexité des phénomènes mis en jeu et les difficultés techniques des études expérimentales sur des configurations réelles, dans le domaine de la combustion, met en évidence l'intérêt d'une approche de modélisation. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude.

L'objectif initial de ce travail était l'élaboration d'un mécanisme cinétique détaillé qui peut décrire la combustion du méthanol dans les conditions des flammes plates laminaires de prémalange. Pour le faire trois méthodes ont été utilisées :

- La méthode 1 constituée de deux voies différentes de traitement, la première impliquant l'adoption d'un modèle de base pour la combustion du méthanol, dans notre cas, le point de départ était le modèle proposé par Timothy et ses collaborateurs ; ensuite l'ajout des réactions élémentaires des principales espèces mises en jeu dans ce mécanisme de combustion du méthanol, tandis que la seconde mettant en jeu la modification des constantes de vitesse des principaux sous mécanismes en se basant sur les mécanismes de Tan et ses collaborateurs, de Dagaut et ses collaborateurs, de celui de Zhao et ses collaborateurs et de Dove et Warnatz.
- La méthode 2 dont l'objectif est de démarrer avec un mécanisme de base bien connu (mécanisme de Timothy et ses collaborateurs) décrivant la combustion et l'oxydation du méthanol dans une large gamme de conditions expérimentales et ensuite mettre à jour les constantes de vitesse de ses principales réactions.
- La méthode 3 dont l'idée est d'utiliser le mécanisme de Tan et ses collaborateurs, proposé pour la combustion du gaz naturel dans les flammes de prémélange, comme modèle de base ensuite éliminer les réactions jugées inutiles, puis mettre à jour et ajouter quelques réactions jugées indispensables pour l'oxydation du méthanol.

Dans toutes ces approches, la comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les mesures expérimentales de Vandooren et Van Tigglen permet de tester les mécanismes postulés. Lorsque l'accord modélisation-expérience est satisfaisant, le mécanisme est alors validé. Dans le cas contraire, les désaccords observés permettent d'optimiser et d'affiner le schéma cinétique.

Les résultats trouvés ont révélé qu'aucune amélioration, dans le mécanisme de base, n'a été observée en utilisant les deux voies de la méthode 1, tandis qu'une très légère amélioration et pour certaines espèces seulement a été obtenue en utilisant la méthode 2. Au contraire, la

méthode 3 a permis l'obtention de modèles donnant des meilleures concordances avec les résultats de mesures et cela quelque soit l'espèce, réactif, produit ou espèce intermédiaire.

D'après les résultats trouvés, il n'en demeure pas moins qu'entre les différents modèles cinétiques postulés, le Modèle III-4, obtenu par l'élimination des réactions de toutes les espèces en C<sub>2</sub> du modèle de base (modèle de Tan et ses collaborateurs), la mise à jour de deux réactions mettant en jeu les espèces CH<sub>2</sub>O, OH, HCO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH et CH<sub>3</sub>O puis l'ajout des réactions mettant en jeu les espèces H, H<sub>2</sub> et enfin l'ajout des réactions mettant en jeu les espèces OH, O, CO, est celui qui donne la meilleure concordance modélisation-expérience.

L'analyse cinétique des vitesses des réactions, basée sur le Modèle III-4 comprenant 24 espèces mises en jeu dans 96 réactions, a permis de dégager les chemins réactionnels principaux empruntés au cours de la combustion du méthanol dans la flamme laminaire de CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>. Selon cette étude l'amorçage des réactions d'oxydation du méthanol se fait par arrachement d'un radical hydroxyle, par l'oxygène ou par l'hydrogène atomique. La première réaction est la voie principale de la consommation du méthanol (contribution de 61.36%), elle conduit principalement à la formation du radical méthoxy CH<sub>3</sub>O, alors que l'autre isomère, l'hydroxyle de méthyle « CH<sub>2</sub>OH », est essentiellement produit via la deuxième réaction dont la contribution dans la consommation du méthanol atteint 18.58%. De l'autre côté, la réaction du méthanol avec l'oxygène atomique admet une contribution de 12.44% dans la consommation de l'hydrocarbure et donne naissance au radical hydroxyle «OH», tandis que l'attaque du méthanol par l'hydrogène atomique représente la réaction ayant la plus faible contribution dans la dégradation thermique du méthanol (7.59%), elle engendre la formation de CH<sub>2</sub>OH et de l'hydrogène moléculaire.

Enfin, on peut dire que la voie que nous avons retenue comme un éventuel moyen d'étude de la cinétique de la combustion du méthanol dans les conditions des flammes plates laminaire de prémélange est promotrice. En effet, pour le modèle retenu, on a pu déterminer les principaux chemins réactionnels de combustion de l'hydrocarbure en question ce qui donne l'opportunité de comprendre l'effet de l'ajout de ce produit oxygéné sur la diminution de la pollution engendrée par les carburants usuels de transport.

## Résumé

De nos jours les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme des alternatives aux carburants classiques pour le transport. Parmi eux, le méthanol est intéressant comme l'un des plus simples molécules de carburant contenant l'oxygène. Utilisé comme additif oxygéné aux essences, il a été démontré depuis longtemps qu'il est l'un des combustibles de substitution prometteurs pour les moteurs à allumage par étincelle; il est donc un alternatif attrayant aux carburants traditionnels de transport. Malgré ces avantages, la cinétique du méthanol a été relativement peu étudiée jusqu'ici.

La science de la simulation et de la modélisation est actuellement développée pour pouvoir jouer un rôle principal dans chaque domaine de la science et l'ingénierie, en particulier, la modélisation de la combustion qui est considérée comme une partie essentielle dans la recherche dans le domaine de combustion.

Dans ce travail, nous avons utilisé la modélisation pour élaborer un mécanisme cinétique détaillé qui peut décrire la combustion du méthanol dans les conditions des flammes plates laminaires de prémalange. Les modèles postulés ont été ensuite validés en se basant sur les résultats expérimentaux de Vandooren et Van Tigglen pour la flamme II ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ). Il a été trouvé que le Modèle III-4 est de loin le modèle qui donne la meilleure concordance modélisation-expérience.

**Mots clés: combustion, méthanol, pollution, carburant, modélisation, PREMIX.**

\*\*\*\*\*

Vandooren et Van Tigglen

III-4

( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ) II

**PREMIX**

:

\*\*\*\*\*

## Abstract

Nowadays oxygenated hydrocarbons are regarded as alternatives to the traditional traffic fuels. Among them, methanol is interesting as one of the simplest oxygen-containing fuel molecules. Used as an oxygenated additive to gasolines, it was for a long time shown that it can be one of the promising substitution fuels for spark ignition engines; it is thus a good candidate for the replacement of the traditional traffic fuels. In spite of these advantages, the methanol high temperature kinetics have been relatively little studied so far.

Currently, simulation and modeling science has reached a high level of development so as it can be able to play a main role in each field of science and engineering; in particular, the combustion modeling, which is regarded as an essential tool in the combustion field research.

In this work, we used modeling in order to develop a detailed kinetic mechanism which can describe the methanol combustion under laminar premixed flames conditions. The postulated models were then validated against Vandooren and Van Tigglen experimental data for flame II ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ ). It was found that Model III-4 is by far the model which gives the best agreement modeling-experiment.

**Key words: combustion, methanol, pollution, fuel, modeling, PREMIX.**





---

II

Vandooren et Van Tigglen

III-4

(CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>)

**PREMIX**

:



**Table des matières**

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b> .....  | 01 |
| <b>Chapitre I: Notions de combustion</b>  |    |
| <b>1. Introduction</b> .....  | 04 |
| <b>2. Aspects généraux de la combustion</b> .....   | 04 |
| 2.1. Phénomènes et définitions.....   | 04 |
| 2.2. Les combustibles.....  | 06 |
| 2.2.1. Le charbon.....  | 06 |
| 2.2.2. Le pétrole.....  | 06 |
| 2.2.3. Le gaz naturel.....  | 06 |
| 2.2.4. Le gaz de pétrole liquéfié.....  | 07 |
| 2.2.5. L'hydrogène.....   | 07 |
| 2.2.6. Les biocarburants.....   | 07 |
| 2.3. Propriétés.....  | 07 |
| 2.3.1. Température d'inflammation.....  | 07 |
| 2.3.2. Pouvoir calorifique.....   | 08 |
| 2.4. Caractérisations d'un mélange combustible-comburant.....   | 09 |
| 2.4.1. Richesse.....  | 09 |
| 2.4.2. Combustion rapide.....   | 09 |
| 2.4.3. Combustion lente.....  | 10 |
| 2.4.4. Combustion complète (riche).....   | 10 |
| 2.4.5. Combustion incomplète.....   | 10 |
| 2.4.6. Combustion complète avec excès d'air.....  | 10 |
| 2.4.7. Combustion incomplète avec excès d'air.....  | 11 |
| 2.4.8. Combustion chaude.....   | 11 |
| 2.4.9. Combustion stoechiométrique.....   | 11 |
| 2.4.10. Combustion étagée.....  | 11 |
| 2.5. Thermodynamique et cinétique de la combustion.....   | 11 |
| 2.5.1. Aspects thermodynamiques de la combustion.....   | 12 |
| 2.5.2. Aspects cinétiques de la combustion.....   | 13 |
| <b>3.Flammes</b> .....  | 15 |
| 3.1. Classification des flammes.....  | 16 |
| 3.2. Flammes plates, laminaires et prémélangées.....  | 21 |
| 3.2.1. Caractéristiques.....  | 21 |
| 3.2.2. Structure.....   | 21 |
| <b>4. Modélisation des flammes</b> .....  | 23 |
| 4.1. Généralités et objectifs.....  | 23 |
| 4.2. Les différents types de mécanismes.....  | 24 |
| 4.2.1. Mécanismes détaillés.....  | 25 |
| 4.2.2. Mécanismes réduits.....  | 26 |
| 4.2.3. Mécanismes quasi-globaux et globaux.....   | 25 |
| 4.3. Procédure schématique de mise au point d'un mécanisme chimique détaillé<br>pour la modélisation des flammes..... | 26 |
| 4.4. Théorie des flammes de prémélange laminaires et<br>monodimensionnelles.....                                      | 26 |
| 4.4.1.1. Conservation de la masse.....  | 27 |
| 4.4.1.2. Conservation de l'énergie.....   | 27 |

|   |            |
|---|------------|
| 4.4.2. Profil des températures et constantes de vitesse.....  | 29         |
| 4.5. Utilisation de la bibliothèque de calcul CHEMKIN.....  | 30         |
| 4.5.1. Format des données cinétiques.....   | 30         |
| 4.5.2. Format des données thermochimiques.....  | 31         |
| 4.5.3. Structure de CHEMKIN.....  | 31         |
| 4.5.3.1. L'interpréteur chimique « INTERP ».....  | 32         |
| 4.5.3.2. Le code « TRANFIT ».....   | 32         |
| 4.5.3.3. La base de données thermodynamiques.....   | 32         |
| 4.5.3.4. La base de données de transport.....   | 35         |
| 4.6. Code de calcul PREMIX.....   | 35         |
| 4.6.1. Structure de PREMIX.....   | 35         |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>37</b>  |
| <b><i>Chapitre II: Principaux travaux réalisés sur la combustion et l'oxydation du méthanol</i></b> |            |
| <b>1. Introduction.....</b>   | <b>40</b>  |
| <b>2. Principales études sur l'oxydation et la combustion du méthanol.....</b>                      | <b>40</b>  |
| 2.1. Etudes expérimentales.....   | 41         |
| 2.1.1. Expériences réalisées dans les réacteurs statiques.....                                      | 41         |
| 2.1.2. Expériences réalisées dans les réacteurs ouverts ou continus.....                            | 42         |
| 2.1.3. Expériences réalisées dans les tubes à choc.....   | 59         |
| 2.1.4. Expériences réalisées dans les flammes.....  | 68         |
| 2.2. Etudes théoriques.....   | 79         |
| 2.2.1. Etudes des réactions élémentaires principales.....   | 79         |
| 2.2.2. Développement des modèles cinétiques.....  | 80         |
| 2.2.2.1. Modèle de Westbrook et Dryer.....  | 81         |
| 2.2.2.2. Modèle de Norton et Dryer.....   | 81         |
| 2.2.2.2.1. Mécanisme d'oxydation.....   | 81         |
| 2.2.2.2.2. Mécanisme complet de pyrolyse.....   | 81         |
| 2.2.2.3. Modèle de Dove-Warnatz.....  | 82         |
| 2.2.2.4. Modèle de Bradley.....   | 84         |
| 2.2.2.5. Modèle de Egolfopoulos.....  | 86         |
| 2.2.2.6. Modèle de Cribb, Dove et Yamazaki (CDY).....   | 87         |
| 2.2.2.7. Modèle de Grotheer.....  | 88         |
| 2.2.2.8. Modèle de Held et Dryer.....   | 88         |
| 2.2.2.8.1. Validation dans les conditions du réacteur ouvert.....                                   | 89         |
| 2.2.2.8.2. Validation dans les conditions du tube à choc.....                                       | 92         |
| 2.2.2.8.3. Validation dans les conditions de flammes.....   | 93         |
| 2.2.2.9. Modèle de Li et ses collaborateurs.....  | 95         |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>98</b>  |
| <b><i>Chapitre III: Modélisation de la combustion du méthanol</i></b>                               |            |
| <b>1. Introduction.....</b>   | <b>103</b> |
| <b>2. Méthode I.....</b>  | <b>103</b> |
| 2.1. Modélisation par l'ajout des réactions élémentaires.....                                       | 103        |
| 2.1.1. Modèle 1.....  | 103        |
| 2.1.2. Modèles 2,3 et 4.....  | 108        |
| 2.1.3. Modèle 5.....  | 110        |
| 2.1.4. Modèle 6.....  | 113        |
| 2.1.5. Modèle 7.....  | 114        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.1.6. Modèle 8.....  | 114        |
| 2.1.7. Modèle 9.....  | 116        |
| 2.1.8. Modèle 10.....                                       | 116        |
| 2.2. Modélisation par modification des sous-mécanismes..... | 117        |
| 2.2.1. Modifications du Modèle 1.....                       | 118        |
| 2.2.1.1. Modèle 1-1.....                                    | 118        |
| 2.2.1.2. Modèle 1-2.....                                    | 120        |
| 2.2.1.3. Modèle 1-3.....                                    | 121        |
| 2.2.1.4. Modèle 1-4.....                                    | 121        |
| 2.2.2. Modifications du Modèle 2.....                       | 122        |
| 2.2.2.1. Modèle 2-1.....                                    | 122        |
| 2.2.2.2. Modèles 2-2, 2-3 et 2-4.....                       | 124        |
| 2.2.3. Modifications du Modèle 3.....                       | 125        |
| 2.2.3.1. Modèles 3-1, 3-2 et 3-3.....                       | 125        |
| 2.2.3.2. Modèle 3-4.....                                    | 126        |
| 2.2.4. Modifications du Modèle 4.....                       | 128        |
| 2.2.4.1. Modèle 4-1.....                                    | 128        |
| 2.2.4.2. Modèle 4-2.....                                    | 128        |
| 2.2.4.3. Modèles 4-3 et 4-4.....                            | 131        |
| 2.2.5. Modifications du Modèle 5.....                       | 132        |
| 2.2.5.1. Modèles 5-1 jusqu'à 5-4.....                       | 132        |
| 2.2.6. Modifications du Modèle 6.....                       | 132        |
| 2.2.6.1. Modèle 6-1.....                                    | 132        |
| 2.2.6.2. Modèle 6-2.....                                    | 133        |
| 2.2.6.3. Modèle 6-3.....                                    | 135        |
| 2.2.6.4. Modèle 6-4.....                                    | 138        |
| 2.2.7. Modifications des autres modèles.....                | 138        |
| <b>3. Méthode II.....</b>                                   | <b>139</b> |
| 3.1. Modèles II-1 et II-2.....                              | 139        |
| 3.2. Modèle II-3.....                                       | 139        |
| 3.3. Modèles II-4 jusqu'à II-7.....                         | 141        |
| <b>4. Méthode III.....</b>                                  | <b>143</b> |
| 4.1. Modèle de base.....                                    | 143        |
| 4.2. Modèle III-1.....                                      | 145        |
| 4.3. Modèle III-2.....                                      | 147        |
| 4.4. Modèle III-3.....                                      | 148        |
| 4.5. Modèle III-4.....                                      | 148        |
| 4.6. Modèle III-5.....                                      | 151        |
| 4.7. Modèles III-6 jusqu'à III-8.....                       | 152        |
| 4.8. Modèle III-9.....                                      | 152        |
| <b>5. Analyse des chemins réactionnels.....</b>             | <b>153</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                     | <b>158</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>                             | <b>161</b> |
| <b>Annexes.....</b>   | <b>163</b> |