

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**MEMOIRE**

**En vue de l'obtention**

**DU DIPLOME DE MASTER EN  
GENIE CHIMIQUE**

**ETUDE DE L'EFFET DE L'AJOUT DE  
L'ETHANOL SUR LA QUANTITE DE  
METHANE FORMEE LORS DE LA  
COMBUSTION DU BENZENE**

**Présenté par :**

**Ait Ameer Amine**

**Encadreur :**

**Pr. Rezgui Yacine**

**Promotion 2012-2013**



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**MEMOIRE**

**En vue de l'obtention**

**DU DIPLOME DE MASTER EN  
GENIE CHIMIQUE**

**ETUDE DE L'EFFET DE L'AJOUT DE  
L'ETHANOL SUR LA QUANTITE DE  
METHANE FORMEE LORS DE LA  
COMBUSTION DU BENZENE**

**Présenté par :**

**Ait Ameer Amine**

**Encadreur :**

**Pr. Rezgui Yacine**

**Promotion 2012-2013**

## *Dédicace*

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie mon travail à mes très chers, respectueux et magnifiques parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie ainsi à mon frère et ma sœur.*

*Je tiens aussi à dédier ce travail à mes amis et à tous les membres de ma famille proche sachant combien leur soutien, leur compréhension et leur bonne humeur m'ont été précieux, en contribuant à libérer mon esprit des petits soucis matériels quotidiens et en m'apportant l'énergie et l'optimisme nécessaire pour mener ce travail.*

*Le mémoire n'est pas un long fleuve tranquille et je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée à le traverser.*

*A toute personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études.*

## **REMERCIEMENTS**

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

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à*

*Mon encadreur distingué **Pr. 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.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à : **Pr. M. GUEMINI** pour ces conseils et encouragements.*

*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.*

## **Résumé**

De nos jours les hydrocarbures oxygénés sont considérés comme des alternatives aux carburants classiques pour le transport. Plus spécialement l'éthanol est intéressant comme l'un des plus simples molécules de carburant contenant l'oxygène et pouvant être obtenu par le biais de la biomasse. Il a été démontré depuis longtemps que cet alcool 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 de l'éthanol 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 de 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 quantifier l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la concentration du méthane émis lors de la combustion du benzène dans les conditions des flammes plates laminaires de prémélange.

**Mots clefs :** Ethanol, benzène, méthane, pollution, modélisation.

## ملخص

تعتبر الهيدروكربونات الاوكسجين في الوقت الحاضر كبداية للوقود التقليدي للنقل. وخاصة الإيثانول المثير للاهتمام باعتبارها واحدة من أبسط أنواع الوقود جزئيًا يحتوي على الأوكسجين والتي يمكن الحصول عليها من الكتلة الحيوية. وقد ثبت منذ فترة طويلة أن هذا الكحول هو وقود بديل واعد المحركات الانفجارية، وبالتالي بديلا جذابا لأنواع وقود النقل التقليدية. على الرغم من هذه المزايا، حركية الإيثانول تم نسبيًا و قليلا دراسته حتى الآن. يتم وضع المحاكاة والنمذجة العلم فعلا للعب دور رئيسي في كل ميدان من ميادين العلوم والهندسة، على وجه الخصوص، ووضع نماذج للاحتراق والتي تعتبر جزءا أساسيا من البحث منطقة الاحتراق. في هذا العمل قمنا بعمل نمذجة من أجل قياس تأثير الإيثانول مضافا على تركيز الميثان الصادر من احتراق البنزين في الصفحي شقة ظروف النيران خلط. **الكلمات الدالة:** الإيثانول والبنزين، وغاز الميثان، والتلوث، والنمذجة.

## **Abstract**

Nowadays oxygenated hydrocarbons are considered as alternatives to conventional fuels for transportation. Especially ethanol is interesting as one of the simplest molecule fuels containing oxygen and which could be obtained from biomass. It has long been demonstrated that this alcohol is a promising alternative fuel for spark ignition engines; and is thus an attractive alternative to traditional transportation fuels. Despite these advantages, the kinetics of ethanol has been relatively little studied so far.

The simulation and modeling science is actually developed to play a key role in every field of science and engineering, in particular, the modeling of combustion which is considered as an essential part of the combustion area research.

In this work, we used modeling in order to quantify the effect of ethanol adding on the concentration of methane issued from benzene combustion in flat laminar premixed flames conditions.

**Key words:** Ethanol, benzene, methane, pollution, modeling.



## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE 1 : LA COMBUSTION</b>	
1. Introduction .....	3
2. Définition de la combustion .....	3
3. Différents types de combustions .....	4
3.1. Combustion lente.....	6
3.2. Combustion spontanée.....	6
3.3. Combustion complète.....	6
3.4. Combustion incomplète (combustion pauvre ou avec défaut d'air).....	6
3.5. Combustion complète avec excès d'air .....	6
3.6. Combustion incomplète avec excès d'air .....	7
3.7. Combustion chaude (turbulente) .....	7
3.8. Combustion stœchiométrique.....	7
4. Caractérisation du milieu réactionnel.....	7
4.1. Formulation des réactifs .....	7
4.1.1. Combustibles .....	7
4.2. Proportions relatives entre combustible et comburant .....	10
4.2.1. Définitions .....	10
5. Phénoménologie de la combustion.....	10
5.1. Auto inflammation.....	10
5.1.1. Définition.....	10
5.1.2. Température de l'auto inflammation .....	10
5.1.3 Délai d'auto-inflammation .....	10
5.2. Propagation.....	11
5.2.1. Définition.....	11
5.2.2. Limites d'inflammabilité .....	12
5.2.3. Vitesse de déflagration .....	13
5.3. Thermodynamique et cinétique de la combustion.....	13
6. Flammes .....	13
6.1. Classification des flammes .....	13
7. Flammes plates, laminaires et prémélangées.....	16
7.1. Caractéristiques .....	16

7.1.1. Stabilisation des flammes sur brûleur.....	16
7.1.2. Structure de la flamme prémélangée .....	17
7.1.3. Température de flamme.....	20
7.1.4. Vitesse de combustion.....	20

## **CHAPITRE 2 : LA POLLUTION**

1. Introduction .....	21
2. Différents types de pollution .....	21
2.1. Pollution acoustique .....	21
2.2. Pollution atmosphérique.....	21
2.3. Pollution biologique .....	22
2.4. Pollution chimique.....	22
2.5. Pollution chronique .....	22
2.6. Pollution de l'eau .....	22
2.7. Pollution électromagnétique.....	22
2.8. Pollution industrielle .....	22
2.9. Pollution lumineuse .....	22
2.10. Pollution organique .....	23
2.11. Pollution radioactive.....	23
2.12. Pollution du sol.....	23
2.13. Pollution sonore.....	23
2.14. Pollution thermique .....	23
3. Principaux polluants .....	23
3.1. Dioxyde de carbone « CO <sub>2</sub> » .....	23
3.2. Oxydes de soufre (SO <sub>x</sub> ) .....	24
3.3. Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> ).....	24
3.4. Monoxyde de carbone .....	25
3.5. Particules solides .....	25
3.6. Hydrocarbures imbrûlés (HC) .....	25
3.7. Le méthane (CH <sub>4</sub> ).....	26
3.8. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	26
3.8.1. Généralités.....	26
3.8.2. Toxicité.....	27
4. Pollution due au trafic routier.....	27
4.1. Emission de dioxyde de carbone .....	27

4.2. Emission des imbrûlés .....	27
4.3. Emission de SO <sub>2</sub> .....	28
4.4. Emission de NO <sub>x</sub> et de N <sub>2</sub> O .....	28
4.5. Emission de polluants ayant directement un caractère dangereux pour la santé.....	29
5. Réduction de la pollution due au trafic routier .....	30
5.1. Action sur les moteurs .....	30
5.1.1. Moteurs à essence .....	31
5.1.2. Moteurs Diesel.....	31
5.2. Action sur le carburant .....	32
5.2.1. Reformulation de l'essence .....	32
5.2.2. Reformulation du gazole .....	33
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATION</b>	
1. But de la modélisation .....	35
2. Méthodologie du travail .....	35
2.1. Données expérimentales .....	35
2.1.1. Mécanismes utilisés.....	36
2.2 Conditions de l'étude.....	36
3. Code de calcul .....	37
3.1. Structure de CHEMKIN II-PREMIX.....	37
3.2. Données thermodynamiques .....	38
4. Résultats .....	39
4.1. Variation des fractions molaires .....	39
4.1.1. Variation de la quantité du carburant .....	39
4.1.2. Variation de la quantité de l'oxygène.....	40
4.1.3. Variation de la quantité du méthane .....	40
4.2. Chemin réactionnels de formation du méthane .....	41
4.2.1. Flamme du benzène .....	41
4.2.2. Flamme du benzène-éthanol.....	56
CONCLUSION GENERALE .....	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	70

## Liste des figures et des tableaux

Figure 1.1 : une première classification de la combustion, basée sur les vitesses d'oxydation .....	5
Figure 1.2 : Une deuxième classification de la combustion, basée sur l'absence ou la présence de flamme.....	5
Figure 1.3 : Les processus qui interviennent au cours de la combustion dans les cas des flammes : (a) prémélangée (b) de diffusion .....	15
Figure 1.4: Schéma d'un brûleur à flamme plate .....	17
Figure 1.5 : Structure d'une flamme laminaire prémélangée .....	19
Figure 3.1 : structure générale de CHEMKIN II-PREMIX .....	38
Figure 3.2 : variation de la quantité du carburant consommée en fonction du pourcentage de l'éthanol.....	39
Figure 3.3 : variation de la consommation de l'oxygène en fonction du pourcentage de l'éthanol.....	40
Figure 3.4 : variation de la fraction molaire du méthane en fonction de la distance de la surface du brûleur à différents pourcentages d'éthanol .....	41
Schéma 3.1: Principales espèces mises en jeu dans la formation du méthane dans le cas de la flamme du benzène pur .....	42
Schéma 3.2: Séquence des chemins réactionnels de CH <sub>3</sub> dans le cas de la flamme de benzène pur .....	44
Schéma 3.3: Séquence des chemins réactionnels de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans le cas de la flamme de benzène pur .....	47
Schéma 3.4: Séquence des chemins réactionnels de formation de C <sub>2</sub> H dans le cas de la flamme de benzène pur .....	48
Schéma 3.5: Séquence des chemins réactionnels de H <sub>2</sub> CCCCH dans le cas de 0% éthanol .....	49
Schéma 3.6: Séquence des chemins réactionnels de C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> dans le cas de 0% éthanol .....	50
Schéma 3.7: Séquence des chemins réactionnels de C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> dans le cas de 0% éthanol .....	51
Schéma 3.8: Séquence des chemins réactionnels de A <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans le cas de 0% éthanol .....	52
Schéma 3.9: Séquence des chemins réactionnels de INDENE_ dans le cas de 0% éthanol .....	52
Schéma 3.10: Séquence des chemins réactionnels de CH <sub>2</sub> O dans le cas de 0% éthanol .....	54
Schéma 3.11 : Séquence des chemins réactionnels de C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> dans le cas de 0% éthanol .....	55
Schéma 3.12: Séquence des chemins réactionnels de HCO dans le cas de 0% éthanol.....	56
Schéma 3.13: Séquence des chemins réactionnels de CH <sub>4</sub> dans le cas de 20% éthanol .....	57
Schéma 3.14: Séquence des chemins réactionnels de CH <sub>3</sub> dans le cas de 20% éthanol .....	59
Schéma 3.15: Séquence des chemins réactionnels de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> dans le cas de 20% éthanol .....	59
Schéma 3.16: Séquence des chemins réactionnels de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> dans le cas de 20% éthanol .....	62

Schéma 3.17: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{H}_2\text{CCCCH}$  dans le cas de 20% éthanol ..... 63

Schéma 3.18: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{C}_2\text{H}$  dans le cas de 20% éthanol ..... 64

Schéma 3.19: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_3\text{HCO}$  dans le cas de 20% éthanol..... 64

Schéma 3.20: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{C}_2\text{H}_3$  dans le cas de 20% éthanol ..... 65

Schéma 3.21: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{C}_3\text{H}_6$  dans le cas de 20% éthanol ..... 66

Schéma 3.22: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_2\text{O}$  dans le cas de 20% éthanol ..... 67

Schéma 3.23: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_2\text{CHCCH}_2$  dans le cas de 20% éthanol.... 68

Tableau 3.1: Paramètres des flammes utilisées pour la modélisation ..... 36

## **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

La combustion est un phénomène important puisqu'elle est utilisée comme source d'énergie principale. Le problème majeur de ce processus est la formation de polluants (CO, composés organiques volatils COV), oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, suies, ...). En effet, dans l'activité humaine, ces composés sont ceux qui prédominent dans l'environnement par les rejets de nombreux systèmes de combustion : moteurs automobiles, sidérurgie, entreprises chimiques, incendies, incinérateurs de déchets urbains...

Depuis de nombreuses années, les sociétés européennes mais également internationales tentent de réduire cette pollution de l'air et, notamment, celle engendrée par les processus de combustion qui peuvent produire des hydrocarbures aromatiques polycycliques menant finalement à la formation de la suie.

De nos jours, les principaux combustibles utilisés sont fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Pour connaître le cheminement de formation des espèces chimiques obtenues à partir du combustible initial jusqu'aux produits finaux, des études cinétiques sont effectuées par différentes techniques d'analyse. L'intérêt de telles études est de déterminer la vitesse de réaction de chaque processus chimique ainsi que la nature de ces différents composés.

Les polluants de l'air émis par l'homme résultent d'un grand nombre d'activités regroupées en 2 catégories : les sources fixes de pollutions (chaudières et foyers de combustion) et les sources mobiles (trafic automobile, avions, etc, ...).

Dans le cadre de la diminution de la pollution émise par les moteurs d'automobile, on se propose d'étudier l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la quantité du méthane émise lors de la combustion du benzène.

Le mémoire est structuré en trois parties. Une première partie (chapitre1) qui traite la combustion en donnant ses principales définitions ainsi que ses principaux types ainsi que sa phénoménologie. La deuxième partie (chapitre2) s'est focalisée sur la pollution en mettant un accent sur les types de pollution, les principaux polluants ainsi que sur la pollution due au trafic routier. La troisième partie traite, par le biais du code de calcul CHEMKIN, la modélisation de l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la combustion du benzène, la démarche de la modélisation, l'analyse des résultats obtenus, ainsi que l'analyse des chemins réactionnels.

## **CHAPITRE 1 : LA COMBUSTION**



## **1. Introduction**

La combustion est un phénomène extrêmement répandu dans la nature, et c'est grâce à elle, en majeure partie, que l'activité humaine a pu se développer et se développe encore. Dans l'antiquité et jusqu'au moyen âge, le feu était même considéré comme l'un des quatre éléments de base dont l'univers entier était constitué. C'est à dire que l'étude et la compréhension de la phénoménologie de la combustion et du feu à un intérêt tout à fait important.

Mais qu'est-ce que le feu, qu'est-ce que la combustion, qu'est-ce qu'une flamme ? Il a fallu assez longtemps, dans l'histoire de la connaissance scientifique, pour le comprendre. A l'heure actuelle, de nombreux dispositifs industriels en tirent parti, mais quelquefois leur maîtrise parfaite fait encore défaut. Ces difficultés de compréhension viennent du fait que plusieurs phénomènes physiques et chimiques assez différents interviennent conjointement, et de façon couplée, dans ce que l'on appelle le feu.

A la base de ces phénomènes, se trouve d'abord un aspect chimique : et il ne s'agit pas d'une seule réaction chimique, mais de nombreuses réactions chimiques qui ont lieu simultanément pendant les processus de combustion. Il existe différents types de réactions de combustion, dépendant essentiellement des produits réactifs mis en jeu. Le premier aspect du feu est donc un aspect chimique ; c'est celui-ci qu'on appelle maintenant plus précisément « combustion ». Le second aspect est constitué par les transferts de chaleur. En effet, les réactions chimiques mises en jeu lors de la combustion entraînent une élévation de la température du milieu, et sont elles-mêmes très sensibles à la température de ce dernier. Cela implique la possibilité d'importants transferts de chaleur, d'un point à un autre de ce milieu, qu'on appelle une flamme ; ils se font par conduction de chaleur, par rayonnement quelquefois, souvent par diffusion par des remous qu'on appelle turbulents. Ces transferts de chaleur ne jouent certaines fois qu'un rôle annexe au déroulement des réactions chimiques de la combustion ; ils leur sont quelquefois indispensables, comme par exemple dans le cas de la propagation des flammes [1].

## **2. Définition de la combustion**

La combustion est une réaction exothermique dégageant de la chaleur entre l'oxygène de l'air et certaines substances (solides, liquides ou gazeuse) dites combustibles, l'air étant le comburant.

La combustion ne peut se produire que lorsque l'on réunit trois éléments : un combustible, un comburant et une énergie d'activation. On appelle ceci le triangle de feu.

Le combustible ou réactif réducteur peut être :

Un gaz (butane, propane, gaz de ville, hydrogène...)

Un liquide (essence, gazol, huile, kérosène...)

Un solide (bois, papier, carton, textile, matière plastique, métal...)

Il suffit de regarder autour de soi pour constater que le phénomène de la combustion est omniprésent et qu'il se manifeste sous plusieurs formes : contrôlée ou non contrôlée, complète ou incomplète, bienfaitrice ou dévastatrice. Que ce soit lors d'un incendie, lors du chauffage d'un poêle à barbecue, lors de la consommation de l'essence par un véhicule ou lorsqu'une personne fume une cigarette, on peut observer les manifestations de la combustion. Dans tous les cas, il y a oxydation d'un combustible par un oxydant avec production de chaleur, rayonnement et formation de produits de combustion. Il est important de se rappeler également que la combustion peut survenir uniquement lorsque trois éléments de base sont réunis : un oxydant (comburant), un combustible (réducteur), et de la chaleur (énergie thermique), suivis d'un quatrième élément : une réaction en chaîne impliquant des radicaux libres [2].

### **3. Différents types de combustions**

Comme il existe toute une panoplie de types de combustions, plusieurs classifications ont été imaginées pour tenter de s'y retrouver. Parmi les classifications existantes, deux sont très souvent utilisées. La première consiste à classer les types de combustion en comparant la vitesse de leur réaction d'oxydation (figure 1.1). Quand à la deuxième, elle se base sur l'absence ou la présence de flammes lors de la réaction de combustion (figure 1.2).

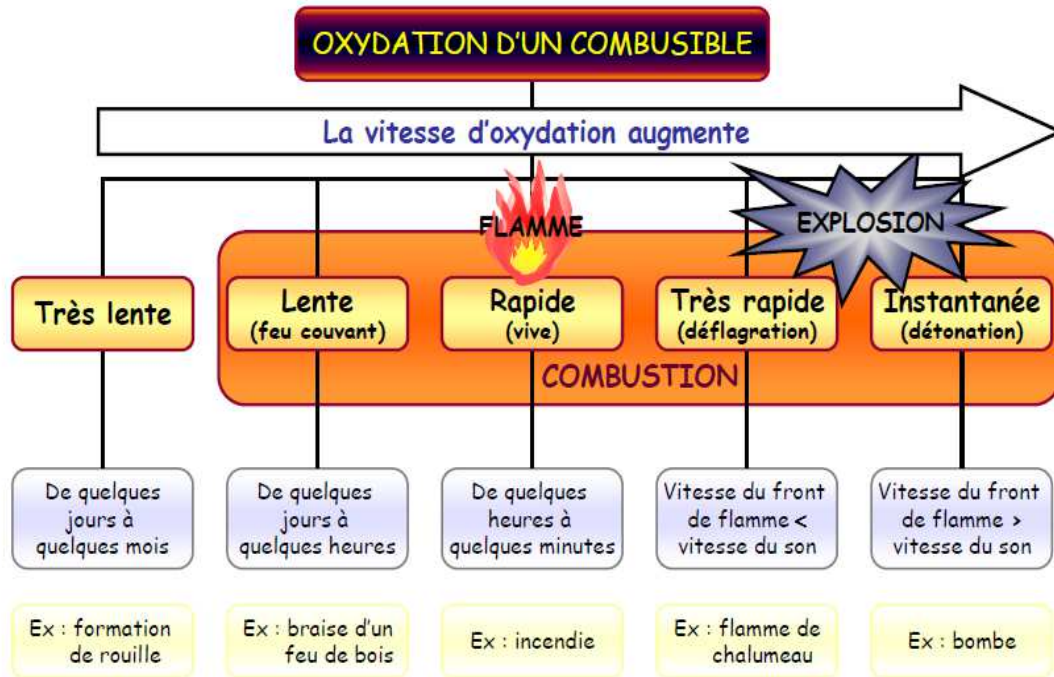


Figure 1.1 : une première classification de la combustion, basée sur les vitesses d'oxydation

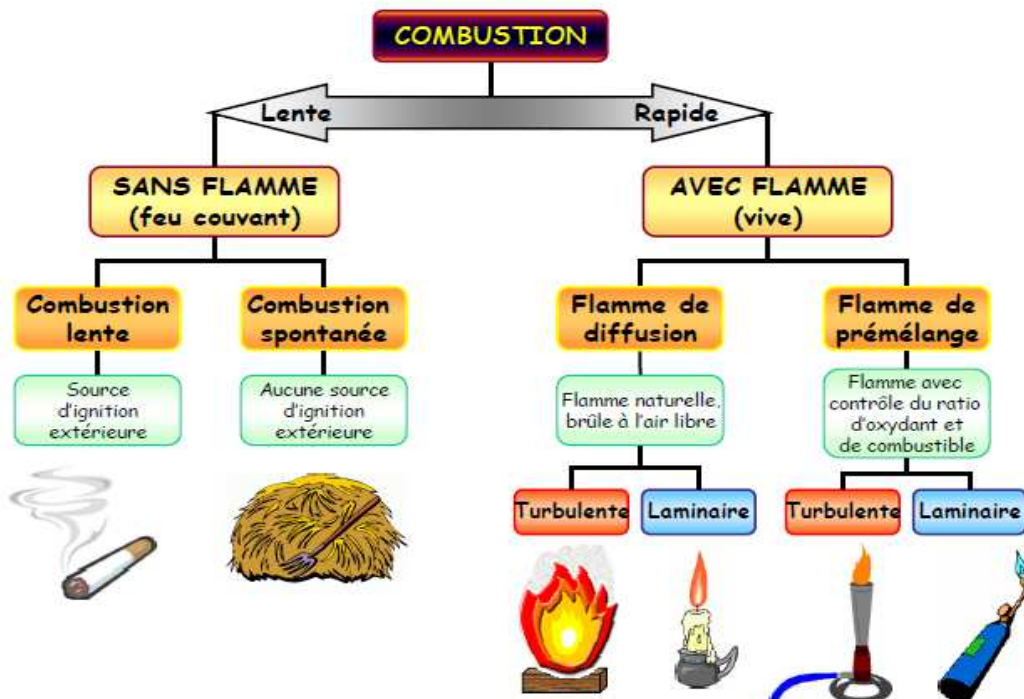


Figure 1.2 : Une deuxième classification de la combustion, basée sur l'absence ou la présence de flamme

### **3.1. Combustion lente**

Comme son nom l'indique, la combustion lente est un processus lent de combustion, qui survient entre l'oxygène de l'air et un combustible solide poreux (pour permettre à l'oxygène de s'infiltrer), organique (contenant du carbone) et peu conducteur de chaleur (pour éviter les pertes de chaleur). Dans ce type de combustion, la source d'ignition est extérieure à la réaction ; une source électrique, une flamme, ou toute autre cause externe doit être en cause pour amorcer l'oxydation. Le combustible étant peu conducteur, la chaleur a tendance à demeurer sur place et à s'accumuler [3].

### **3.2. Combustion spontanée**

Aussi contradictoire que cela puisse paraître, la combustion spontanée implique l'oxydation lente d'un combustible exposé à l'oxygène de l'air libre. Elle résulte d'un auto-échauffement du combustible sans apport extérieur d'énergie thermique. C'est donc sous l'effet de sa propre chaleur que le combustible peut commencer à brûler [3].

### **3.3. Combustion complète**

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 productions 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 [4].

### **3.4. 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'azotes [5].

### **3.5. 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 stœchiométrique, 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 [5].

### **3.6. 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 avec excès [5].

### **3.7. 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 [4].

### **3.8. Combustion stœchiométrique**

Une combustion est neutre, ou stœchiométrique, 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'éléments (N<sub>2</sub>) [5].

## **4. Caractérisation du milieu réactionnel**

Pour écrire les équations de la combustion ou établir des bilans massiques exprimant la conservation des espèces chimiques, il est nécessaire de connaître :

- d'une part, la nature du combustible et celle du comburant à travers leur formulation chimique ou leur analyse élémentaire ;
- d'autre part, les proportions relatives de ces deux réactifs dans le milieu réactionnel[5].

### **4.1. Formulation des réactifs**

#### **4.1.1. Combustibles**

D'une manière générale, un combustible conventionnel de type industriel ou domestique est un mélange complexe de composés organiques divers dans lesquels on retrouve les éléments chimiques suivants : carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Ainsi d'une manière formelle un combustible pourrait être représenté par la formule chimique globale C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>p</sub>N<sub>q</sub>S<sub>t</sub> [5].

#### **4.1.1.1. Hydrocarbures purs**

Ce sont des composés hydrocarbonés exclusivement constitués de carbone et d'hydrogène. On en trouve une très grande diversité dans les produits pétroliers (appelés couramment « hydrocarbures »). En tant que combustibles, les hydrocarbures purs ne sont guère utilisés en l'état que pour des études fondamentales de combustion (surtout à l'état gazeux), ou dans l'industrie pour la génération d'atmosphères requérant une très grande constance de composition.

Les quatre grandes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

- Série des paraffiniques à chaîne ouverte saturée : Ce sont les hydrocarbures acycliques saturés normaux à chaîne ramifiée ou non, de formule générale  $C_nH_{2n+2}$

Exemples :  $CH_4$  (méthane),  $C_2H_6$  (éthane),  $C_3H_8$  (propane), .....

- Série des paraffiniques à chaîne fermée saturée : Ce sont les hydrocarbures cycliques saturés, dits « naphénique », de formule générale  $C_nH_{2n}$

Exemples :  $C_5H_{10}$  (cyclopentane),  $C_6H_{12}$  (cyclohexane), ...

- Série des oléfinique : Ce sont des hydrocarbures non saturés présentant une grande activité chimique du fait de la double liaison caractéristique entre deux atomes C, et de formule générale  $C_nH_{2n}$ .

Série des aromatiques : Ce sont des hydrocarbures renfermant le noyau benzénique caractéristique à six éléments, de formules générale  $C_{nH_{2n-6}}$  [5].

#### **4.1.1.2 Alcools**

Ce sont, du point de vue structure, des hydrocarbures paraffiniques dont un atome d'hydrogène « H » a été remplacé par le radical hydroxyl « OH » ; leur formule générale est  $C_nH_{2n+1}OH$ . Actuellement, des études sont menées pour la production massive du méthanol, de l'éthanol, des propanols et des butanols d'une manière économique afin de remplacer une partie des carburants automobiles [5].

#### **4.1.1.3. Produits pétroliers liquides**

Ces produits sont communément appelés hydrocarbures et ils font l'objet de spécification qui permettent à garantir à l'utilisateur un certain nombre de propriétés à leur usage: un carburant destiné à être brûlé dans une chaudière ne requiert pas les mêmes exigences qu'un supercarburant pour automobiles...

Ces produit, qui sont des mélanges de  $C_nH_m$  sont connus en général par leur analyse pondérale élémentaire [5].

#### **4.1.1.4. Gaz de pétrole**

Les gaz de pétrole les plus couramment délivrés commercialement sont le butane commercial et le propane commercial. Ils sont dits « gaz de pétrole liquéfiés » (GPL), du fait qu'à la température ordinaire, la phase vapeur saturante est en équilibre avec la phase liquide.

Signalons que depuis 1979, il existe officiellement un mélange spécial carburant liquéfié, constitué d'un mélange de butane et de propane destiné à être utilisé comme carburant automobile, il est constitué de moins de 50% vol de  $[C_3H_8+C_3H_6]$  [5].

#### **4.1.1.5. 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 [5]. Le gaz naturel est composé de 90% de méthane ( $CH_4$ ) et de moins de 10% d'éthane ( $C_2H_6$ ), de propane et d'autres gaz à l'état de traces tels que n- $C_4H_{10}$ , iso- $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ...

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

#### **4.1.1.6. 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 et son milieu géographique [5].

L'utilisation du charbon pose de nombreux problèmes puisque c'est un composé lourd et hétérogène en plus d'être polluant (problème de la production des cendres) et contribue à l'effet de serre. Sa ressource reste importante et est évaluée à 200 ans [6].

#### **4.1.1.7. L'hydrogène**

Il est produit à partir de différents composés : pétrole, charbon et gaz naturel par vaporéformage et à partir 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) [6].

## 4.2. Proportions relatives entre combustible et comburant

### 4.2.1. Définitions

La nature des réactifs étant définie, il est nécessaire pour caractériser le milieu réactionnel de préciser sa composition, c'est-à-dire les quantités relatives de combustible et comburant en présence. Un procédé commode consiste à comparer le rapport combustible/comburant à un rapport de référence, dit rapport stœchiométrique. Ce rapport de référence traduit le fait que le combustible se trouve en présence de la quantité de comburant minimale théorique nécessaire pour l'oxyder complètement [5].

$$\text{l'expression } \varphi = \frac{\left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}}\right)_{\text{vrai}}}{\left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}}\right)_{\text{stoechio}}} = \left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}}\right)_{\text{vrai}} \times \left(\frac{\text{comburant}}{\text{combustible}}\right)_{\text{stoechio}}$$

Définit la richesse du milieu réactionnel.

- si  $\varphi = 1$  on est en présence d'un mélange stœchiométrique ;
- si  $\varphi > 1$  on est en présence d'un mélange riche ;
- si  $\varphi < 1$  on est en présence d'un mélange pauvre.

## 5. Phénoménologie de la combustion

Les deux phénomènes essentiels de la combustion sont l'auto-inflammation et la propagation. Le deuxième phénomène, s'il existe, est la conséquence du premier [7].

### 5.1. Auto inflammation

#### 5.1.1. Définition

L'auto-inflammation est une inflammation dans laquelle un mélange combustible-comburant porté à une température et une pression suffisantes s'enflamme spontanément dans certaines conditions de confinement (volume plus ou moins grand). Lors de l'inflammation des composés hydrocarbonés, plusieurs types de phénomènes macroscopiques sont susceptibles de se produire. Leur apparition est fonction des paramètres, pression, température et concentrations [7].

#### 5.1.2. Température de l'auto inflammation

La température d'auto-inflammation désigne la température minimum à laquelle une substance inflammable s'enflamme d'elle-même lorsqu'elle est mélangée à l'air et continue à brûler sans apport de chaleur [8].

#### 5.1.3 Délai d'auto-inflammation

C'est le temps nécessaire pour qu'un mélange donné à température et pression données puisse s'enflammer de façon autonome (sans aucun rapport externe). Ce délai



correspond à la durée nécessaire pour que les espèces radicalaires nécessaires à la propagation chimique de la réaction aient atteint une concentration suffisante. Comme la vitesse réactionnelle des étapes de ramification qui accroissent la concentration des radicaux est très sensible à la température (énergies d'activation élevées), le délai d'auto-inflammation à pression donnée est généralement diminué de façon non linéaire par une augmentation de la température [8].

## **5.2. Propagation**

### **5.2.1. Définition**

L'auto inflammation ayant été déclenchée, il peut y avoir ou non propagation de la réaction de combustion dans le reste du mélange. Les conditions régissant l'installation de propagation sont de deux ordres [7] :

#### **5.2.1.1. Conditions intervenants au mélange réactionnel**

La propagation de la combustion ne peut s'installer que si les trois paramètres P, T et C atteignent ou dépassent un certain seuil critique. Il suffit que l'un d'entre eux ne réponde pas à cette condition pour qu'il n'y ait pas de propagation. Signalons que les seuils critiques correspondant à la propagation ne sont pas nécessairement indépendants de ceux correspondant à l'auto inflammation [7].

#### **5.2.1.2. Conditions externes au mélange réactionnel**

L'agencement et la nature du réacteur sont susceptibles d'intervenir dans le phénomène de propagation.

##### ***Effet de paroi***

D'une manière générale, aucune propagation ne peut s'effectuer au voisinage immédiat d'une paroi : c'est ce qui explique en grande partie les émissions d'imbrûlés émanant des véhicules automobiles. Ce phénomène peut être dû à une captation de chaleur empêchant l'emballement locale de la réaction d'oxydation ; mais il est surtout attribué à la captation d'espèces actives (radicaux libres) qui assurent la propagation [7].

##### ***Phénomène de coïncement***

Au voisinage immédiat de chacune des parois constituant le réacteur, se produit le phénomène précédent. Si on rapproche les parois l'une de l'autre, c'est-à-dire si le milieu réactionnel devient de plus en plus confiné, il arrive un moment où la propagation de la combustion n'est plus possible bien que le mélange présente les caractéristiques intrinsèques assurant normalement la propagation [7].

### **5.2.2. Limites d'inflammabilité**

Les concentrations limites d'un gaz ou d'une vapeur combustible, dans l'air ou dans tout autre comburant en aval et en amont desquelles la propagation de la flamme n'est pas possible, sont appelées « limites d'inflammabilité ». Si le mélange est trop pauvre en combustible, l'inflammation ne se produit pas. Le pourcentage est alors au-dessous de la limite inférieure d'inflammabilité (LII). Au-dessus de ce seuil, le mélange combustible-comburant pourra brûler tant que l'on n'aura pas dépassé un taux maximum de combustible au-delà duquel le mélange serait trop pauvre en comburant ; ce second seuil est la limite supérieure d'inflammabilité (LSI). L'intervalle entre la limite inférieure et la limite supérieure d'inflammabilité s'appelle « domaine d'inflammabilité » ou « intervalle d'inflammabilité ». Celui-ci varie fortement selon les gaz ou vapeurs combustibles, la température, le taux d'oxygène et la pression. Une matière combustible sous forme gazeuse ou de vapeur ne peut exploser que si elle est mélangée à de l'air avec une concentration comprise entre LII et LSI. Ces valeurs sont généralement exprimées en pourcentage du volume de gaz inflammable dans le volume total du mélange [8].

#### **5.2.2.1. Paramètres agissant sur le domaine d'inflammabilité**

Plusieurs facteurs peuvent agir sur l'inflammabilité des hydrocarbures [7] :

- Une augmentation de température provoque un léger élargissement du domaine de propagation (d'inflammabilité), mais la variation des limites est peu prononcée, tout au moins pour des températures restant bien au dessous de la température d'auto inflammation ;
- La pression intervient peu autour de la pression atmosphérique mais joue un rôle compliqué pour de fortes valeurs, la notion de limite d'inflammabilité étant alors liée à celle de température d'auto inflammation ;
- La nature du comburant est d'une très grande importance sur le plan pratique. Dans l'oxygène pur, le domaine d'inflammabilité s'élargit considérablement du fait du relèvement de la limite supérieure ;
- Les dimensions de l'enceinte agissent sur le domaine d'inflammabilité, et l'expérience montre que ce domaine s'élargit quand les dimensions augmentent ;
- L'énergie d'allumage intervient également, et c'est même le premier facteur à prendre en considération quand il s'agit de déclencher volontairement une propagation. Dans le domaine de la combustion industrielle, la mise à feu d'un brûleur s'effectue le plus souvent soit par une série d'étincelles, soit par l'intermédiaire d'une torche auxiliaire (torche à propane sur les équipements de grande puissance).

### **5.2.3. Vitesse de déflagration**

La zone réactionnelle de combustion, engendrée par une auto-inflammation localisée en un point donné du volume gazeux, est capable de se propager de proche en proche dans le reste de ce volume, si certaines conditions concernant la nature de mélange sont remplies.

Ces conditions « de propagabilité » étant donc remplies, cette zone de combustion appelée « flamme », se propage avec une vitesse bien déterminée par rapport au mélange inflammable. Sauf dans des cas spéciaux, cette vitesse est subsonique : on parle alors de déflagration. La connaissance de cette vitesse est de grande importance pour l'application puisqu'elle détermine la quantité de mélange qui peut être brûlée par unité de temps [6].

#### **5.2.3.1. Facteur influençant la vitesse de déflagration**

Les paramètres d'ordre pratique ayant une influence sur la vitesse de propagation sont :

- La composition du mélange agit sensiblement sur la vitesse de déflagration ;
- La composition du comburant intervient par la présence de l'azote qui, dans les mélanges réactionnelle, fait chuter la probabilité de rencontrer des centres actifs (propagateurs des réactions d'oxydation) avec les molécules de combustible. La valeur maximale de  $V_F$  s'obtient dans l'oxygène pur ;
- La température du mélange intervient sur  $V_F$  d'une manière plus importante qui nous laisserait prévoir un simple effet de dilatation thermique [7].

### **5.3. Thermodynamique et cinétique de la combustion**

La quantité d'énergie calorifique libérée par la combustion peut être calculée à partir des données thermodynamiques ; 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.

## **6. Flammes**

Une flamme est le lieu d'une réaction de combustion qui se propage dans un milieu gazeux ; elle est généralement associée à une zone réactive, lumineuse et étroite appelée front de flamme [7].

### **6.1. 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.

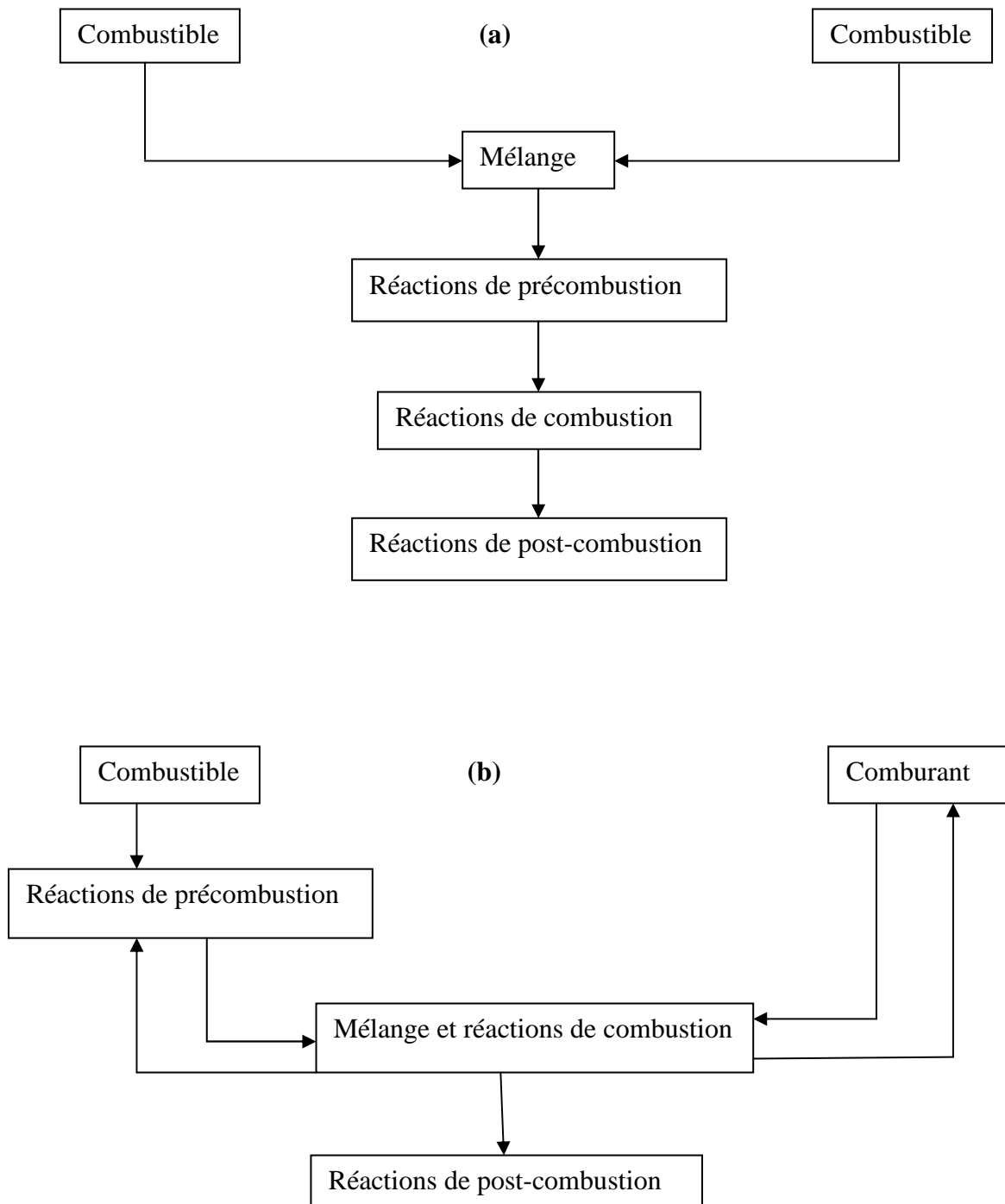
- **Flammes non prémélangées ou flammes de diffusion** : où les réactifs sont introduits séparément dans la zone de réaction, de part et d'autre de la flamme. Ils sont alors essentiellement localement entraînés dans la zone de réaction par diffusion moléculaire [9].

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 (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 ou d'un ou de plusieurs groupes d'injecteurs de combustible et de comburant (moteurs pour fusées, fours à oxygène,...) [9].

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.3). Il se produit alors un certain nombre de réactions chimiques au sein du mélange : ce sont les réactions 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 réactions 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 [10].



**Figure 1.3** : Les processus qui interviennent au cours de la combustion dans les cas des flammes :

(a) prémélangée (b) 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. Les flammes les plus lentes sont les flammes laminaires. Elles prennent naissance lorsqu'elles sont initiées par des sources faibles.

Quatre régimes limites idéaux sont donc identifiables, selon que l'écoulement est laminaire ou non et la combustion prémélangée ou non :

- Flamme prémélangée turbulente ;
- Flamme prémélangée laminaire ;
- Flamme non prémélangée turbulente ;
- Flamme non prémélangée laminaire ;

## **7. Flammes plates, laminaires et prémélangées**

### **7.1. 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). Elle est dite prémélangée car les réactifs (combustible, comburant et diluant) ont été mélangés avant leur Combustion [7].

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

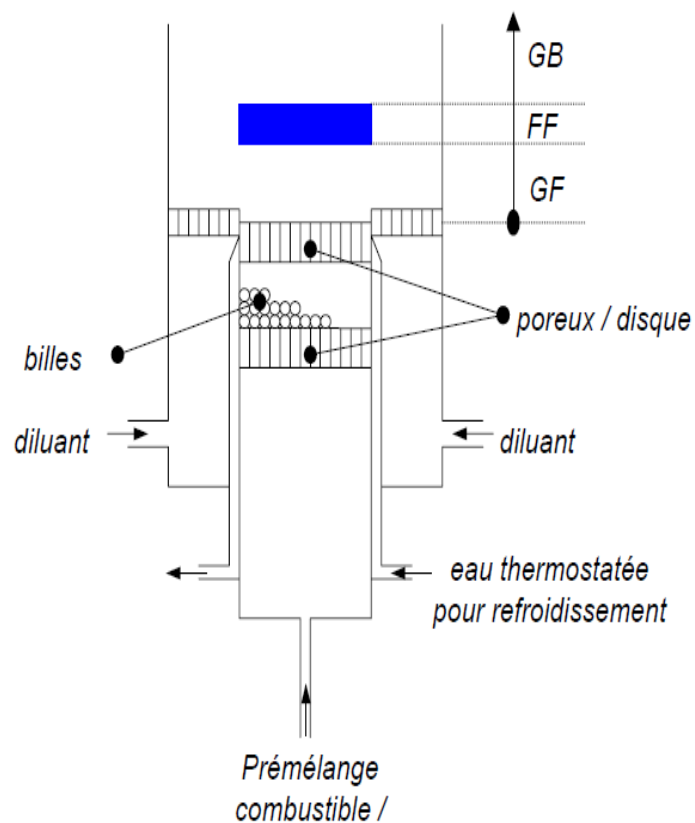
#### **7.1.1. Stabilisation des flammes sur brûleur**

Puisqu'une onde de combustion se déplace dans un gaz immobile à une vitesse de propagation constante, une flamme stationnaire peut être obtenue dans un flux de gaz prémélangés qui se déplace dans un tube à une vitesse égale à celle de propagation de la flamme mais en direction opposée : on parle alors d'une flamme libre. En pratique un tel front de flamme est rarement plan mais plutôt courbé sous l'effet de la convection, des parois du tube, etc... De plus la position de la flamme variera à chaque perturbation ou fluctuation et ceci d'une façon incontrôlée [11].

Une stabilité de flamme beaucoup plus grande peut être obtenue par un phénomène d'accrochage, notamment à un brûleur. Le brûleur remplit alors trois fonctions :

- il permet un mélange combustible/comburant homogène et en proportions appropriées,
- il possède un orifice de dimension telle qu'un flux laminaire de gaz en sort,
- il agit comme un puits de chaleur qui limite le mouvement de la flamme.

Dans le cas des flammes laminaires et plates, on utilise souvent des brûleurs de type poreux (bronze fritté percé de petits trous) ou des disques percés d'une infinité de petits trous (plaque percée + empilement de billes) pour uniformiser le champ de vitesses des gaz frais ce qui permet l'obtention d'un front de flamme plat parallèle au brûleur (Figure I.4).



**Figure 1.4:** Schéma d'un brûleur à flamme plate.

### 7.1.2. Structure de la flamme prémélangée

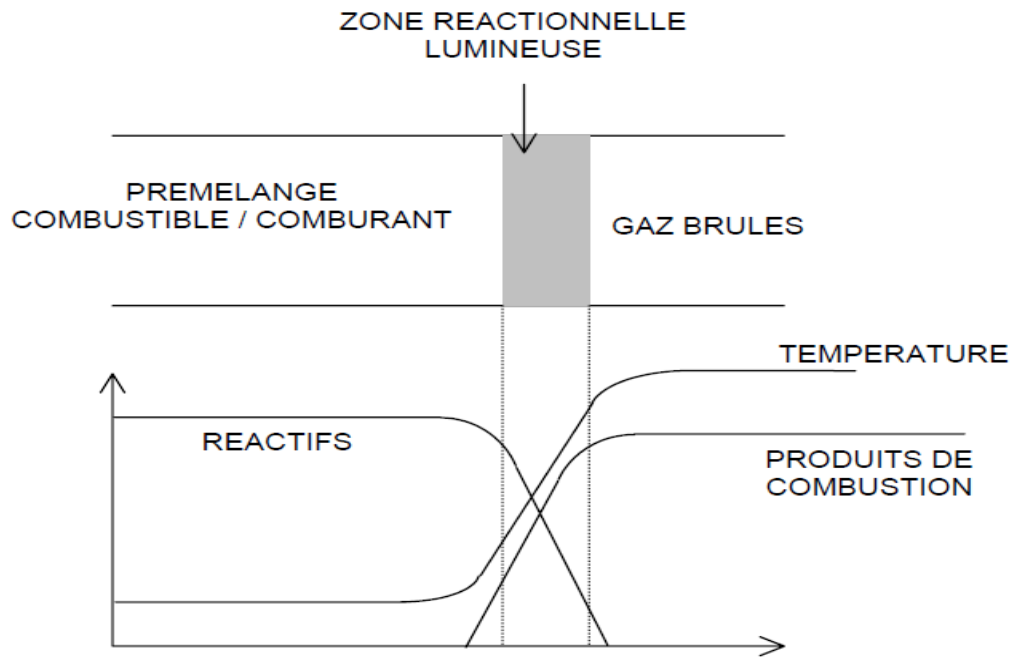
Lorsqu'un mélange de gaz combustible-comburant se trouve dans un tube ouvert et est enflammé à une des extrémités par une source de chaleur, il entre en régime de combustion vive car la chaleur produite par la réaction ne peut pas être dissipée assez rapidement pour qu'un régime de combustion lente s'établisse. 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, etc... 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) [7].

Une flamme est donc le résultat d'un fort couplage entre un processus chimique qui produit rapidement de la chaleur et des espèces réactives, et un processus physique de transport de matière par diffusion et de chaleur par convection. 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 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.

A 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.5). 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) [7].





**Figure 1.5 :** Structure d'une flamme laminaire prémélangée.

On désigne par structure de flamme 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 laminaire 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 [7].

### **7.1.3. Température de flamme**

C'est la température des gaz à leur sortie de la zone réactionnelle. Dans une flamme de diffusion, elle ne peut être obtenue que par voie expérimentale, du moment que la quantité des réactifs n'est pas totalement connue. Dans une flamme de prémélange, un mélange de composition préalablement connue entre dans la flamme à une température et pression fixes. Ainsi, il est facile de calculer la température de la flamme adiabatique à partir des propriétés thermodynamiques du mélange [11].

### **7.1.4. Vitesse de combustion**

La vitesse de combustion, est définie comme étant la vitesse linéaire relative avec laquelle un front de flamme plane, dans un système monodimensionnel, se déplace normalement à sa surface à travers les gaz imbrûlés adjacents. En d'autres termes, c'est le volume de combustible consommé par unité de temps et unité de surface de front de flamme. Cette vitesse est indépendante de la géométrie de la flamme, de la taille du brûleur ainsi que de la vitesse d'écoulement. Elle est essentiellement une indication de la mesure de la vitesse globale de la réaction dans la flamme et elle est très importante, soit dans la stabilisation des flammes ou dans la détermination des quantités de chaleur émises [11].

## **CHAPITRE 2 : LA POLLUTION**

## **1. Introduction**

Il est bien établi que l'automobile et le transport routier jouent un rôle prépondérant dans la pollution atmosphérique et contribuent en particulier à détériorer la qualité de l'air en zones urbaines. D'après les données fournies par le Centre Inter-professionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) sur les émissions globales estimées en France en 1994, le trafic routier a été responsable en moyenne de 58% des émissions de monoxyde de carbone (CO), 68% des émissions d'oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>, 45% des émissions de composés organiques volatils (COV), 15% des émissions d'anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>). A ces émissions polluantes, il faut ajouter celles du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) résultant de la combustion complète des hydrocarbures composant les carburants, soit 29% des émissions globales [12]. Ces émissions diverses de polluants dans l'atmosphère génèrent selon les conditions météorologiques des phénomènes de pollution au niveau de la troposphère. De même, elles peuvent contribuer à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et au renforcement de l'effet de serre naturel.

## **2. Différents types de pollution**

Les différentes formes de pollution selon que l'on s'intéresse au milieu pollué ou aux types de polluants sont :

### **2.1. Pollution acoustique**

C'est une nuisance liée à un phénomène acoustique (bruit) considéré d'une manière générale, sans qu'une source particulière soit identifiée ou mise en cause [13].

### **2.2. Pollution atmosphérique**

Elle se manifeste par la présence dans l'air de particules ou de gaz nocifs ou non, qui entraînent, en fonction de leur concentration, un inconvénient quelconque.

Une autre définition de la pollution atmosphérique a été donnée par la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie de 1996: « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives » [13].

Exemples : oxydes de carbone, de soufre et d'azote, poussières, particules radioactives provoquées par les rejets :

- des installations de chauffage,
- des moteurs à combustion,
- des installations industrielles,

- des incinérateurs.

### **2.3. Pollution biologique**

Cette pollution est due à l'introduction dans un milieu donné d'espèces exogènes (provenant d'un autre milieu, écosystème ou continent) ou d'organismes génétiquement modifiés. Elle provoque des modifications de la faune et de la flore [13]. Les exemples types en sont :

Espèces invasives (tortues de Floride, abeilles tueuses, fourmis du feu, l'algue *Caulerpa taxifolia*), espèces domestiques échappées, prolifération d'algues dans les plans d'eau (eutrophisation).

### **2.4. Pollution chimique**

Elle est provoquée par la présence dans l'environnement de substances chimiques qui, normalement, sont absentes ou s'y trouvent en très faible quantité [13].

### **2.5. Pollution chronique**

C'est une pollution permanente qui est la conséquence d'émissions répétées ou continues de polluants. Elle peut être aussi liée à la présence de polluants très rémanents (qui persistent après la disparition de la source). L'exemple type est les déchets radioactifs.

### **2.6. Pollution de l'eau**

Elle se manifeste par une présence dans l'eau (océans, mers, lacs, fleuves, nappes phréatiques, etc.) d'éléments toxiques qui engendrent la destruction de la faune et de la flore. Elle peut rendre l'eau impropre à la consommation ou à la baignade [13].

### **2.7. Pollution électromagnétique**

Elle correspond à l'exposition excessive ou chronique d'êtres vivants ou d'appareils à des champs électromagnétiques soupçonnés d'affecter leur santé, leur reproduction ou leur fonctionnement. Le risque dépend essentiellement de la puissance des champs électromagnétiques, des fréquences émises et de la durée d'exposition.

### **2.8. Pollution industrielle**

La pollution industrielle est la pollution de l'environnement par l'industrie qui affecte de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. Les exemples types en sont : rejets gazeux, produits chimiques, organiques, radioactivité, lumière artificielle.

### **2.9. Pollution lumineuse**

Elle est due à un excès de production lumineuse durant la nuit en milieu ouvert, la pollution lumineuse peut dégrader la perception de l'environnement et affecter les rythmes biologiques, les activités nocturnes et les migrations des animaux. Elle peut provoquer des

troubles du sommeil chez les êtres humains. La principale source de pollution lumineuse est l'éclairage public urbain [13].

### **2.10. Pollution organique**

C'est une pollution chimique causée par les polluants organiques (carbonés), qui sont des matières fermentescibles [13].

### **2.11. Pollution radioactive**

La pollution radioactive est une contamination générée par la radioactivité. Elle correspond à l'introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances radioactives dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer un danger pour la santé de l'homme, des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels, une entrave à un usage légitime de l'environnement. Elle peut être provoquée par :

- l'explosion de bombes thermonucléaires (essais militaires),
- une épave de sous-marin nucléaire,
- un accident grave dans des centrales nucléaires (Tchernobyl, Fukushima,)
- de rejets accidentels de déchets radioactifs par l'industrie nucléaire.

### **2.12. Pollution du sol**

Provoquée par l'infiltration d'eau polluée, elle est souvent d'origine industrielle ou agricole : utilisation d'engrais chimiques, de pesticides ...

### **2.13. Pollution sonore**

On appelle pollution sonore, des nuisances sonores provoquées par les activités humaines lorsqu'elles dépassent des seuils de nocivité pour l'acuité auditive, la santé ou l'équilibre des écosystèmes [13]. Exemples: carrière, transport (avion, train, automobile.).

### **2.14. Pollution thermique**

La pollution thermique des eaux est l'augmentation de la température causée par des rejets d'eaux de refroidissement, en particulier des centrales thermiques et nucléaires. Elle peut causer des dommages importants à la faune des cours d'eau. Le réchauffement climatique provoqué par les gaz à effet de serre est une autre forme de pollution thermique qui concerne la Terre toute entière [13].

## **3. Principaux polluants**

### **3.1. Dioxyde de carbone « CO<sub>2</sub> »**

Les quantités, de ce gaz, rejetées sont directement liées aux quantités de combustibles fossiles brûlés dans les moteurs et autres enceintes. L'élévation résultante de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ne produit pas d'effets biologiques directs

appréciables, mais elle contribue au réchauffement de l'atmosphère par effet de serre, du fait de la très forte absorption d'infrarouges par le CO<sub>2</sub> [14].

### **3.2. Oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>)**

Le soufre combiné chimiquement peut se trouver dans les combustibles fossiles ; la houille peut contenir de 1 à 10% en masse. La combustion de ce soufre combiné conduit principalement à l'oxyde sulfureux SO<sub>2</sub> ; l'oxyde sulfurique, SO<sub>3</sub>, est en effet minoritaire [15].

Dans les conditions habituelles de température et de pression SO<sub>2</sub> est un gaz. Il est dangereux aux dessus de 5ppm dans l'air. Le SO<sub>3</sub> est solide, mais il fond du dessus de 17°C et il bout à 45°C [15].

### **3.3. Oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)**

Les oxydes d'azote sont à prendre en compte comme polluants au travers de deux aspects :

Oxydants puissants qui irritent ou détruisent les muqueuses, avec un effet létal à de faibles concentrations ;

Agents chimiques contribuant à la formation de pluies acides ou de smog dans l'atmosphère. Deux types d'oxydes d'azote sont présents en quantités significatives dans les gaz d'échappement des moteurs diesel : le mono et le dioxyde d'azote. Le monoxyde d'azote représente le plus souvent 80 à 90% des émissions totales d'oxydes d'azote, mesurées directement à la sortie du moteur. Du fait qu'une partie importante du monoxyde d'azote s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote dans l'atmosphère, les normes de pollution introduisent la notion de NO<sub>x</sub>, qui suppose que cette oxydation soit complète [14].

On distingue généralement trois processus de formation des oxydes d'azote au cours d'une combustion :

- le NO précoce ou prompt NO, qui se forme à partir de l'azote moléculaire dans le front de flamme ;
- le NO thermique, qui se forme par combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air ;
- le NO combustible, qui se forme à partir de l'azote contenu initialement dans le combustible [16].

Les NO<sub>x</sub> sont considérés comme ayant un impact important sur l'environnement, ils contribuent à la formation des pluies acides préjudiciables aux écosystèmes ; ils participent à la pollution photochimique et à la formation d'ozone troposphérique et ils favorisent les affections pulmonaires [16].

### **3.4. Monoxyde de carbone**

Le monoxyde de carbone intervient à deux titres : comme gaz polluant au travers de sa réaction avec l'hémoglobine du sang qui bloque le mécanisme de transfert de l'oxygène dans l'organisme et comme élément perturbateur des réactions chimiques de combustion, tant sur l'aspect libération d'énergie que sur l'utilisation de l'oxygène [14].

### **3.5. Particules solides**

Ce terme résulte d'une approche plus réaliste des effets biologiques, au travers des évolutions de normes de pollution. Les gaz d'échappement ne pénètrent, en effet, dans les poumons qu'après dilution et refroidissement dans l'air. Cela provoque la condensation d'une partie des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement. Cette condensation se fait préférentiellement sur les germes disponibles: suies et résidus de combustion des minéraux présents dans l'huile et le gazole. La notion de norme d'émissions de particules solides est d'abord apparue aux Etats-Unis, puis s'est généralisée progressivement dans les pays développés [14].

La notion de particules solide ne correspond pas à des espèces chimiques définies, mais à tout ce qui est captable par un filtre dans des gaz refroidis par dilution. Ainsi les suies, les hydrocarbures lourds condensés, les résidus des minéraux présents dans l'huile et le combustible, peuvent être classés dans cette classe des polluants [14].

### **3.6. Hydrocarbures imbrûlés (HC)**

Il s'agit de l'ensemble des produits hydrocarbonés retrouvés dans les gaz d'échappement et constitués à la fois des composants du carburant lui-même, non transformés lors du processus de combustion, et de produits obtenus par diverses réactions complexes entre hydrocarbures (craquage, cyclisations, hydrogénations...). Il existe plusieurs sources de rejets d'hydrocarbures par un moteur [17], dont on peut citer le coincement de la flamme au voisinage des parois (quenching) (ce phénomène intervient assez peu dans les moteurs modernes), le piégeage par les dépôts dans la chambre de combustion, les phénomènes d'adsorption/désorption des hydrocarbures dans le film d'huile (ceux-ci sont adsorbés pendant les phases d'admission et de compression, puis résorbés au cours des phases de détente et d'échappement), la transformation chimique du carburant qui à échappé à la combustion et se trouve mélangé aux gaz brûlés (cette réaction se produit à la fois à l'intérieur du cylindre et dans la tubulure d'échappement).

Le niveau d'émission des « HC » augmente avec la richesse, le moteur Diesel sera généralement un faible émetteur de HC par rapport au moteur à essence. Cependant, il est



important de noter que lors du déroulement de la combustion, les paramètres d'ordre géométriques, aérodynamique et thermique, exercent également une influence notable sur l'émission des HC.

Parmi les produits oxygénés susceptibles d'accompagner les HC dans les gaz d'échappement des moteurs, les aldéhydes et le 1,3-butadiène sont les plus abondants et probablement les plus gênants [17].

### **3.7. Le méthane (CH<sub>4</sub>)**

Le méthane (CH<sub>4</sub>) a augmenté de 145 % en un siècle. Sa concentration croît de 0.25% par an depuis 40 ans. De plus une molécule de méthane est 21 fois plus active qu'une molécule de CO<sub>2</sub> ce qui le rend un gaz très nocif pour le refroidissement de la planète.

Le méthane représente 20 % environ de l'effet de serre au niveau mondial. Il provient en grande partie de l'élevage animal (excréments et engrais), du traitement des déchets (fermentation des décharges), des fuites au niveau du circuit de distribution du gaz naturel et des procédés de combustion fossile dégagent également ce gaz tout comme les rizières et les marais [17].

### **3.8. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

#### **3.8.1. Généralités**

Selon le nombre de cycles, ils sont classés en HAP légers (jusqu'à trois cycles) ou lourds (au-delà de trois cycles), et ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques très différentes.

Le nombre de HAP susceptibles d'être rencontrés est sans limite. En effet, non seulement il n'y a pas de limite au nombre de noyaux accolés, mais le nombre d'isomères augmente considérablement avec le nombre de cycles aromatiques. De plus, ils peuvent être alkylés [18].

Les HAP purs sont des substances colorées et cristallines à température ambiante. Les propriétés physiques des HAP varient selon leur masse moléculaire et leur structure. À l'exception du naphthalène, les HAP sont très hydrophobes, et donc leurs solubilités dans l'eau sont faibles. Parallèlement, leurs coefficients de partage octanol/eau (K<sub>ow</sub>) sont relativement élevés, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulières en suspension dans l'air ou dans l'eau, ainsi que d'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes [19].

### **3.8.2. Toxicité**

L'une des raisons ayant conduit au classement des HAP dans la liste des polluants prioritaires de l'EPA est le caractère toxique de certains d'entre eux. Ce sont des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires [19].

## **4. Pollution due au trafic routier**

### **4.1. Emission de dioxyde de carbone**

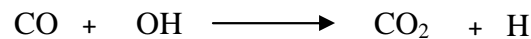
L'émission de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) d'origine automobile est d'autant plus importante que la structure des hydrocarbures composant le carburant contient un nombre élevé de carbone. Le dioxyde de carbone est un composé chimiquement inerte dans l'atmosphère mais son émission massive d'origine naturelle et anthropique est responsable de plus de 50% de l'effet de serre. L'analyse du dioxyde de carbone dans des carottes glacières a montré que sa teneur globale dans l'atmosphère était passée de 280ppmV environ à l'ère préindustrielle à 365 ppmV actuellement soit une croissance de 30%. Pour un carburant donné, il n'existe pas de remède pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  car c'est le produit final de la combustion complète des hydrocarbures. Pour un moteur à combustion interne, la seule alternative est de passer au gaz liquéfié de pétrole (GPL) composé d'hydrocarbures en  $\text{C}_3$ -  $\text{C}_4$ , ou mieux encore au gaz naturel pour véhicule (GNV) constitué de 90% environ de méthane ( $\text{CH}_4$ ) [20].

### **4.2. Emission des imbrûlés**

L'émission d'hydrocarbures imbrûlés (HC) résulte de la combustion incomplète du carburant au voisinage des parois de la chambre de combustion ou lors de l'ouverture de la soupape d'échappement alors que le front de flamme n'a pas totalement traversé la chambre de combustion. L'apparition de combustion incomplète dépend de trois facteurs : vitesse de rotation du moteur, taux de remplissage et richesse du mélange carburé. Les imbrûlés émis à l'échappement correspondent donc aux constituants primaires des carburants, aux produits organiques intermédiaires de combustion incomplète (aldéhydes, composés phénoliques, etc...) et au monoxyde de carbone CO. Les divers composés organiques volatils (COV) émis à l'échappement jouent un rôle important dans la formation de l'ozone troposphérique. De plus, certains d'entre eux (le benzène, par exemple) sont toxiques et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine [20].

Les moteurs à combustion interne sont les principales sources d'émission de CO dans l'atmosphère (58% environ des émissions totales). Ce gaz, incolore et inodore, est toxique et contribue à augmenter les risques des maladies cardio-vasculaires. Il peut également renforcer la vulnérabilité des enfants et des personnes âgées aux infections respiratoires. Sur le plan environnemental, les émissions de CO dans la troposphère appauvrissent l'approvisionnement de l'atmosphère en radicaux hydroxyle (OH) qui sont les véritables agents naturels décapant l'atmosphère pendant le jour.

Les remèdes possibles pour réduire les émissions d'imbrûlés (COV et monoxyde de carbone) sont basés sur l'amélioration du fonctionnement du moteur ou la conception de



nouveaux moteurs (meilleur rendement), ou bien la pose systématique de dispositifs de dépollution (pots catalytiques) en sortie de moteurs sur tous les véhicules neufs. Ces mesures ne peuvent avoir un impact qu'à long terme [21].

#### **4.3. Emission de SO<sub>2</sub>**

La présence de dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>) dans les gaz d'échappement est due à l'oxydation partielle des composés soufrés initialement contenus dans les carburants. Ces composés soufrés, plus ou moins abondants dans le pétrole brut selon son origine, subissent en raffinerie des traitements de désulfuration, mais certains d'entre eux tels que le benzothiophènes substitués sont particulièrement résistants aux traitements actuels.

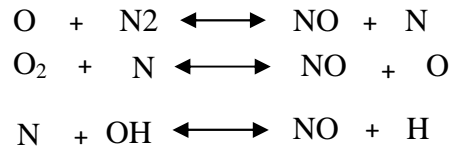
Comme NO<sub>2</sub>, le dioxyde de soufre se dissout dans les particules d'eau en suspension dans l'air dans laquelle il s'oxyde en ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'acide sulfurique ainsi formé contribue également à augmenter l'acidité des pluies ou celle des dépôts secs. Les nouvelles normes à l'échelle européenne prévues pour les carburants exigent dès à présent un effort de recherche important pour la mise au point de nouveaux catalyseurs d'hydrodésulfuration. Le dioxyde de soufre et les particules en suspension ont été réglementés. La valeur à ne pas dépasser 7 jours par an ( en moyenne sur 24 heures) est de 250 ou 350 µg/m<sup>3</sup> pour SO<sub>2</sub> selon le niveau de particules en suspension (inférieur ou supérieur à 150 µg/m<sup>3</sup>) [20].

#### **4.4. Emission de NO<sub>x</sub> et de N<sub>2</sub>O**

Toute combustion utilisant l'air (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 3.76) comme comburant émet, selon les conditions de mise en œuvre, des oxydes d'azote de type NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) et en proportion beaucoup plus faible, du protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O. L'oxyde nitrique NO est le

principal constituant des NO<sub>x</sub>. Dans les moteurs, les émissions de NO ont principalement trois origines :

- l'oxydation du diazote de l'air, produisant du NO dit « thermique » selon le mécanisme de Zeldovich:



Dont l'intervention ne peut se faire qu'aux températures élevées en raison de la barrière énergétique que doit franchir le système  $\text{O} + \text{N}_2$  pour rompre la triple liaison de  $\text{N}_2$ .

- l'oxydation du diazote de l'air, produisant du NO dit « précoce » qui résulte de l'attaque de  $\text{N}_2$  par les radicaux hydrocarbonés tels que  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$  selon le schéma global suivant :



Ce mécanisme qui intervient également aux températures élevées, exige aussi des concentrations élevées de radicaux hydrocarbonés. De telles concentrations sont obtenues pour des mélanges riches en carburant, c'est-à-dire pour lesquels le rapport carburant/air est supérieur à celui utilisé dans les conditions de la stœchiométrie.

- l'oxydation des molécules azotées initialement présentes dans les carburants, ces espèces étant naturellement contenues dans le pétrole brut, c'est le NO dit « combustible ». Cette source de NO est principalement observée pour les gazoles.

La réduction des émissions d'oxydes d'azote provenant des moteurs à combustion interne implique une double approche : la pose de pots catalytiques sur les véhicules neufs (effet immédiat), et à plus long terme, l'amélioration des performances des moteurs eux-mêmes pour limiter leur formation.

#### **4.5. Emission de polluants ayant directement un caractère dangereux pour la santé**

Outre les polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote, de carbone et de soufre, émis en général en grandes quantités par les véhicules et autres procédés de combustion, on retrouve dans notre atmosphère des quantités plus faibles de substances potentiellement toxiques, susceptibles d'avoir directement des effets nocifs sur notre santé. Ces polluants atmosphériques, considérés comme dangereux, incluent les matières particulaires, le benzène, les hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) et les aldéhydes.

Les matières particulaires correspondent à des particules particulièrement fines en suspension dans l'air qui peuvent transporter des substances toxiques, notamment des métaux lourds des produits chimiques. Ces particules peuvent être directement inhalées dans les poumons, s'y fixer et augmenter ainsi les risques d'inflammation des poumons, d'aggravation de troubles respiratoires comme l'asthme et de maladies chroniques pulmonaires. Outre ces risques pour la santé, les matières particulaires absorbent et diffusent la lumière, réduisant ainsi la visibilité. De plus, leur état huileux et leur couleur noire contribuent à la salissure par déposition et à la formation d'aérosols acides. En ville, les gaz d'échappement des autobus et camions « Diesel » sont des sources importantes de matières particulaires [21].

## **5. Réduction de la pollution due au trafic routier**

### **5.1. Action sur les moteurs**

Deux actions également complémentaires peuvent être réalisées sur les moteurs. La première consiste à concevoir de nouveaux moteurs à combustion interne (à allumage commandé ou Diesel) plus performants (avec un meilleur rendement énergétique) et par conséquent moins polluants, capables de minimiser les émissions de CO<sub>2</sub>, la formation des imbrûlés, celles des oxydes d'azote et des particules de suies (Diesel). La seconde a pour objectif de généraliser la pose de pots catalytiques permettant de convertir à l'échappement les imbrûlés et les particules de suies en dioxyde de carbone et en eau et, les oxydes d'azote en diazote (N<sub>2</sub>). La mise en application de ces mesures nécessite un temps relativement long puisque le renouvellement du parc des véhicules exige une période de 5 à 10 ans. Nous n'envisagerons ici que les améliorations apportées par la pose des pots catalytiques sur la réduction des émissions, car nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour évaluer l'impact attendu du développement de nouveaux moteurs [15].

Tous les véhicules neufs (essence ou Diesel) mis sur le marché sont à présent équipés d'un pot catalytique visant à réduire de façon significative les émissions de CO, hydrocarbures et NO<sub>x</sub> dans le cas de moteurs à essence et de CO, hydrocarbures et particules « solubles » dans celui des moteurs Diesel. La pose de ces pots catalytiques a été rendue possible par la distribution d'essences sans plomb et fortement désulfurées, le plomb et le soufre étant d'excellents poisons des catalyseurs d'oxydation utilisés. De même, la généralisation des pots catalytiques aux véhicules neufs pourvus de moteurs Diesel a également exigé de la part de l'industrie pétrolière de fournir du gazole désulfuré. Actuellement, la teneur en élément soufre dans les carburants est limitée à 200 ppm en masse pour les essences, et 500 ppm en masse pour les gazoles [21].

### **5.1.1. Moteurs à essence**

Les pots catalytiques posés sur les voitures neuves équipées de moteurs à essence sont des pots à trois voies. La phase active du catalyseur (3 grammes par véhicule) est composée de métaux nobles (platine, palladium et rhodium en proportions variées selon les fabricants) supportés par de la cordiérite ( $2\text{MgO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) recouverte d'une fine couche d'alumine (et disposée en structure de nids d'abeilles pour faciliter les échanges avec la phase gazeuse. Divers additifs (oxydes de terres rares) jouant le rôle de stabilisants ou de promoteurs peuvent être également présents dans la composition du catalyseur. Ces pots catalytiques présentent une gamme de températures de fonctionnement de 300 à 900°C et une stabilité thermique de 1400°C environ. En opérant avec un mélange essence/air au voisinage de la stœchiométrie, les conversions attendues des hydrocarbures imbrûlés en  $\text{CO}_2$  peuvent être supérieures à 80%, celle de CO en  $\text{CO}_2$  70% et les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  en diazote également supérieures à 70%. Ces performances sont obtenues lorsque le catalyseur se trouve dans sa gamme de températures de fonctionnement. Le tableau 2.1 illustre l'efficacité des pots catalytiques à réduire les émissions des véhicules à essence. Il montre que la pose obligatoire de pots catalytiques sur les véhicules neufs à essence a permis non seulement de baisser les émissions de CO et d'imbrûlés RH à des niveaux de concentration comparables à ceux des émissions des véhicules Diesel, mais aussi de réduire de façon drastique les émissions de  $\text{NO}_x$  au point qu'elles sont devenues à présent bien inférieures à celles produites par les moteurs Diesel .

Par contre, à froid, lors du démarrage du moteur ou pendant de petits parcours au cours desquels le catalyseur n'a pas le temps d'atteindre sa gamme de températures de fonctionnement, les pots catalytiques manquent d'efficacité. Par ailleurs, on constate que les performances du catalyseur diminuent lorsque la richesse du mélange essence-air dans le moteur augmente [15].

### **5.1.2. Moteurs Diesel**

En zone urbaine, il est établi que les véhicules Diesel émettent des taux d'imbrûlés hydrocarbonés (RH) et de CO inférieurs ou voisins de ceux des véhicules à essence avec catalyseur. Par contre, ces véhicules émettent davantage de  $\text{NO}_x$  et de particules. Des opérations de post-traitements en sortie de moteurs s'imposent donc pour réduire ces émissions polluantes. Les imbrûlés présents en phase gazeuse (RH + CO), ainsi que les hydrocarbures polyaromatiques adsorbés sur les particules (fraction organique soluble) peuvent être transformés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par l'emploi d'un catalyseur d'oxydation. Quant

aux particules carbonées elles-mêmes, leur oxydation s'avère plus délicate car elles doivent être préalablement piégées sur un filtre [21].

## **5.2. Action sur le carburant**

De nombreux travaux ont montré que la nature des émissions d'hydrocarbures dépend à la fois des conditions de fonctionnement du moteur et de la nature chimique du carburant utilisé. Si la teneur globale en imbrûlés varie avec le mode d'utilisation du moteur, les quantités relatives d'hydrocarbures imbrûlés de différents types sont fortement influencées par la nature chimique du carburant [21].

La réduction des émissions dans l'atmosphère peut donc être obtenue en reformulant les carburants c'est-à-dire en mettant au point de nouveaux carburants dont les propriétés de combustion respectent les exigences des moteurs utilisés mais dont la composition chimique est modifiée. La composition des carburants reformulés devra aussi satisfaire aux futures exigences exprimées au niveau européen. Cette démarche est directement applicable au parc actuel de véhicules. L'amélioration des carburants utilisés par tous les véhicules peut donc avoir une influence immédiate sur la qualité de l'air alors que les mesures portant exclusivement sur les moteurs ne feront pleinement ressentir leurs effets qu'au terme de 10 à 15 ans après le renouvellement complet du parc automobile [22].

### **5.2.1. Reformulation de l'essence**

D'après les propositions de directive effectuées sur le plan européen, les supercarburants pourraient avoir une teneur en soufre qui passerait de 200 à 50 voire 30 ppm en masse. La diminution de la teneur en soufre permet aux convertisseurs catalytiques de fonctionner de manière plus efficace et par conséquent, de réduire les émissions d'imbrûlés et celle des oxydes d'azote. De même, l'abaissement de la teneur en benzène et de celle des composés polyaromatiques (HAP) durant la même période permettrait de réduire les émissions de composés toxiques dans les gaz d'échappement. Ces nouvelles contraintes ne sont pas sans conséquences pour les raffineurs. En effet, la réduction des composés soufrés dans les essences suppose de nouveaux traitements de désulfuration au niveau des raffineries, celle des aromatiques, composé ayant un indice d'octane élevé, implique leur remplacement par des composés présentant des caractéristiques de combustion voisines (composés oxygénés ou hydrocarbures ramifiés). Quelle que soient les solutions adoptées, un compromis doit être trouvé entre le coût des opérations de raffinage supplémentaires ou le prix global des additifs utilisés et le bénéfice réel attendu sur le plan environnemental. Par ailleurs, ces nouveaux carburants seront d'autant mieux

acceptés par les consommateurs que les modifications qu'ils impliquent sur le plan de leur utilisation (conception des moteurs, distribution et manipulation des carburants) seront réduites. Ils doivent donc avoir des performances et des caractéristiques aussi proches que possible des carburants actuels [22].

Pour compenser la diminution de l'indice d'octane occasionnée par la réduction de la part des aromatiques dans la composition des essences, la première démarche consiste à mélanger dans de faibles proportions aux fractions pétrolières constituant l'essence des carburants non conventionnels tels que des alcools ou des éthers dont les indices d'octane sont particulièrement élevés, tout en préservant les propriétés générales des carburants ainsi reformulés. De plus, l'ajout de composés oxygénés permet de satisfaire l'exigence d'oxygénation des carburants prévue par la loi sur l'air et la future directive européenne. Enfin, il offre également à l'agriculture l'opportunité de nouveaux débouchés.

#### **5.2.2.1. Mélanges essence-alcool (s)**

En respectant les performances des carburants traditionnels utilisés dans des moteurs n'ayant subi aucune modification, des alcools peuvent être ajoutés à l'essence en faibles proportions. Ces composés oxygénés ont un excellent indice d'octane et leur combustion est moins émettrice de CO. Ainsi, jusqu'à 5% en volume de méthanol peuvent être ajoutés à l'essence. Malheureusement, comme le méthanol se sépare de l'essence en présence d'eau, il exige par conséquent un Co-solvant comme l'éthanol, l'isopropanol ou le tertibutanol. Il est par ailleurs toxique. Pour ces raisons, l'emploi de mélanges essence-méthanol présente un intérêt plutôt limité. Par contre, l'utilisation de mélanges essence-éthanol (jusqu'à 10% en volume) semble plus prometteuse. Contrairement au méthanol, l'éthanol ne présente pas de phénomène de démixtion avec l'essence en présence d'eau, et la production d'éthanol peut être soit d'origine industrielle soit provenir de la fermentation de la biomasse. Dans ce dernier cas cependant, ce procédé de production implique une étape de séparation par distillation qui est énergétiquement défavorable, car elle nécessite plus d'énergie qu'elle peut en faire économiser. Seul le Brésil utilise de l'éthanol produit à partir de la biomasse (fermentation du jus de canne à sucre), sa purification par distillation étant réalisée en brûlant des tiges de canne à sucre (bagasses) après extraction du jus [22].

#### **5.2.2. Reformulation du gazole**

Les propositions de la nouvelle directive européenne visent à réduire considérablement la teneur en soufre des gazoles, faisant passer cette teneur de 500 ppm en masse actuellement à 350 ou 200 ppm. Cette réduction drastique pose un véritable défi aux



raffineurs tant du point de vue technologique qu'économique. L'intérêt d'une telle mesure est évident sur le plan environnemental : elle devrait faciliter le fonctionnement des pots catalytiques d'oxydation, et permettre ainsi une meilleure conversion des imbrûlés en dioxyde de carbone, et par ailleurs, réduire de façon importante les émissions de SO<sub>2</sub> et des particules de sulfate. La diminution substantielle des HAP a pour objectif de limiter leur émission sous forme gazeuse ou à l'état condensé sur les particules de suie, ces composés étant particulièrement nocifs pour la santé humaine. Par ailleurs, des études ont été réalisées pour remplacer une partie du gazole soit par des biocarburants tels que des huiles végétales soit même par de l'eau afin de réduire certaines émissions de polluants [22].

**CHAPITRE 3 : RESULTATS ET  
INTERPRETATION**

## **1. But de la modélisation**

L'objectif de ce chapitre est l'éclaircissement du rôle de l'éthanol dans l'augmentation, ou la réduction de la quantité de méthane, connu comme gaz à effet de serre, issue de la combustion du benzène. Pour cette fin, deux volets principaux seront élucidés en détail; dans le premier volet une attention particulière sera mise sur l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la variation de la fraction molaire du méthane formé lors de la combustion du mélange éthanol-benzène dans les conditions des flammes laminaires de prémélange, tandis que dans le deuxième volet l'effort sera focalisé sur l'analyse de la sensibilité ainsi que sur l'étude des principaux chemins réactionnels de formation du méthane ( $\text{CH}_4$ ). En fin, les causes des effets de l'éthanol sur la formation de l'espèce déjà citée seront évoquées.

## **2. Méthodologie du travail**

### **2.1. Données expérimentales**

La modélisation de l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la quantité de méthane formée lors de la combustion du benzène est réalisée sur la base de l'étude expérimentale de Détilleux et Vandooren [23]. Dans leur investigation, les auteurs ont utilisé une chambre de combustion où une flamme plate de benzène a été stabilisée, à faible pression (45 mbar), sur un brûleur mobile de 8 cm de diamètre avec, en face, une microsonde conique (angle de  $42^\circ$ ) en quartz contenant un orifice de 0.2 mm. La microsonde ainsi que le brûleur mobile ont été utilisés pour prélever les échantillons à différentes positions de la surface du brûleur. Les auteurs ont eu recours à trois méthodes d'analyses, suivant la nature des espèces dans le mélange réactionnel:

- Couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CPG-SM) pour l'analyse des espèces chimiques stables,
- Couplage faisceau moléculaire / spectrométrie de masse (FM-SM) pour l'analyse des espèces chimiques stables et réactives (atomes, radicaux),
- Spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure d'espèces spécifiques.

Cinquante espèces chimiques ont été détectées dans la flamme de benzène, incluant les gaz permanents de la combustion ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ) et les hydrocarbures de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ .

La mesure du profile des températures a été accomplie en utilisant un thermocouple Pt10%-Rh de 0.1 mm de diamètre, isolé à l'aide d'une couche de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO afin d'éliminer les effets catalytiques sur le platine.

### 2.1.1. Mécanismes utilisés

Dans le cadre de la quantification de l'effet de l'éthanol sur la formation du méthane ainsi que sur sa cinétique, le mécanisme de Richter a été adopté comme mécanisme de base pour la combustion du benzène dans les conditions de richesse importante [24]. Ensuite le modèle de Marinov élaboré essentiellement pour décrire la dégradation thermique de l'éthanol dans les flammes plates planes de prémélange, dans les réacteurs parfaitement agités et ceux à écoulement piston, ainsi que dans les tubes à choc, a été ajouté au mécanisme de base [25]. Enfin, la combinaison mécanisme de base-modèle de Marinov a été raffinée par élimination des réactions et des espèces communes.

### 2.2 Conditions de l'étude

Comme il a été précédemment mentionné, cette modélisation a été réalisée en basant sur les conditions opératoires de la flamme du benzène pur et en incrémentant chaque fois la quantité de l'éthanol de 4% tout en maintenant la richesse, la fraction molaire du gaz inerte, la pression ainsi que le profile des températures constants (Tableau 3.1). La méthode d'essai et erreur a été utilisée pour varier le flux initial des réactifs (benzène/éthanol + oxygène) afin d'obtenir un profile de température constant, cette tâche a été effectué par le code PREMIX en résolvant l'équation de l'énergie.

**Tableau 3.1:** Paramètres des flammes utilisées pour la modélisation.

Flamme	Richesse	Flux (10 <sup>-3</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Fraction molaire			
			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	O <sub>2</sub>	Ar
Benzène pur	2	3.102	0.12	0	0.44	0.44
avec 4% d'éthanol	2	3.203	0.1056	0.0233	0.4311	0.4400
avec 8% d'éthanol	2	3.264	0.0931	0.0471	0.4198	0.4400
avec 12% d'éthanol	2	3.326	0.0802	0.0716	0.4082	0.4400
avec 16% d'éthanol	2	3.651	0.0670	0.0968	0.3963	0.4400
avec 20% d'éthanol	2	3.992	0.0534	0.1225	0.3841	0.4400

### **3. Code de calcul**

La bibliothèque CHEMKIN contient plusieurs codes parfaitement adaptés aux configurations industrielles, tels que les brûleurs, les réacteurs parfaitement agités, les machines à compression rapide ainsi que les tubes à chocs. Ces codes permettent la résolution des équations de la continuité et de l'énergie tout en donnant des informations très acceptables sur l'état du système en un temps de calcul faible [7].

Dans notre modélisation, on a utilisé le code « PREMIX », de la bibliothèque CHEMKIN II, conçu spécialement pour la modélisation des flammes plates, laminaires de prémélange. Ainsi, il sera adéquat de donner quelques détails sur CHEMKIN et PREMIX [26].

#### **3.1. Structure de CHEMKIN II-PREMIX**

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes qui sont l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et une bibliothèque de sous programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse [27].

La Figure 1 montre la structure générale de CHEMKIN II avec les relations qui existent entre les différents fichiers nécessaires pour obtenir les profils des fractions molaires des espèces et des vitesses des réactions mises en jeu dans le mécanisme.

L'interpréteur "CKINTERP" a pour rôle de lire et d'interpréter en langage fortran le mécanisme chimique postulé contenant les éléments chimiques, les espèces, les réactions et leurs paramètres d'Arrhenius écrits sous la forme " $A T^n \exp(-E/RT)$ " où "A" est le facteur préexponentiel, "n" l'exposant de la température et "E" l'énergie d'activation. L'interpréteur extrait d'une base de données thermodynamiques les propriétés  $C_{p_k}^\circ$ ,  $H_k^\circ$ ,  $S_k^\circ$  des espèces mises en jeu dans le mécanisme pour les stocker ensuite dans un fichier lien binaire (Interp.lien) [26].

Le code de calcul "TRANFIT" permet d'évaluer, à partir d'une base de données, les coefficients de transport en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un autre fichier lien binaire (Trans.lien) créé à partir du fichier Interp.lien.

Les fichiers liens et les sous programmes de CHEMKIN II peuvent alors être utilisés par différents codes de calcul développés indépendamment. Dans notre cas, nous utilisons PREMIX, spécialement conçu pour le traitement des flammes laminaires de

prémélange, et CKVIT conçu pour le calcul des vitesses élémentaire et globales des réactions mises en jeu dans le mécanisme réactionnel.

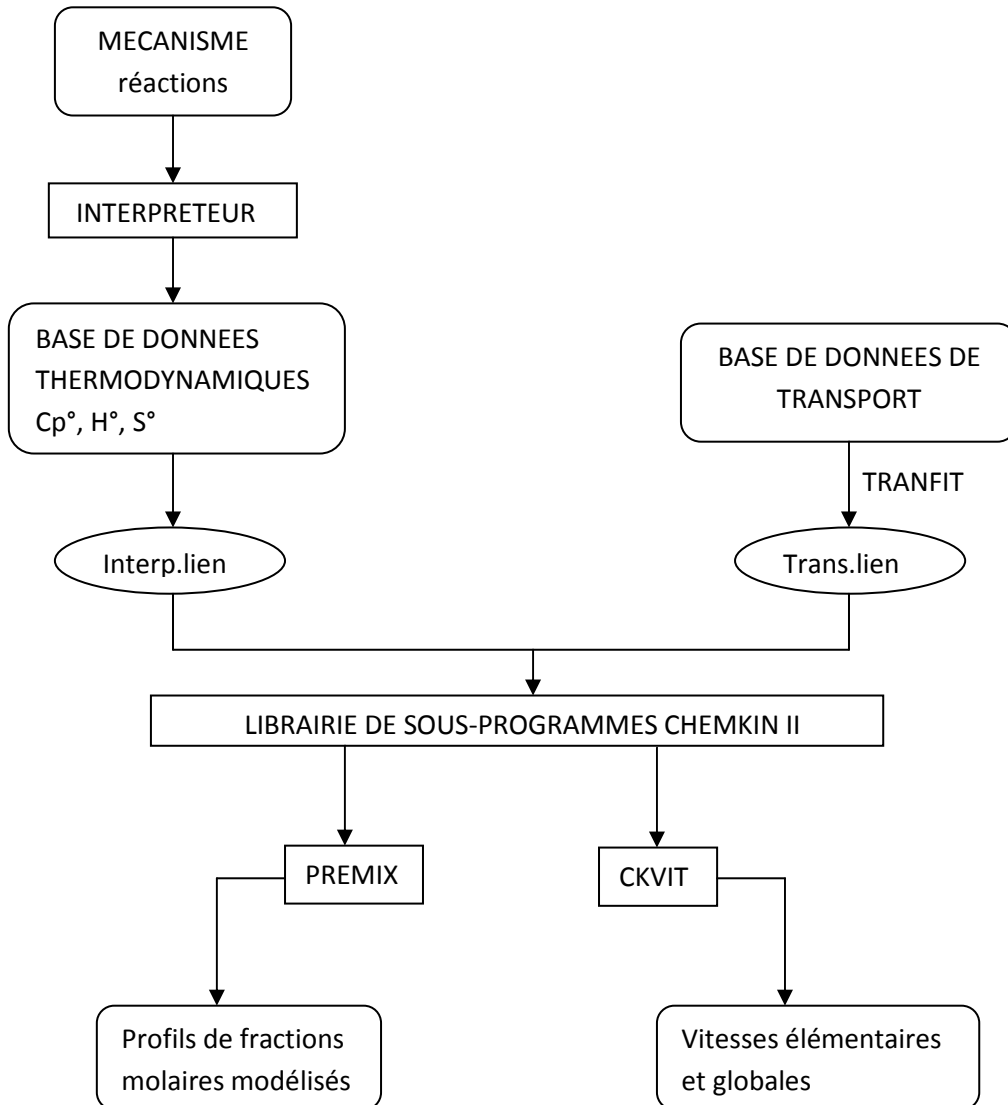


Figure 3.1 : structure générale de CHEMKIN II-PREMIX.

### 3.2. Données thermodynamiques

L'entropie, l'enthalpie de formation et la capacité calorifique standard sont les données thermodynamiques, associées à chaque espèce du mécanisme, requises pour le calcul de la constante inverse ou de l'effet thermique d'une réaction. Le formalisme de CHEMKIN II [27] exige que ces propriétés soient données sous formes de développements polynomiaux à 14 coefficients appelés "polynômes NASA". Les propriétés

thermodynamiques des espèces moléculaires et radicalaires utilisées dans notre mécanisme proviennent soit de la littérature, soit elles sont calculées à partir du logiciel Thergas qui est basé sur les méthodes de contribution de groupe et les méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par Benson [28].

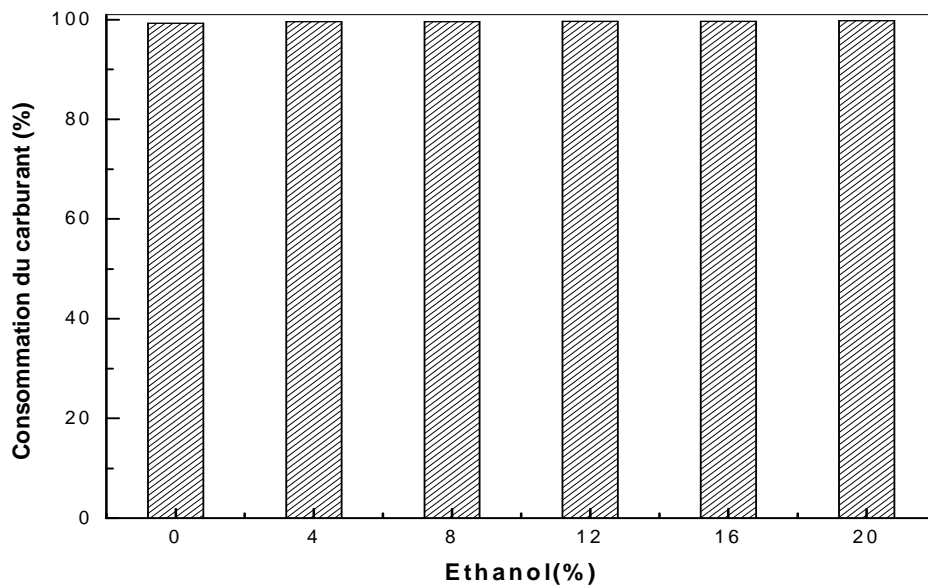
## 4. Résultats

### 4.1. Variation des fractions molaires

Cette étude admet pour but le suivi de la variation des fractions molaires du carburant, de l'oxygène et du méthane en variant le pourcentage de l'éthanol dans le mélange réactionnel de 0% à 20%.

#### 4.1.1. Variation de la quantité du carburant

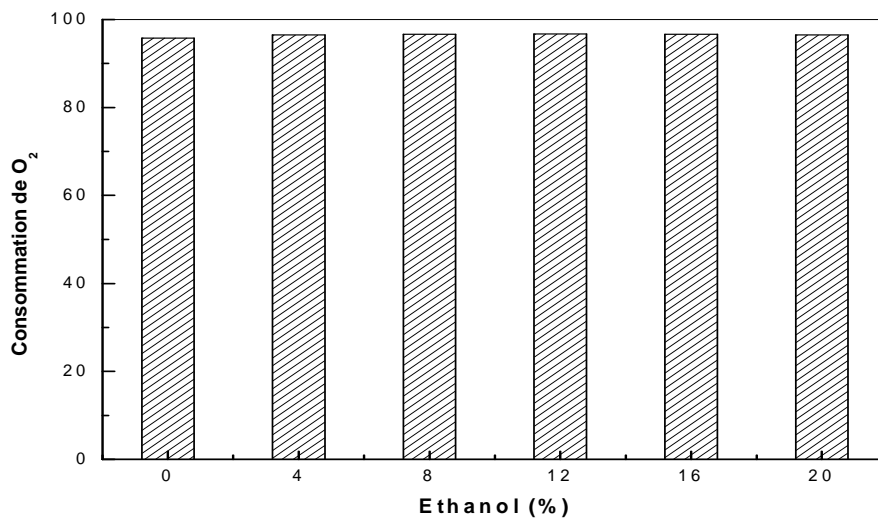
La figure 3.2 présente les résultats concernant l'effet de la variation de la quantité de l'éthanol ajouté sur la quantité du carburant consommée. Ces résultats montrent clairement que, quelque soit le pourcentage de l'éthanol dans le mélange réactionnel, la consommation du carburant, calculée par le rapport  $\frac{(benzène+éthanol)_{ini} - (benzène+éthanol)_{fin}}{(benzène+éthanol)_{in}} \times 100$ , reste constante, ce qui veut dire que l'éthanol n'exerce aucune influence sur la consommation du benzène.



**Figure 3.2** : variation de la quantité du carburant consommée en fonction du pourcentage de l'éthanol.

#### 4.1.2. Variation de la quantité de l'oxygène

Comme dans le cas de la variation de la quantité du carburant avec celle de l'éthanol ajoutée, les résultats de la modélisation, consignés dans la figure 3.3, montrent clairement que, sans se soucier de la quantité de l'éthanol dans le mélange réactionnel, la consommation de l'oxygène ( $O_2$ ) reste toujours constante, ce qui implique aussi que l'éthanol n'admet aucune influence sur la consommation du comburant.



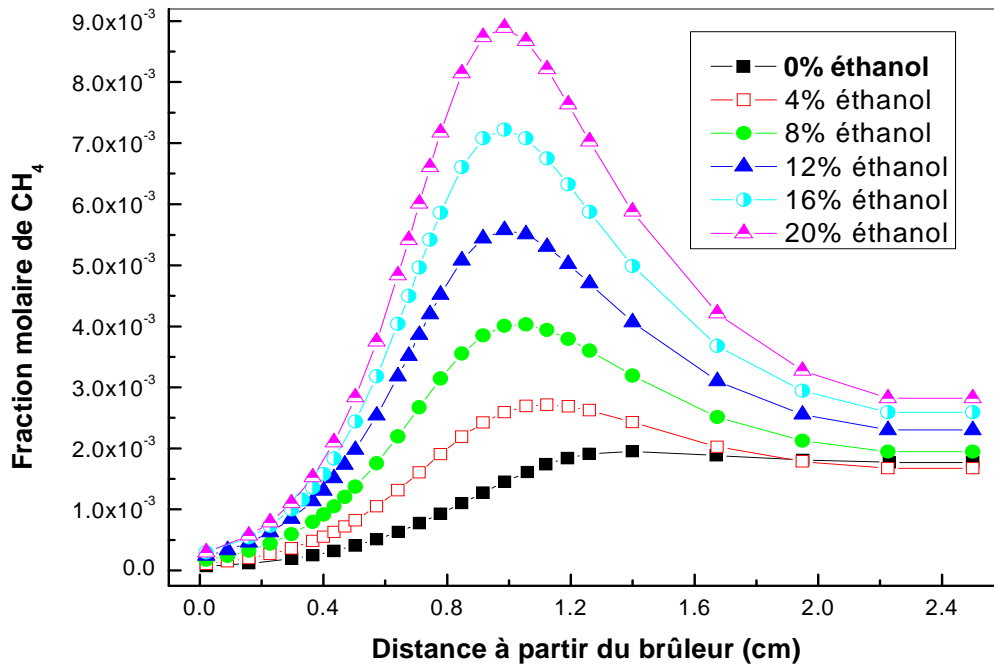
**Figure 3.3 :** variation de la consommation de l'oxygène en fonction du pourcentage de l'éthanol.

#### 4.1.3. Variation de la quantité du méthane

D'après la figure 3.4, qui donne la variation de la quantité de méthane formée à différentes pourcentage d'éthanol, il sort claire qu'à l'exception de la flamme nette de benzène où la fraction molaire du  $CH_4$  augmente avec l'augmentation de la distance de la surface du brûleur pour atteindre un palier aux alentours de 1.3 cm, quelque soit la quantité d'éthanol ajoutée, l'allure de la courbe des fractions molaires du méthane en fonction de la distance du brûleur est la même. La quantité de  $CH_4$  augmente avec l'augmentation de la quantité de l'éthanol dans le mélange réactionnel pour atteindre une valeur maximale aux environs de (1.0 cm) de la surface du brûleur ensuite elle commence à diminuer pour se stabiliser en fin pour des distances supérieures à 2.2 cm. Il faut noter que la fraction maximale du méthane augmente avec l'accroissement de la quantité de l'éthanol, pour passer de  $1.77 \times 10^{-3}$ , dans le cas de la flamme du benzène pur, à  $2.82 \times 10^{-3}$ , dans le cas du



mélange dopé avec 20% d'éthanol, c'est-à-dire 1.6 fois plus important, ce qui prouve que l'adjonction de l'éthanol induit l'accroissement de la quantité du méthane.



**Figure 3.4 :** variation de la fraction molaire du méthane en fonction de la distance de la surface du brûleur à différents pourcentages d'éthanol.

## 4.2. Chemin réactionnels de formation du méthane

Dans cette partie de la modélisation, notre attention sera focalisée sur les principales réactions de formation ainsi que celles de consommation du méthane et des principales espèces mises en jeu dans la production de  $\text{CH}_4$ .

Cette étude sera divisée en deux parties, la première partie sera consacrée aux chemins réactionnels dans le cas de la flamme du benzène pur, tandis que la seconde traitera les mécanismes de formation dans le cas du mélange contenant 20% d'éthanol.

### 4.2.1. Flamme du benzène

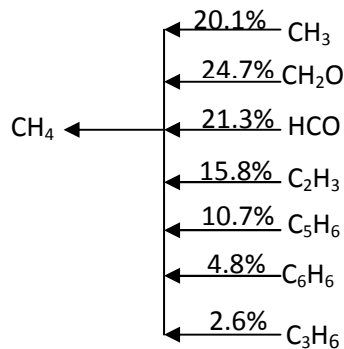
Dans le cas de la flamme du benzène pur, les résultats de la modélisation montrent clairement que le méthane est formé selon les réactions suivantes :





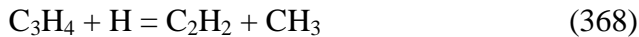
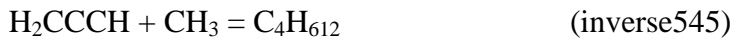
La réaction du formaldéhyde avec le radical méthyle (réaction 109) constitue la principale source de formation du méthane avec une contribution de 24.7%, tandis que on voit plusieurs réactions où le radical méthyle participe à la formation du méthane, il réagit avec le HCO (réaction 106), avec le vinyle radical (réaction 229), avec le cyclopentadiène (réaction 599), avec le benzène (réaction 649 (inverse)) admettent pour contributions respectives 21.3%, 15.8%, 10.7%, 4.8%, alors que les réactions de l'attaque radicalaire de l'hydrogène atomique sur le radical méthyle (réaction 146(inverse)), (réaction 94) contribuent avec 20.1%, enfin on voit que la réaction de décomposition monomoléculaire de Propylène (réaction 982) contribue avec 2.56%.

Ces résultats confirment que la formation du méthane, dans le cas d'une flamme du benzène pur, est due essentiellement à sept espèces, le radical méthyle ( $\text{CH}_3$ ), le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), le (HCO), le radical vinyle ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ), le radical cyclopentadienyl ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ), le benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) et enfin le propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) (voir schéma 3.1).



**Schéma 3.1:** Principales espèces mises en jeu dans la formation du méthane dans le cas de la flamme du benzène pur.

A son tour, la première espèce dans la formation du méthane, le radical méthyle ( $\text{CH}_3$ ) est obtenu via la séquence suivante:



Les réactions d'addition de l'hydrogène moléculaire sur le radical méthylène singulier (réactions 63) et celle d'addition du molécule d'eau (réaction 1006(inverse)) contribuent avec 42%, alors que les réactions de décomposition monomoléculaire du 1,2-butadiène (réaction 545 (inverse)) et du radical allyl (réaction 394 (inverse)) contribuent respectivement avec 28.8% et 4.3%. De l'autre côté, les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir du méthane par le radical hydroxyle (réaction 147) et l'oxygène atomique (réaction 148) contribuent avec 11.1%. De plus, la réaction du radical méthylène triplet avec l'hydrogène moléculaire (réaction 95 inverse)) contribue avec 4.2% et enfin la réaction du méthylacétylène avec l'hydrogène atomique (réaction 383 (inverse)) contribue avec 4.3% dans la formation du radical méthyle.

En résumé, sept espèces sont mises en jeu dans la formation du radical méthyle: le radical méthylène singulier ( $\text{CH}_2$ ), le méthane lui même, le 1,2-butadiène ( $\text{C}_4\text{H}_612$ ), le radical méthylène triplet ((HCH), le radical allyle ( $\text{aC}_3\text{H}_5$ ) et le méthylacétylène ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{P}$ ) (voir schéma 3.2 pour plus de détails).

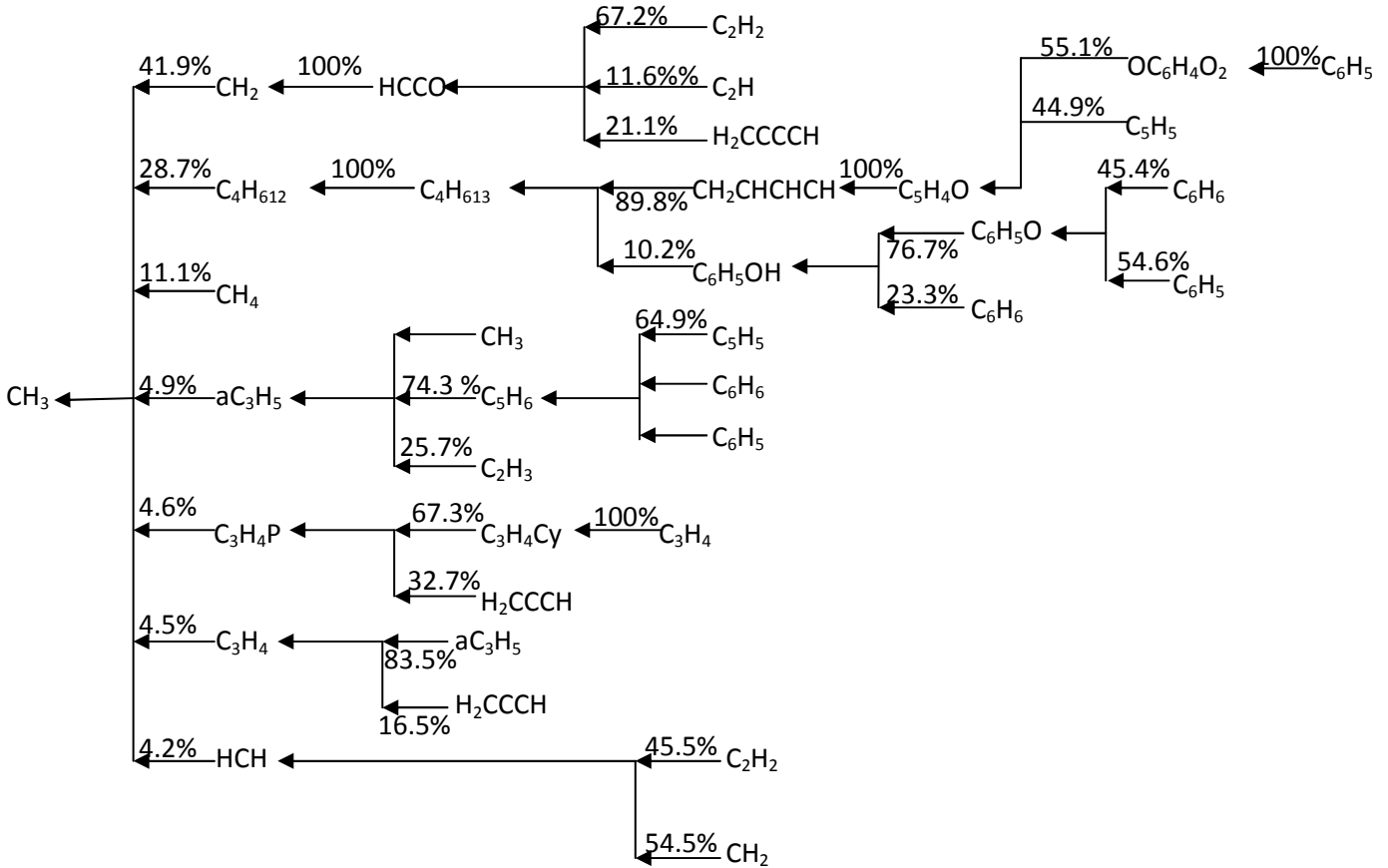


Schéma 3.2: Séquence des chemins réactionnels de CH<sub>3</sub> dans le cas de la flamme de benzène pur.

A son tour, la première espèce dans la formation du radical méthyle, le radical méthylène singulier (CH<sub>2</sub>) provient globalement du HCCO qui provient à son tour de trois espèces: l'acétylène avec une contribution de 61.2%, le radical H<sub>2</sub>CCCCH avec une contribution de 21.1% et le radical éthyne (C<sub>2</sub>H) avec une contribution de 11.6%. De l'autre côté, la seconde espèce dans la formation du radical méthyle, le 1,2-butadiène est issue exclusivement du 1,3-butadiène qui est lui même produit par le biais de deux espèces le butadiényle (CH<sub>2</sub>CHCHCH) avec une contribution de 89.8% et le phénol avec une contribution de 10.2%. De l'autre côté, le butadiényle est totalement produit à partir du C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O qui est lui même obtenue à partir de l'orthobenzoquinone (OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), qui contribue avec 55.1% et qui est globalement formé du radical phényle, et à partir du radical cyclopentadiène (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) qui contribue avec 44.9%.

A son tour, la deuxième espèce qui entre dans la formation du 1,3-butadiène; le phénol est issue à partir du radical phénoxy (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O), qui contribue avec 76.7%, et à partir du benzène qui contribue avec 23.3%. De l'autre côté, le phénoxy est formé à partir du

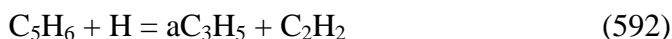
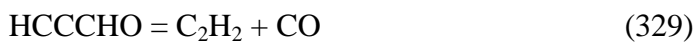
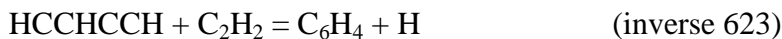
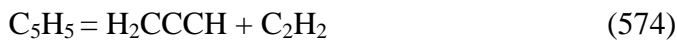
benzène, avec une contribution de 45.4%, et le radicale phényle avec une contribution de 54.6%.

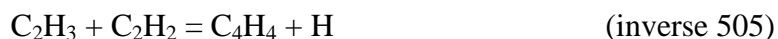
Concernant, la troisième espèce qui entre dans la formation du radicale méthyle et qui est le radicale allyle ( $aC_3H_5$ ), les résultats de l'analyse de sensibilité montrent que cette espèce est formée à partir du radicale cyclopentadienyl ( $C_5H_6$ ), dont la contribution est de 74.3%, et à partir du radicale vinyle ( $C_2H_3$ ) dont la contribution est de 25.7%. Le radicale cyclopentadienyl provient de trois espèces, le radicale cyclopentadiène ( $C_5H_5$ ), le benzène ainsi que le radicale phényle.

En ce qui concerne la quatrième espèce qui entre dans la production du radicale méthyle; le méthyleacétylène ( $C_3H_4P$ ), les résultats de l'analyse de sensibilité confirment que deux espèces contribuent dans la formation de cette dernière, le cyclopropène ( $C_3H_4CY$ ) avec une contribution de 67.3%, et le radicale propargyle ( $H_2CCCH$ ) avec une contribution de 32.7%. En plus, il a été trouvé que le cyclopropène est entièrement issu du radicale allène ( $C_3H_4$ ) qui est lui même issu des radicaux allyle (avec une contribution de 83.5%) et propargyle (avec une contribution de 16.5%).

Enfin, la dernière espèce qui contribue dans la formation du radicale méthyle, et qui le radicale méthylène triplet ( $HCH$ ) a été confirmé qu'elle issue de  $C_2H_2$ , avec une contribution de 45.5%, et le radicale méthylène singulier dont la contribution est de 54.5%.

En ce qui concerne l'espèce principale dans la formation de HCCO (la seule espèce dans la formation  $CH_2$ ), qui est l'acétylène, les résultats de la modélisation montrent qu'il est formé via la séquence suivante:





Sur la base des résultats de l'étude de sensibilité, les réactions de la décomposition monomoléculaire du radicale cyclopentadiène (réaction 574), du 2-propynal (réaction 329), du  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$  (réaction 589), du radicale vinyle (réaction 231), de CHCHCHO (réaction 347), du radicale butradiényle (réaction 517 (inverse)), du radicale vinyle acétylène (réaction 503 (inverse)) et du HCCHCCH contribuent respectivement avec 15.4%, 8.7%, 6.4%, 6.0%, 4.2%, 2.6%; alors que les réactions de l'attaque d'un atome d'hydrogène sur le radicale benzyne (réaction 623 (inverse)), sur le diacétylène (réaction 483 (inverse)), sur le radicale cyclopentadiényle (réaction 592), et sur le vinylacétylène (réaction 505 (inverse)) contribuent respectivement avec 13.4%, 8.7%, 7.7%. De l'autre côté, le 2-propynal est exclusivement obtenu via le radicale propargyle qui est lui même obtenu à partir du benzène (36% de contribution), du radicale cyclopentadiène (27.6% de contribution), du propynylidene (21.3% de contribution), du 1,2-butadiène (11.3% de contribution) et à partir de l'allène (3.7% de contribution). En plus le radicale propynylidene ( $\text{C}_3\text{H}_2$ ) est globalement obtenu à partir du radicale propargyle, tandis que le radicale CHCHCHO est entièrement produit par le  $\text{C}_3\text{H}_2$  (voir schéma 3.3 pour des plus amples détails).

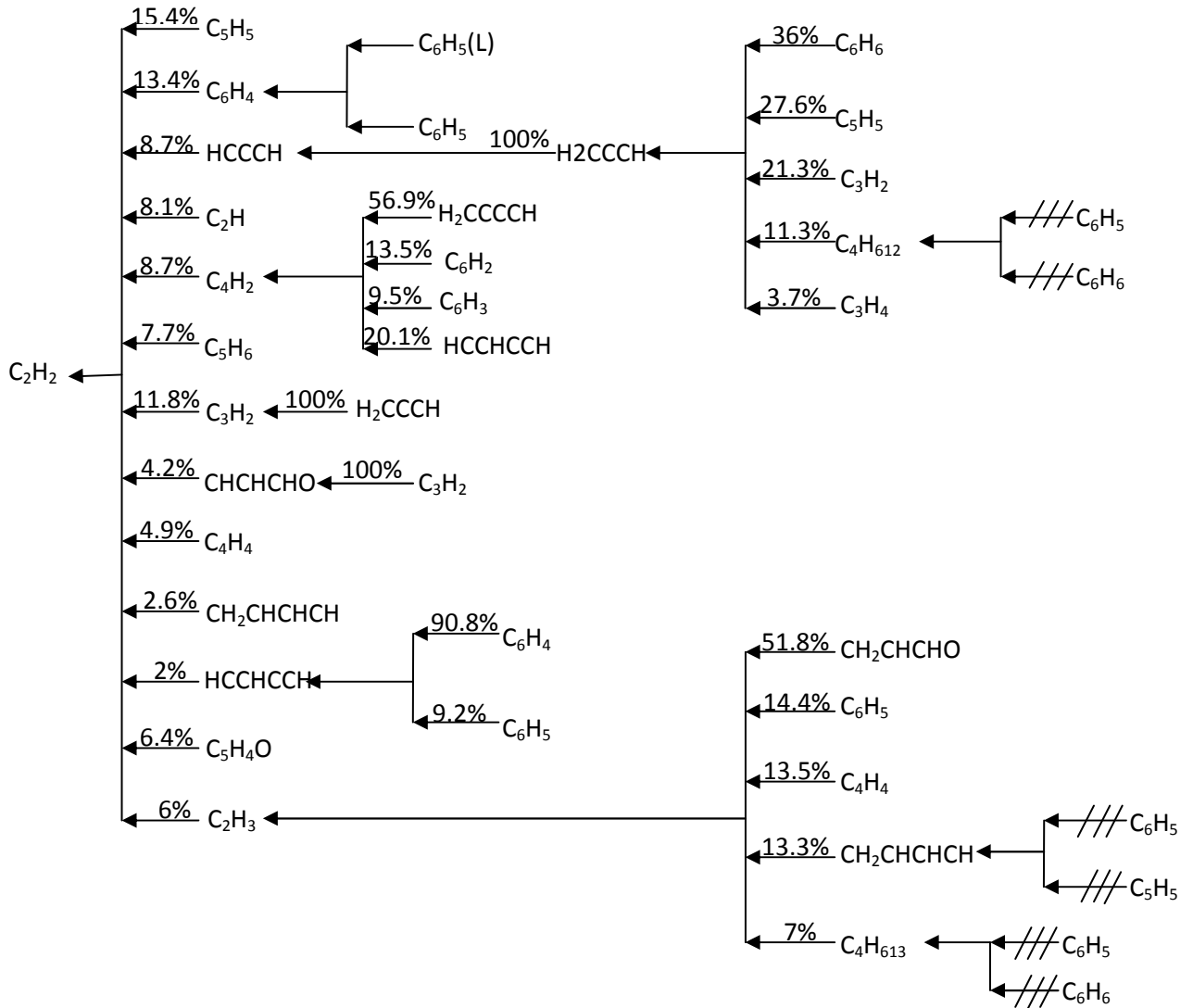


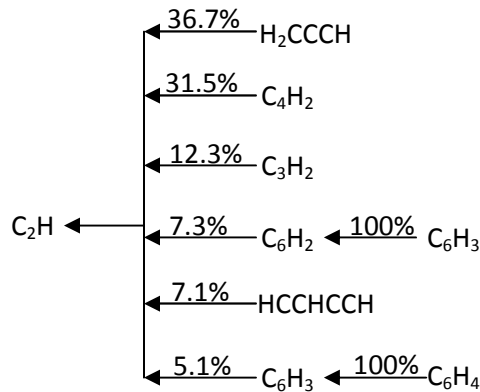
Schéma 3.3: Séquence des chemins réactionnels de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans le cas de la flamme de benzène pur.

Concernant le radical éthynyle (C<sub>2</sub>H), l'analyse des chemins réactionnels montre que cette espèce est produite via les réactions suivantes:



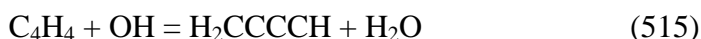
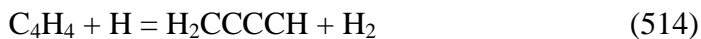
Où l'attaque radicalaire par l'oxygène atomique sur le radical propargyle (réaction 323) et sur le propynylidène (réaction 308) admet pour contributions respectives 36.7% et 12.3%.

Alors que l'attaque radicalaire par l'hydrogène atomique sur le diacétylène (réaction 483 (inverse)) et sur le triacétylène (réaction 613 (inverse)) admettent pour contributions respectives 31.5% et 7.3%. De l'autre côté, les réactions de la décomposition monomoléculaire du HCCHCCH (réaction 499 (inverse)) et du hexenediynyle (réaction 615 (inverse)) contribuent respectivement avec 7.1% et 5.1%. Enfin, il faut noter que le radicale  $C_6H_2$  est entièrement formé à partir du  $C_6H_3$  qui est à son tour globalement produit par le  $C_6H_4$  (voir schéma 3.4 pour plus de détails).



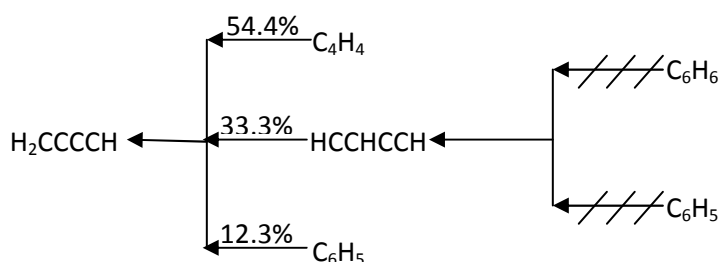
**Schéma 3.4:** Séquence des chemins réactionnels de formation de  $C_2H$  dans le cas de la flamme de benzène pur.

A son tour le  $H_2CCCCH$  la principale espèce dans la formation de Diacétylène  $C_4H_2$ , la modélisation nous montre qu'elle est obtenue selon les réactions suivantes :



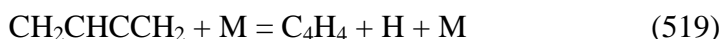
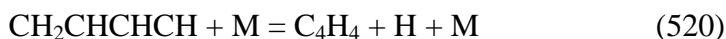
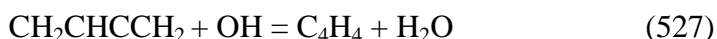
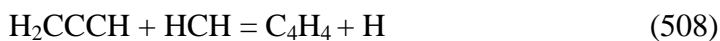
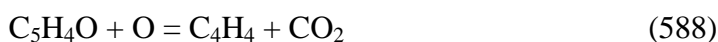
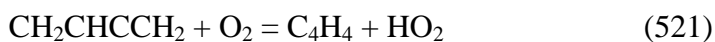
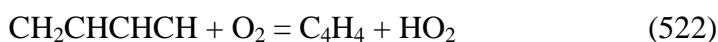
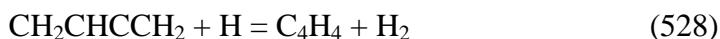
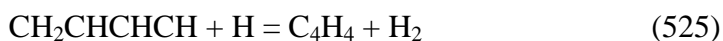
D'après les résultats de l'étude de sensibilité, on voit que le Vinyle acétylène est attaqué une fois par l'hydrogène atomique (réaction 514), et une autre fois par le radicale hydroxyle (réaction 515), qui contribue avec 54.4%, de l'autre coté l'attaque d'hydrogène atomique sur le HCCHCCH (réaction 487), et sur le  $C_6H_5$  (réaction 628(inverse)), admettent pour contributions respectives 33.3%, 12.3%, enfin il faut noter que le HCCHCCH est obtenu a la base de  $C_6H_5$  et  $C_6H_6$  (voir schéma 3.5).





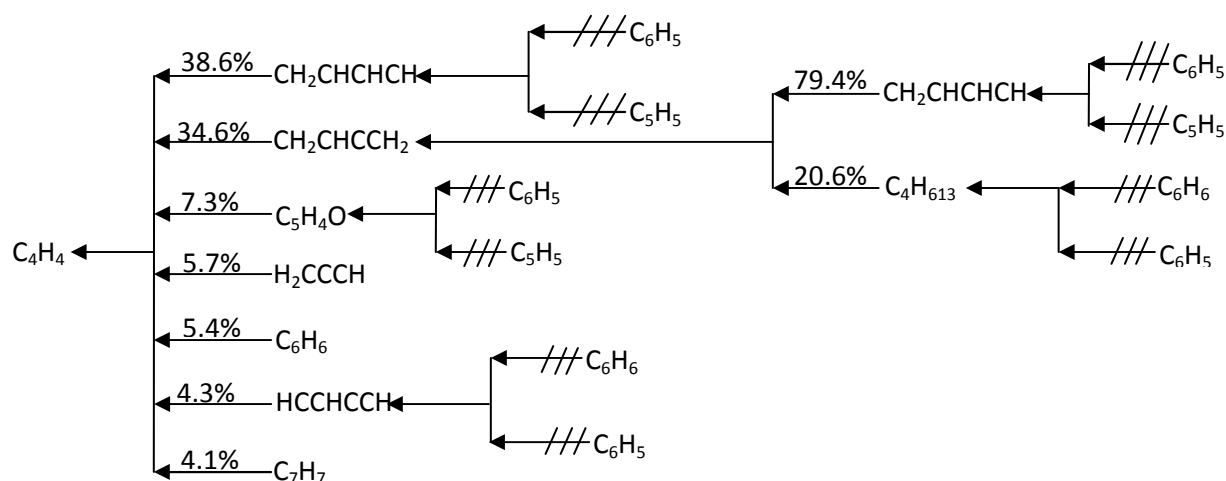
**Schéma 3.5:** Séquence des chemins réactionnels de H<sub>2</sub>CCCCH dans le cas de 0% éthanol.

On ce qui concerne le Vinyle acétylène C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> l'analyse des chemins réactionnels montre que cette espèce est obtenue selon les séquences suivantes :



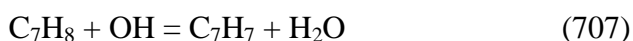
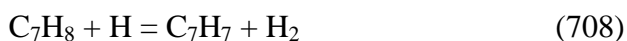
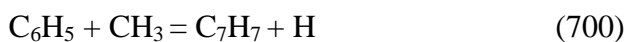
Sur la base des résultats de l'étude de sensibilité, les réactions de la décomposition monomoléculaire du benzène (réaction 643(inverse)), du benzyle (réaction 701(inverse)), contribuent respectivement avec 5.4%, 4.1%, aussi l'attaque de l'oxygène atomique sur le C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O (réaction 588) qui contribue avec 7.3%, l'attaque de l'hydrogène atomique sur

HCCHCCH (réaction 511(inverse)) , d'un autre coté on remarque qu'il y a des espèces qui subissent a une décomposition, une attaque par l'hydrogène atomique, par l'oxygène atomique, et par le radicale hydroxyle comme le CH<sub>2</sub>CHCHCH (réaction 520, réaction 525, réaction 522, réaction 524), et le CH<sub>2</sub>CHCCH<sub>2</sub> (réaction 519, réaction 528, réaction 521, réaction 527) contribuent respectivement avec 38.5%, 34.6%,et le H<sub>2</sub>CCCH qui contribue avec 5.66% (réaction 508). Enfin il faut noter que le CH<sub>2</sub>CHCHCH, le C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O, le CH<sub>2</sub>CHCCH<sub>2</sub>, le HCCHCCH sont formé a la base de benzène et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (voir schéma 3.6).



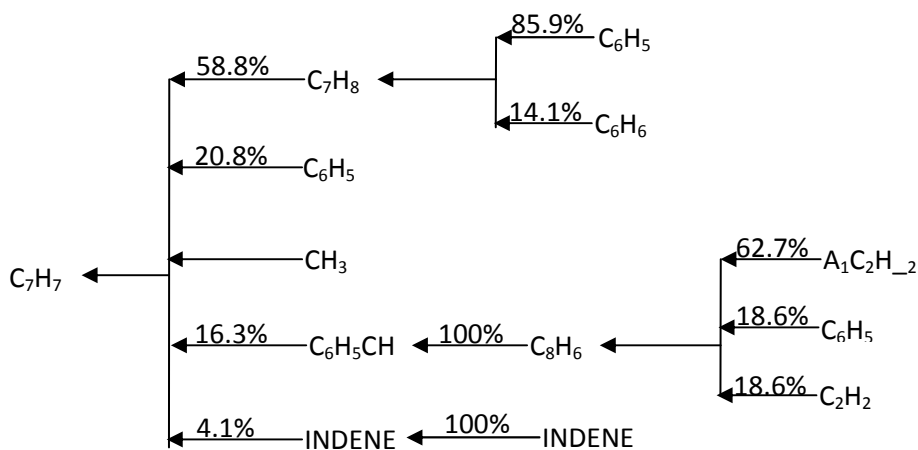
**Schéma 3.6:** Séquence des chemins réactionnels de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> dans le cas de 0% éthanol.

Les résultats de la modélisation montrent clairement que le benzyle est obtenu à partir des réactions suivantes :



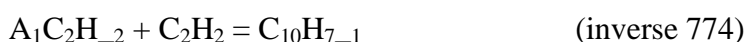
Après les résultats de la modélisation on voit que le toluène subit a trois réactions une de décomposition (réaction 704 (inverse)), une de l'attaque d'hydrogène atomique (réaction 708), et une de l'attaque du radicale hydroxyle (réaction 707), et il contribue avec

58.8%. Alors que l'attaque radicalaire de l'hydrogène atomique sur le phenylcarbène (réaction 742 (inverse)), et sur l'indène (réaction 806 (inverse)) admet pour contributions respectives 16.3%, 4.1%, et le C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> qui contribue avec 20.7%. Le toluène l'espèce principale de la formation du benzyle est obtenu à partir de 85.9% de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, et de 14.1% de benzène, tandis que le phenylcarbène est formé entièrement de phenylacetylène, et aussi l'indène qui est formé entièrement de l'indène\_ (voir schéma 3.7 pour plus de détails).

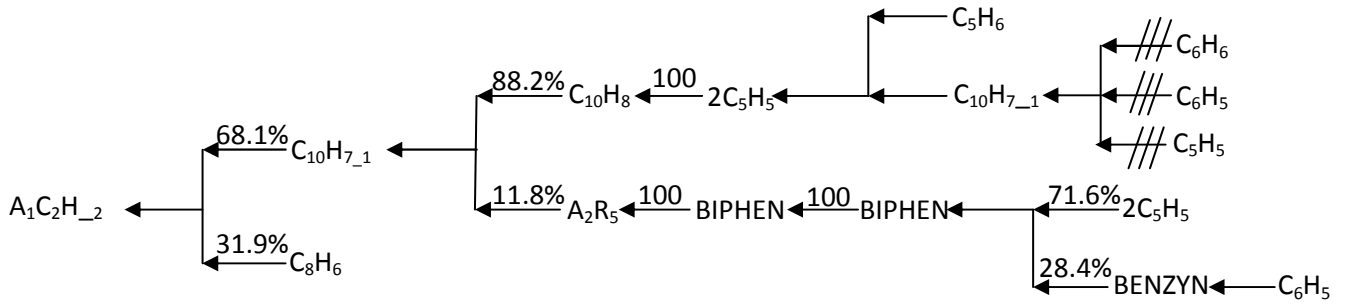


**Schéma 3.7:** Séquence des chemins réactionnels de C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> dans le cas de 0% éthanol.

Ce qui concerne le A<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, les résultats de la modélisation montrent que cette espèce est obtenu à partir des réactions suivantes :



On voit qu'il est formé à partir d'une réaction de décomposition de C<sub>10</sub>H<sub>7-1</sub> (réaction 774 (inverse)) qui contribue avec 68.1%, et une réaction de l'attaque du radical hydroxyl atomique sur le phenylacetylène (réaction 730) contribue avec 31.9%. A son tour le C<sub>10</sub>H<sub>7-1</sub> est formé de 88.2% de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, et de 11.8% de A<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, ces derniers sont formé entièrement de 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, et BIPHENH respectivement, tandis que le C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> est formé a la base de benzène, et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, le BIPHEN qui contribue avec 100% a la formation de BIPHENH, le BIPHEN est obtenu a partir de 71.6% de 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, et de 28.4% de BENZYNE, ce dernier est formé de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (voir schéma 3.8).

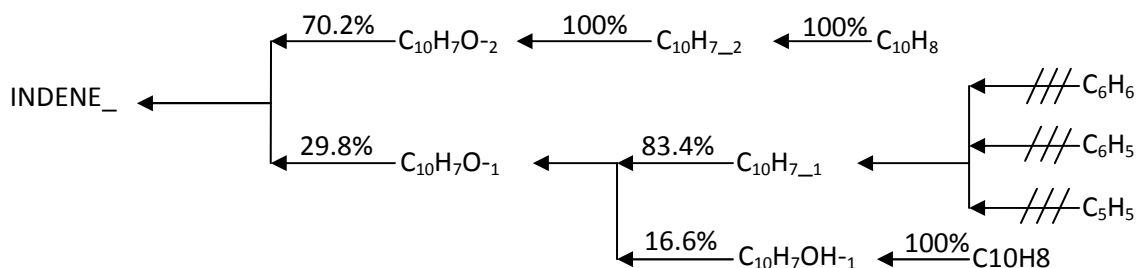


**Schéma 3.8:** Séquence des chemins réactionnels de  $A_1C_2H_{-2}$  dans le cas de 0% éthanol.

A propos de l'indène\_, l'analyse des chemins réactionnels a montré qu'il est formé à partir de la séquence suivante :

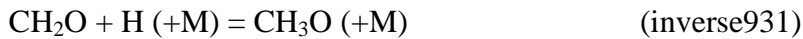
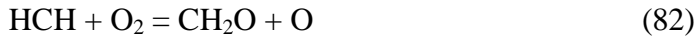
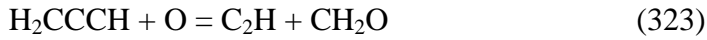


On voit que l'indène\_ est obtenu à partir de deux réactions de décomposition, la première est celle de décomposition de  $C_{10}H_7O_{-2}$  (réaction 801), et la deuxième celle de décomposition de  $C_{10}H_7O_{-1}$  (réaction 800) admettent pour contribution respectives 70.2%, 29.8%. Le  $C_{10}H_7O_{-2}$  lui-même provient entièrement de  $C_{10}H_{7-2}$  qui lui provient entièrement de  $C_{10}H_8$ , enfin le  $C_{10}H_7O_{-1}$  est formé de deux espèces le  $C_{10}H_{7-1}$ , et  $C_{10}H_7OH_{-1}$  avec une contribution respective 83.4%, 16.6% (voir schéma 3.9).

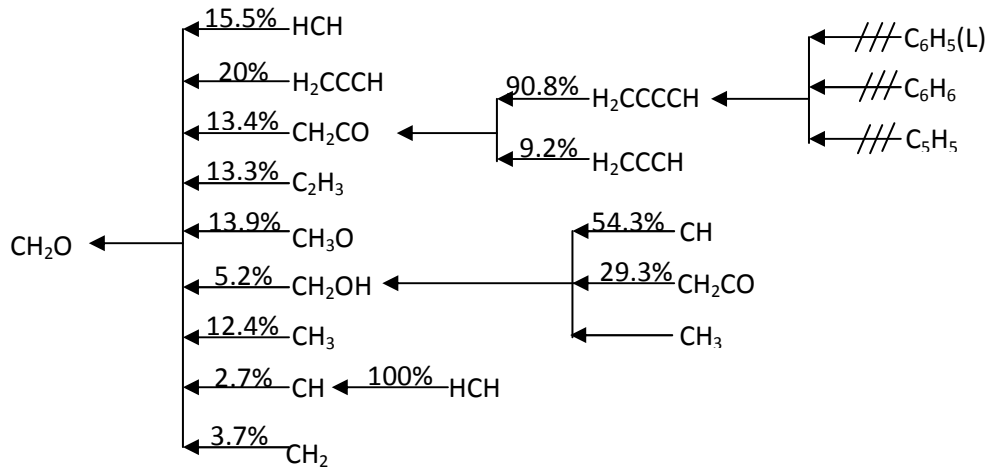


**Schéma 3.9:** Séquence des chemins réactionnels de  $INDENE_-$  dans le cas de 0% éthanol.

En ce qui concerne le formaldéhyde la principale espèce dans la formation du méthane, les résultats de l'étude de sensibilité montrent qu'il est formé selon les réactions suivantes :

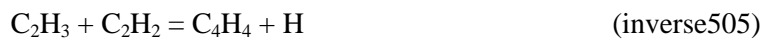


Dans le cas de la formation du formaldéhyde, on trouve des réactions de l'attaque de l'oxygène atomique sur le  $\text{H}_2\text{CCCH}$  (réaction 323) contribue avec 20%, sur le vinyle radical (réaction 224) qui contribue avec 13.3%, sur le radicale méthyle (réaction 96) contribue avec 12.4%, tandis que les réactions d'addition d'un atome d'oxygène pour le HCH (réaction 82), pour le hydroxyméthyle (réaction 115), et pour le radicale méthylène singulier (réaction 69) admettent pour contributions respectives 15.8%, 5.2%, 3%, pour les réactions d'abstraction on voit qu'il y a une abstraction du carbone de  $\text{CH}_2\text{CO}$  par le radicale hydroxyle (réaction 181) qui contribue avec 13.5%, l'addition d'une molécule d'eau sur le methine (réaction 52) contribue avec 3%, enfin les réaction de décomposition du methoxy radical (réaction 931(inverse)), (réaction 123) contribuent avec 13.5% (voir schéma 3.10).

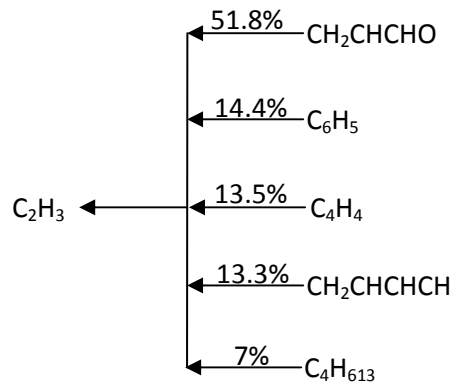


**Schéma 3.10:** Séquence des chemins réactionnels de CH<sub>2</sub>O dans le cas de 0% éthanol.

En ce qui concerne le vinyle radical, les résultats de la modélisation ont montré qu'il est obtenu à partir de la séquence suivante :

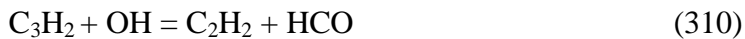
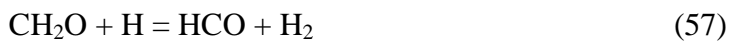


On Remarque dans la formation du vinyle radical qu'il y a deux types de réaction celle de décomposition, et celle de l'attaque radicalaire de l'hydrogène atomique. Pour les réactions de décomposition on voit la décomposition de 2-propenal (réaction 334(inverse)), et la décomposition de Butadienyl (réaction 517(inverse)) et ils contribuent respectivement avec 51.8%, 13.3%, tandis que les réactions de l'attaque de l'hydrogène atomique sur le C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (réaction 628(inverse)), sur le Vinyle acétylène (réaction 505(inverse)), sur le 1,3-Butadiène (réaction 529(inverse)) admettent pour contributions respectives 14.4%, 13.5%, 7% (voir schéma 3.11).



**Schéma 3.11** : Séquence des chemins réactionnels de  $C_2H_3$  dans le cas de 0% éthanol.

Enfin on termine le cas de la flamme du benzène par le HCO, l'étude des chemins réactionnels montre que cette espèce est formée à partir des réactions suivantes :



Les réactions de l'addition de l'hydrogène, et du radical hydroxyle sur le formaldéhyde (réaction 57, 56) contribuent avec 56.9%, et l'addition du radical hydroxyle sur le  $CH_2CO$  (réaction 181), sur le propynylidène (réaction 310) admettent pour contributions respectives 8.4%, 8.4%, alors que pour la réaction de l'addition de l'oxygène sur le vinyle radicale (réaction 224) contribue avec 8.3%, enfin les réaction de décomposition de 2-propenal (réaction 334(inverse)), et de  $CHCHCHO$  (réaction 347) contribuent respectivement avec 12.7%, 5.2% (voir schéma 3.12).

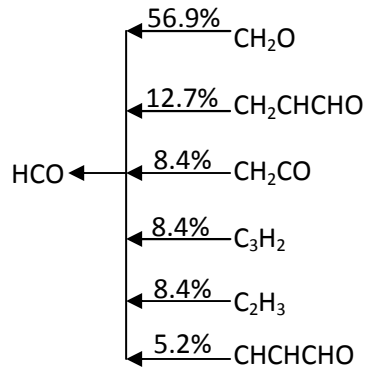
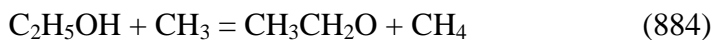
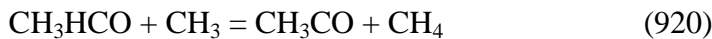
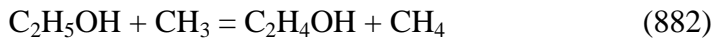


Schéma3.12: Séquence des chemins réactionnels de HCO dans le cas de 0% éthanol.

#### 4.2.2. Flamme du benzène-éthanol

Dans le cas de la flamme du benzène-éthanol, les résultats de la modélisation montrent clairement que le méthane est formé selon les réactions suivantes :



Les réactions de l'éthanol avec le radical méthyle (réaction 882, 883, 884) sont les principales sources de formation du méthane qui contribuent avec 21.9%, ainsi que le radical méthyle participe dans plusieurs réactions à la formation du méthane, avec le HCO



(réaction 106), avec le formaldéhyde (réaction 109), avec le vinyle radical (réaction 229), avec l'éthylène (réaction 247), avec le  $\text{CH}_3\text{HCO}$  (réaction 920), avec le cyclopentadiène (réaction 599), et ces réactions admettent pour contributions respectives 19.1%, 17.4%, 14.2%, 10%, 8.5%, 3.9%. Alors que pour la réaction de décomposition du propylène (réaction 982) contribue avec 3.1%, enfin la réaction d'addition de l'hydrogène sur le radical méthyle (réaction 94) qui contribue avec 2% (voir schéma 3.13).

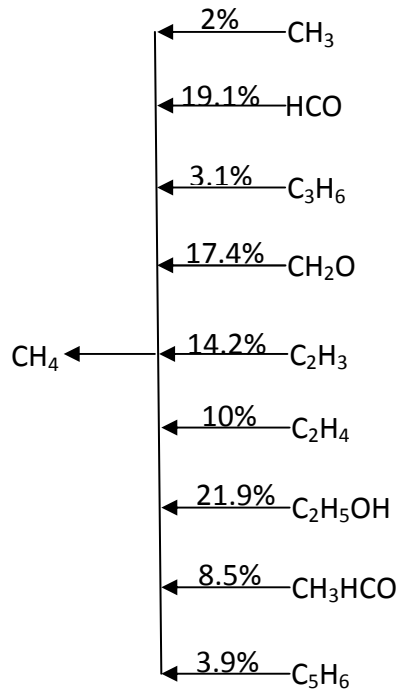
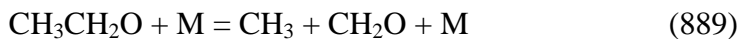
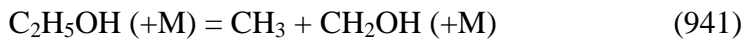
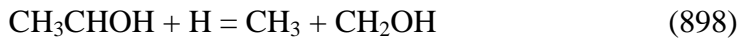


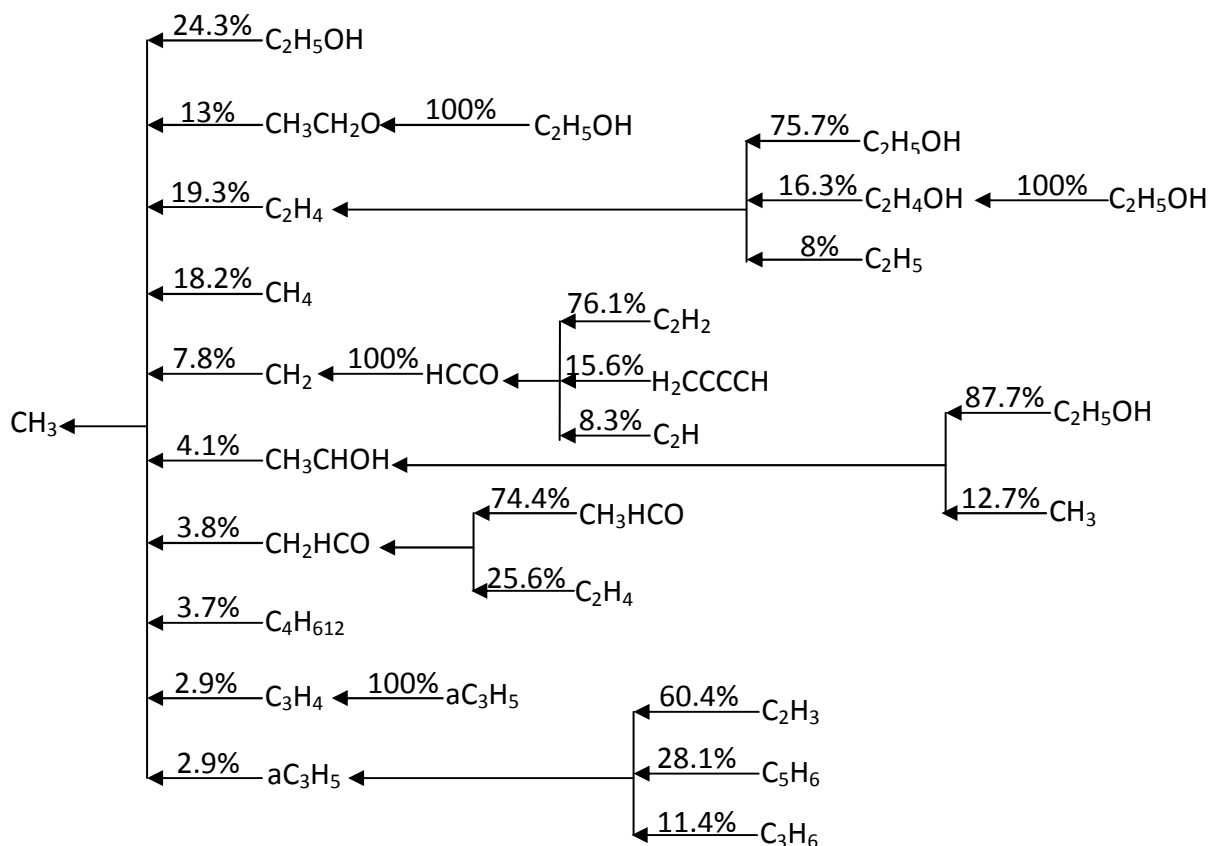
Schéma 3.13: Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_4$  dans le cas de 20% éthanol.

A son tour le radical méthyle, l'étude des chemins réactionnels montre qu'il est obtenu à partir des réactions suivantes :





Les réactions de décomposition de l'éthanol (réaction 941), de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  (réaction 889), de  $\text{CH}_2\text{HCO}$  (réaction 976), de  $\text{C}_4\text{H}_{612}$  (réaction 545(inverse)), et d'ally radical (réaction 394 (inverse)) admettent pour contributions respectives 24.3%, 13%, 3.8%, 3.7%, 2.9%, ainsi que les réactions de l'attaque radicalaire de l'oxygène atomique sur l'éthylène (réaction 243), le méthane (réaction 148), ou par le radical hydroxyle sur le méthane (réaction 147), sur l'éthylène (réaction 245), sinon par l'hydrogène sur le méthylène singulier (réaction 63), sur le méthane (réaction 146), sur le  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  (réaction 898), et enfin de l'allène (réaction 368), leurs contributions sont comme suit : pour les réactions du méthane 18.2%, de l'éthylène 19.3%, du méthylène singulier 7.8%, de  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  4.1%, de l'allène 2.9% (voir schéma 3.14).

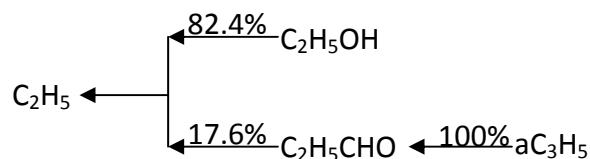


**Schéma 3.14:** Séquence des chemins réactionnels de CH<sub>3</sub> dans le cas de 20% éthanol.

En ce qui concerne l'éthyle, la modélisation montre qu'il est obtenu depuis la séquence suivante :

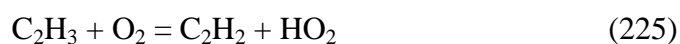
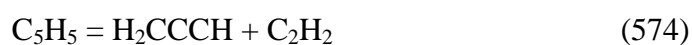
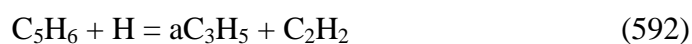
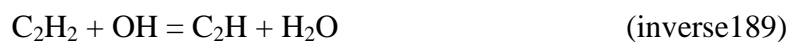
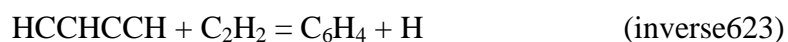


Cette espèce qui est l'éthyle est formée depuis des réactions de décomposition de l'éthanol (réaction 942), et de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO (réaction 350(inverse)) admettent pour contributions respectives 82.4%, 17.6%, ce dernier provient entièrement de l'ally radical (voir schéma 3.15).



**Schéma 3.15:** Séquence des chemins réactionnels de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> dans le cas de 20% éthanol.

A propos de l'acétylène c'est une espèce qui provient de plusieurs réactions, l'étude des chemins réactionnels montre qu'il est obtenu à partir de la séquence suivante :

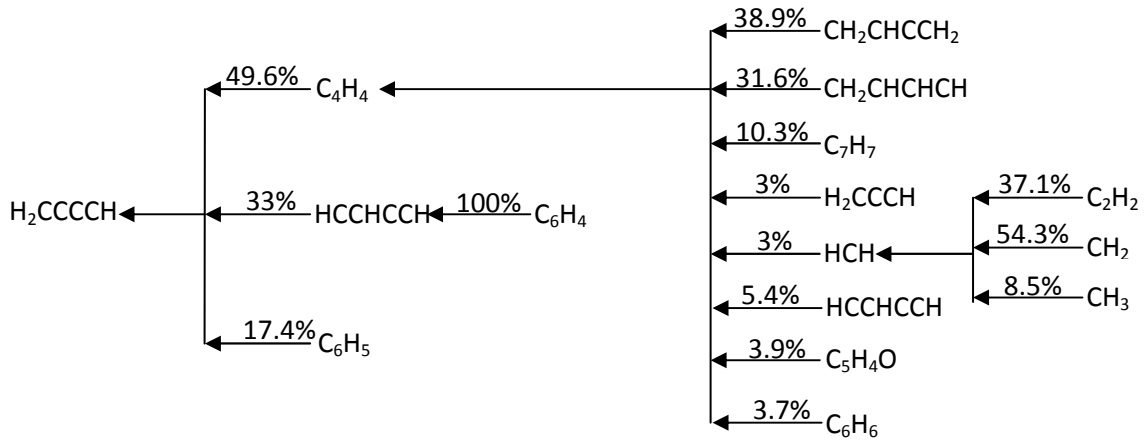


Où les réactions de l'attaque radicalaires de l'hydrogène sur le  $\text{C}_6\text{H}_4$  (réaction 623(inverse)), sur le Diacétylène (réaction 483(inverse)), sur le cyclopentadiène (réaction

592), sur l'allène (réaction 368), sur le vinyle radical (réaction 214), sur le méthylacétylène (réaction 383(inverse)), sur le vinyle acétylène (réaction 505(inverse)), et sur l'éthyne (réaction 186(inverse)), pour les réactions de décomposition de vinyle radical (réaction 213), de  $C_5H_5$  (réaction 574), de HCCCHO (réaction 329), de CHCHCHO (réaction 347), de l'ally radical (réaction 394(inverse)), de  $C_5H_4O$  (réaction 589), de l'éthylène (réaction 188(inverse)), tandis que pour les réactions de l'addition du radical hydroxyle sur le propynylidène (réaction 310), ou de l'addition d'une molécule d'eau sur l'éthyne (réaction 189(inverse)), et les réactions de l'addition de l'oxygène sur le propynylidène (réaction 309), sur le vinyle radical (réaction 225), toutes ces réactions ont des contributions différentes : pour les réactions où participe le vinyle radical 23.3%, le  $C_6H_4$  9.8%, le cyclopentadiène 7.6%, l'éthyne 10.2%, Diacétylène 8.1%,  $C_5H_5$  7.5%, propynylidène 9.7%, HCCCHO 5.7%, CHCHCHO 3.7%, allène 3.4%, ally radical 3.4%, méthylacétylène 2.2%,  $C_5H_4O$  2.1%, l'éthylène 1.2%, le vinyle acétylène 1.7%. Il faut noter aussi que le  $C_6H_4$ , le Diacétylène, le cyclopentadiène, le  $C_5H_4O$  sont formés à la base du benzène, et du  $C_6H_5$ , par contre le HCCCHO est entièrement obtenu de  $H_2CCCH$  (voir schéma 3.16 pour plus de détails).

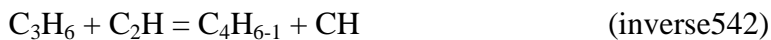
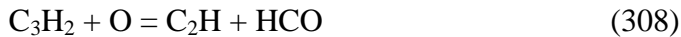
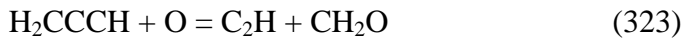


Triplet Méthylène, 5.4% de HCCHCCH, 3.9% de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O, 3.7% de benzène (voir schéma 3.17 pour plus de détails).



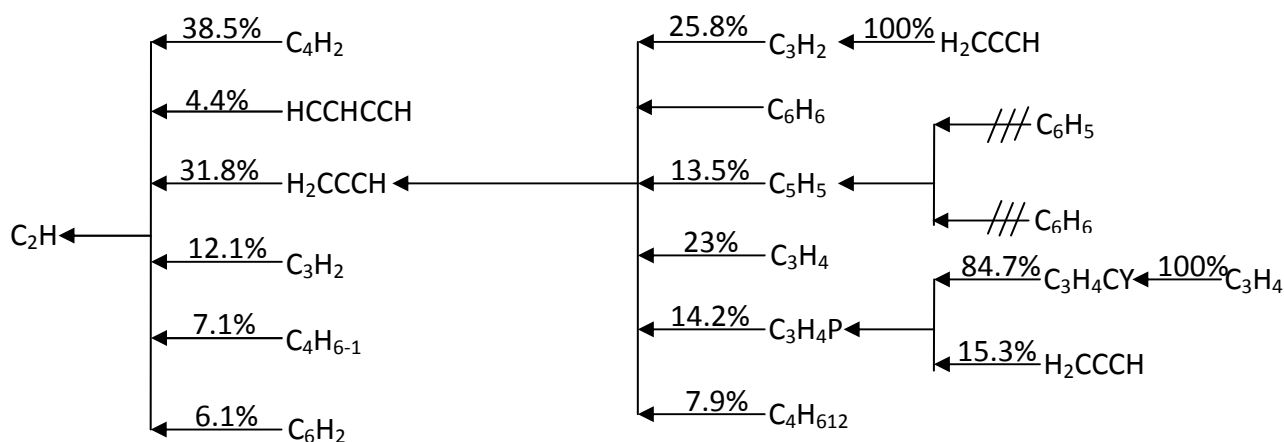
**Schéma 3.17:** Séquence des chemins réactionnels de H<sub>2</sub>CCCCH dans le cas de 20% éthanol.

Pour l'éthynyle c'est une espèce où l'étude des chemins réactionnels a donné qu'il est formé à partir de la séquence suivante :



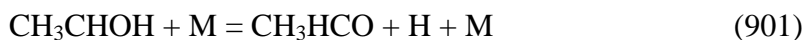
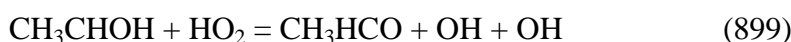
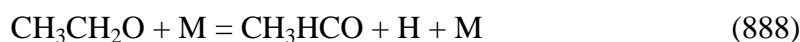
Sur la base de l'étude de sensibilité, l'éthynyle est obtenu à partir des réactions de l'attaque de l'hydrogène atomique sur le Diacétylène (réaction 483(inverse)), et sur le Triacétylène (réaction 613(inverse)), aussi de l'attaque radicalaire de l'oxygène atomique sur le H<sub>2</sub>CCCH (réaction 323), et sur le propynylidène (réaction 308) admettent pour contributions respectives 38.5%, 6.1%, 31.8%, 12.1%, pour la réaction de décomposition de HCCHCCH (réaction 499(inverse)) contribue avec 4.4%, et celle de 1-butyne (réaction 542(inverse)) qui contribue avec 7.1%. Enfin le H<sub>2</sub>CCCH lui qui provient de 25.8% de propynylidène qui provient de 100% de H<sub>2</sub>CCCH, 15.6% de benzène, 13.5% de C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> qui est obtenu à la base de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et benzène, 23% de allène,

14.2% de méthylacétylène qui est formé de : 84.7% de cyclopropène et 15.3% de  $H_2CCCH$ , 7.9% de  $C_4H_{612}$  (voir schéma 3.18).

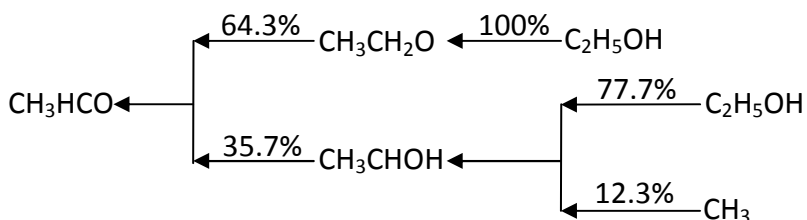


**Schéma 3.18:** Séquence des chemins réactionnels de  $C_2H$  dans le cas de 20% éthanol.

En ce qui concerne le  $CH_3HCO$ , l'étude des chemins réactionnels montre qu'il est obtenu depuis les réactions suivantes :



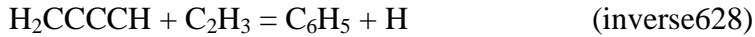
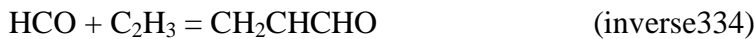
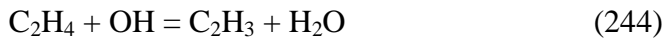
D'après l'étude de sensibilité, les réactions de décomposition de  $CH_3CH_2O$  (réaction 888), et de  $CH_3CHOH$  (réaction 901) contribuent respectivement avec 64.3%, 35.7%, ce dernier est formé de 77.7% de l'éthanol, 12.3% de radicale méthyle, à son tour le  $CH_3CH_2O$  est obtenu à partir de 100% de l'éthanol (voir schéma 3.19).



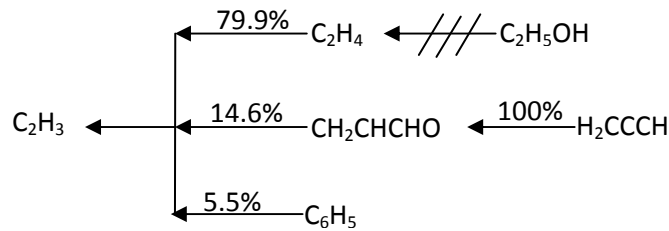
**Schéma 3.19:** Séquence des chemins réactionnels de  $CH_3HCO$  dans le cas de 20% éthanol.

À son tour le vinyle radical c'est une espèce qui participe à la formation de plusieurs autres espèces, l'étude des chemins réactionnels montre qu'il est obtenu à partir des réactions suivantes :



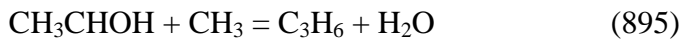


Où les réactions de l'attaque de l'hydrogène atomique sur l'éthylène (réaction 232), ou de l'attaque du radical hydroxyle sur la même espèce (réaction 244) admettent pour contributions respectives 79.9%, tandis que la réaction de décomposition de CH<sub>2</sub>CHCHO (réaction 334(inverse)) qui contribue avec 14.6%, enfin la réaction de l'attaque radicalaire de l'hydrogène sur le C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (réaction 628(inverse)) contribue avec 5.5%. Il faut aussi noter que l'éthylène est obtenu à la base de l'éthanol, et le CH<sub>2</sub>CHCHO qui provient entièrement du H<sub>2</sub>CCCH (voir schéma 3.20).



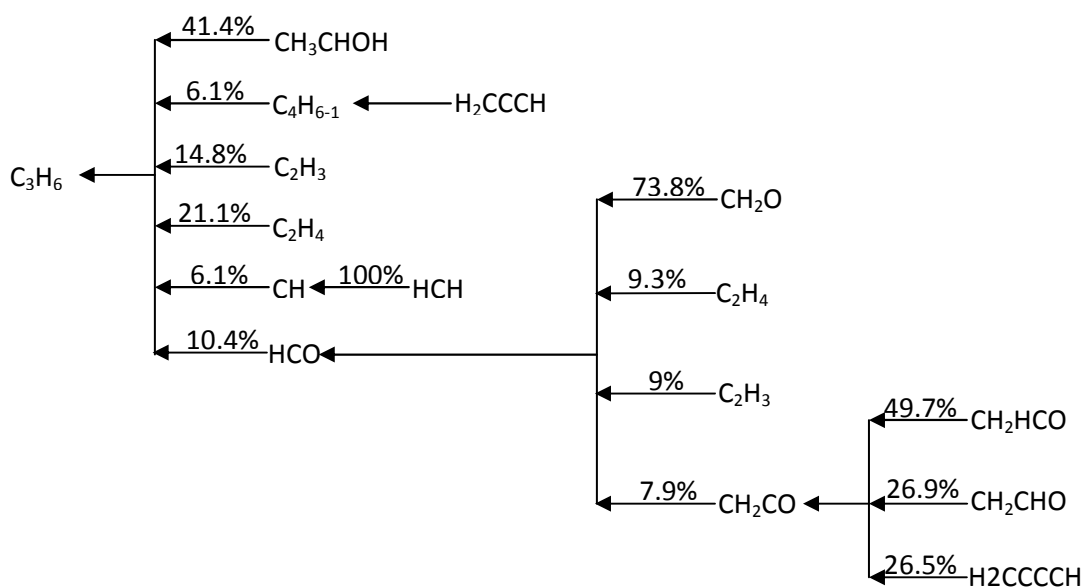
**Schéma 3.20:** Séquence des chemins réactionnels de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> dans le cas de 20% éthanol.

En ce qui concerne le Propylène, l'étude des chemins réactionnels prouve qu'il est formé depuis les réactions suivantes :



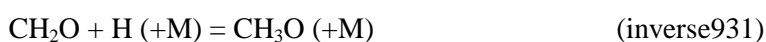
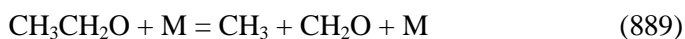
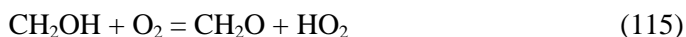
La réaction de CH<sub>3</sub>CHOH avec le radical méthyle (réaction 895) est la principale source de formation du propylène qui contribue avec 41.4%, la réaction du méthylène

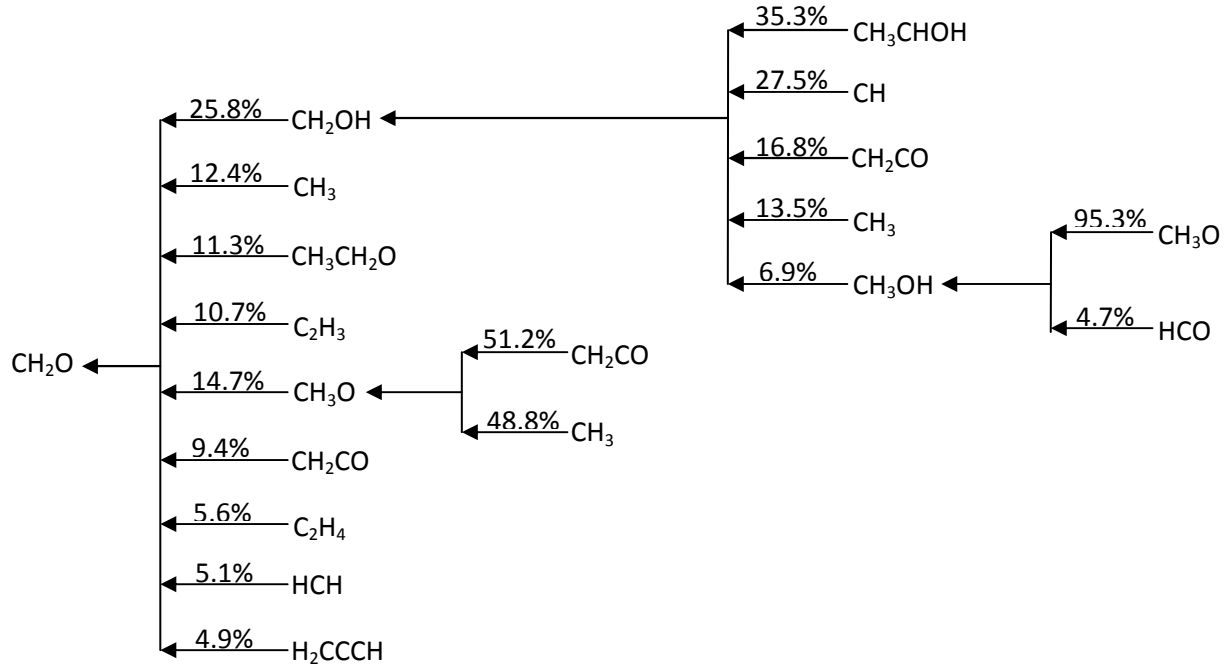
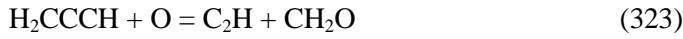
singulier avec l'éthylène (réaction 416) contribue avec 21.1%, la réaction du vinyle radical avec le radical méthyle (réaction 984) contribue avec 14.8%, tandis que la réaction de méthine avec le 1-butyne (réaction 542(inverse)) contribue avec 12%, enfin la réaction de l'ally radical avec le HCO (réaction 409) contribue avec 10.4%, le 1-butyne est formé entièrement de H<sub>2</sub>CCCH, la même chose pour le méthine qui provient entièrement de HCH, pour le HCO il est obtenu de 73.8% de formaldéhyde, 9.3% de l'éthylène, 9% de vinyle radicale, 7.9% de CH<sub>2</sub>CO, qui lui provient de 49.7% de CH<sub>2</sub>HCO, 26.9% de CH<sub>2</sub>CHO, 26.5% de H<sub>2</sub>CCCCH (voir schéma 3.21 pour plus de détails).



**Schéma 3.21:** Séquence des chemins réactionnels de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dans le cas de 20% éthanol.

En ce qui concerne le formaldéhyde, l'étude de sensibilité montre que cette espèce est obtenue à partir de la séquence suivante :





**Schéma 3.22:** Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_2\text{O}$  dans le cas de 20% éthanol.

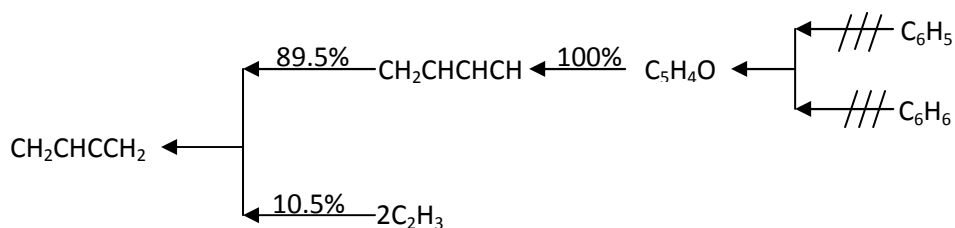
Le schéma 22 représente la formation de  $\text{CH}_2\text{O}$  à partir de :

- 25.8% de  $\text{CH}_2\text{OH}$  qui est formé de : 35.3% de  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ , 27.5% de  $\text{CH}$ , 16.8% de  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 13.5% de  $\text{CH}_3$ , 6.9% de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ce dernier est formé de : 95.3% de  $\text{CH}_3\text{O}$ , 4.7% de  $\text{HCO}$ .
- 12.4% de  $\text{CH}_3$ .
- 11.3% de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .
- 10.7% de  $\text{C}_2\text{H}_3$ .
- 14.7% de  $\text{CH}_3\text{O}$  qui est obtenu à partir de : 51.15% de  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 48.84% de  $\text{CH}_3$ .
- 9.4% de  $\text{CH}_2\text{CO}$ .
- 5.6% de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .
- 5.1% de  $\text{HCH}$ .
- 4.9% de  $\text{H}_2\text{CCCH}$ .

Enfin pour la dernière espèce le  $\text{CH}_2\text{CHCCH}_2$ , l'étude des chemins réactionnels montre qu'il est obtenu depuis la séquence suivante :



D'après l'étude de sensibilité, on voit que le  $\text{CH}_2\text{CHCCH}_2$  est formé à partir de deux réactions où l'attaque radicalaire de l'hydrogène atomique sur le  $\text{CH}_2\text{CHCHCH}$  (réaction 523), et à partir de la décomposition du vinyle radical (réaction 526) admet pour contribution respectives 89.5%, 10.5%. le  $\text{CH}_2\text{CHCHCH}$  a son tour provient du  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ , qui lui provient du  $\text{C}_6\text{H}_5$ , et le benzène (voir schéma 3.23).



**Schéma 3.23:** Séquence des chemins réactionnels de  $\text{CH}_2\text{CHCCH}_2$  dans le cas de 20% éthanol.

## **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Ce travail, qui s'insère dans une vision d'un système et de modes de transport plus performants et moins polluants, propose de quantifier le potentiel des alcools dans la réduction des émissions néfastes issues des moteurs automobiles et d'optimiser les quantités de ces alcools dans les carburants usuels.

Dans le cadre de ce mémoire, les travaux ont été focalisés sur deux tâches principales: la première concerne l'étude de l'action l'éthanol sur la quantité de méthane émise lors de la combustion du benzène, alors que la deuxième traite les mécanismes et les chemins réactionnels qui ont causé le changement de la fraction molaire de l'espèce étudiée.

Les résultats de cette étude numérique ont met en exergue les faits suivants:

- La consommation du carburant (benzène) ainsi que celle du comburant (oxygène) restent constantes quelque soit la quantité d'éthanol ajoutée, ce qui veut dire que l'alcool ajouté n'exerce aucune influence ni sur la consommation du benzène ni sur celle de l'oxygène.

- A l'exception de la flamme nette de benzène où la fraction molaire du  $\text{CH}_4$  augmente avec l'augmentation de la distance de la surface du brûleur pour atteindre un palier aux alentours de 1.3 cm, quelque soit la quantité d'éthanol ajoutée, l'allure de la courbe des fractions molaires du méthane en fonction de la distance du brûleur est la même. De l'autre côté, la fraction maximale du méthane augmente avec l'accroissement de la quantité de l'éthanol, pour passer de  $1.77 \times 10^{-3}$ , dans le cas de la flamme du benzène pur, à  $2.82 \times 10^{-3}$ , dans le cas du mélange dopé avec 20% d'éthanol, c'est-à-dire 1.6 fois plus important, ce qui prouve que l'adjonction de l'éthanol induit l'accroissement de la quantité du méthane.

- L'analyse des chemins réactionnels a confirmé le fait que, dans le cas de la flamme du benzène pur, le méthane est obtenu à partir du formaldéhyde (24.7%), du HCO (21.3%), du radical méthyle (20.1%), du radical vinyle (15.8%), du radical cyclopentadienyl (10.7%), du benzène (4.8%) et du de propène (2.6%), alors que dans le cas de la flamme dopé par l'alcool éthylique, en plus des espèces déjà citées d'autres composés contribuent à la formation du méthane : l'éthanol (21.9%), l'éthylène (10%) et le  $\text{CH}_3\text{HCO}$  (8.5%). Ces faits impliquent que l'ajout de l'éthanol entraîne la modification du chemins réactionnels de formation du méthane.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **Références**

- [1] R. Borghi., M. Destriau, “La Combustion et Les Flammes”, Editions Technip., 1995, 1-2
- [2] D. Drysdale., “An Introduction to fire Dynamics”, Ed. Willey, USA, 1998, 452.
- [3] R. Friedman., “principles of fire protection Chemistry and Physics”, NFPA, USA, 1998, 296.
- [4] M. Lackner, F. Winter et A. K. Agarwal, “Handbook of Combustion”, Volume I, Wiley & Sons, New York, 2010.
- [5] E. Perthuis, “la combustion industrielle”, Edition Technip, France, Paris, 1983, chapitre III.
- [6] V. Dias et J. Vandooren, “Flamme à base d’hydrocarbures”, Technique de l’ingénieur, France, 2008, AF 6210.
- [7] L. Gasnot, “structures de flammes plates laminaires et prémélangées Analyses par techniques de prélèvement”, Septième école de combustion, mont saint Odile, 2000.
- [8] R. Perrin, J-P. Scharff, “Chimie industriel” 2<sup>ème</sup> Edition, 1999 (2006) 19-27.
- [9] D. Veynante, “ Flamme de diffusion laminaire”, Technique de l’ingénieur, traité Génie énergétique, France, 2008, BE 8320.
- [10] B. Crunelle, “ étude de flammes basse pression de méthane et d’éthane par couplage faisceau moléculaire – spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multéphotonique, et par modélisation” Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [11] F. El-Mahallawy, S. El-Din Habik, “Fundamentals and Technology of combustion”, Elsevier, Amsterdam 2002, Chapitre 2.
- [12] J. Weissmann, J. Baudry, J. Pellet, « Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne », Ed, Technip, 197.
- [13] P. Eyzat, J-C. Guilbet “Les carburants alternatives”, Environnement et Technique, n°176, 1998.
- [14] Technique de L’ingénieur « Combustion dans les moteurs Diesel », 13, 17.
- [15] Roland Borghi, Michel Destriau, Gerard de Soete, « La combustion et les flammes », Edition 1995, pages : 18, 31, 32, 46, 47, 173, 350, 364, 365.
- [16] Technique de L’ingénieur « Dénitrification des gaz de combustion : NO<sub>x</sub> », pages 2, 3.
- [17] Philippe Dagaut, « Pollution et réduction des polluants en combustion », Edition 2004, Ecole de combustion.



- [18] Eric Trably, Thèse de doctorat « Etude et optimisation de la biodégradation d'hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Polychlorobiphényles au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées ».
- [19] Aurélie Dhenain. Thèse de doctorat « Enlèvement des HAP des boues noires d'aluminerie par flottation à l'aide de surfactants ».
- [20] F. Le Bouc, G. Monnot, « Expertise collective Diesel et santé », rapport CNRS, 1997.
- [21] Technique de l'ingénieur «Méthode de quantification les émissions dans l'air », pages 5, 13.
- [22] P. Picard, F. Roux et B. Salé, « Carburants et moteurs » Volumes 1 et 2, Ed, Technip, 1987.
- [23] V. Detilleux<sup>1</sup> and J. Vandooren, "Experimental Study and Kinetic Modeling of Benzene Oxidation in One-Dimensional Laminar Premixed Low-Pressure Flames", *Combust. Explos. Shock Waves*, 2009, 45, 392-403.
- [24] H. Richter and J.B. Howard, "Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 2038-2055.
- [25] N.M. Marinov, "A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation", *Int. J. Chem. Kinet.*, 1999, 31, 183-220.
- [26] J.F. Grcar, R.J. Kee, M.D. Smooke et J.A. Miller, 21<sup>th</sup> Symp. (Int) Comb., (1986) 1773
- [27] Kee R.J., Rupley F.M. Miller J.A, Chemkin II: "A FORTRAN Chemical Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics". Sandia Laboratories Report 1993 SAND 89-8009B.
- [28] Muller C., Michel V., Scacchi G., Come G.M, THERGAS:"a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase". *Journal de chimie-physique* 1995, 92, 1154-1178.